



**HAL**  
open science

# Cinétique d'oxydation d'un composite carbone/carbone et influence sur le comportement mécanique

Emmanuel Duvivier

► **To cite this version:**

Emmanuel Duvivier. Cinétique d'oxydation d'un composite carbone/carbone et influence sur le comportement mécanique. Physique [physics]. Université Bordeaux 1, 1997. Français. NNT: . tel-03610053

**HAL Id: tel-03610053**

**<https://hal.science/tel-03610053>**

Submitted on 16 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.



N° d'ordre : 1692

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Emmanuel DUVIVIER**

Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

---

Titre : CINETIQUE D'OXYDATION D'UN COMPOSITE CARBONE/CARBONE

ET

INFLUENCE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE

---

Soutenue : .....le 2 avril 1997

Après avis de : MM

P. VAST  
G. FANTOZZI

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM

H. GASPAROUX  
P. VAST  
G. FANTOZZI  
P. EHRBURGER  
R. NASLAIN  
C. ROBIN-BROSSE

Président  
Examineurs

-- 1997 --







N° d'ordre : 1692

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Emmanuel DUVIVIER**

Ingénieur ENSCPB

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

---

Titre : CINETIQUE D'OXYDATION D'UN COMPOSITE CARBONE/CARBONE

ET

INFLUENCE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE

---

Soutenue : .....le 2 avril 1997

Après avis de : MM

P. VAST  
G. FANTOZZI

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM

H. GASPAROUX  
P. VAST  
G.FANTOZZI  
P. EHRBURGER  
R. NASLAIN  
C. ROBIN-BROSSE

Président  
Examineurs







*Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (Unité Mixte de Recherche 47 CNRS - Société Européenne de Propulsion - Université de Bordeaux I).*

*Monsieur le Professeur R. NASLAIN, Directeur du Laboratoire des Composites Thermostructuraux m'a accueilli dans son équipe et a dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance.*

*Messieurs P. VAST, Professeur à l'Université des Sciences et des Technologies de Lille et G. FANTOZZI, Professeur à l'INSA de Lyon, m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciements.*

*Monsieur le Professeur H. GASPAROUX, du Centre de Recherche Paul-Pascal, Directeur de l'Ecole Nationale de Chimie et de Physique de Bordeaux a aimablement accepté de présider à mon jury de thèse. Je lui adresse mes sincères remerciements.*

*Monsieur P. EHRBURGER, Directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Chimie des Surfaces et des Interfaces a co-dirigé ce travail. Ses compétences scientifiques dans le domaine du carbone, son aide technique, ses conseils m'ont permis de mener à bien cette étude. Je tiens à l'assurer de ma sincère reconnaissance et de ma plus profonde estime.*

*Monsieur C. ROBIN-BROSSE, Ingénieur à la Société Européenne de Propulsion et détaché au LCTS a suivi mon travail avec attention tout au long de ces trois années de recherche. Je lui adresse l'expression de ma sincère gratitude.*

*Monsieur B. REIGNIER, Ingénieur à la Société Européenne de Propulsion a suivi le déroulement de ce travail. Je le remercie vivement pour son aide et ses conseils au cours de cette étude.*

*Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Messieurs Patrice DUMON, Bruno COUSSEMAKER et Nicolas DAVID, élèves de MASTER Sciences des Matériaux pour leur aide essentielle à la réalisation de ce travail.*

*J'insiste pour exprimer également ma profonde gratitude à Messieurs Jérôme PAILHES, Philippe CARRERE, Gauthier-Antoine LEBRUN et Eric INGHELS pour leurs précieux conseils tout au long de ce travail.*

*J'aimerais également remercier le Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés, dirigé par A. GUETTE pour m'avoir permis de réaliser des analyses XPS. Je remercierais plus particulièrement Christine LABRUGERE pour les multiples analyses effectuées et les discussions fructueuses que nous avons eues sur cette étude.*

*Je remercie chaleureusement tous les membres du LCTS et de l'ICSI pour la très bonne ambiance de travail et l'esprit de groupe, qui a permis de partager de très bons moments. Je remercie plus particulièrement "l'équipe" et ceux qui m'ont soutenu dans la dernière et difficile ligne droite.*

*Qu'il me soit permis de rendre hommage à Georges CHOLLON et à Franck LAMOUREUX pour leur générosité scientifique et pour m'avoir fait partager leur connaissance et leur savoir-faire dans le domaine de l'analyse thermogravimétrique.*

*Je remercie Muriel ALRIVIE, Gilles BONDIEU et Bruno HUMEZ, Techniciens au LCTS, pour leur constante disponibilité et leurs nombreux conseils techniques toujours associés à la bonne humeur.*

*A l'ensemble de ces remerciements, j'associe Mesdames Josette FORGET et Florence CROIZER et Mademoiselle Cécile DUPOUY pour leurs compétences et leur aide toujours chaleureuse.*

*Je remercie la société Européenne de Propulsion, le Ministère de la Recherche et de l'Espace qui m'ont permis de conduire cette étude, en me faisant bénéficier d'une Bourse de Recherche. Enfin, certains appareillages utilisés dans le cadre de cette étude, ont été acquis grâce à l'aide de la Plateforme Aquitaine Matériaux.*



**A ma famille,  
à mes amis,  
à tous ceux qui vont jusqu'au bout de leur "Légende Personnelle\*".**

---

\* "L'Alchimiste " de Paulo Coelho





## **SOMMAIRE GENERAL**



## INTRODUCTION GENERALE

1

## CHAPITRE I

4

### INTRODUCTION A L'OXYDATION ET A LA MECANIQUE DES MATERIAUX CARBONES

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1- OXYDATION NON CATALYSEE DU CARBONE.....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>1.1- Les principales réactions carbone-environnement oxydant .....</b>                                     | <b>4</b>  |
| <b>1.2- Mécanismes macroscopique et cinétique .....</b>   | <b>5</b>  |
| <i>1.2.1- Mécanisme macroscopique .....</i>   | <i>5</i>  |
| <i>1.2.2- Définition de la vitesse d'oxydation.....</i>   | <i>6</i>  |
| <i>1.2.3- Régimes cinétiques .....</i>  | <i>8</i>  |
| <i>1.2.4- Comparaison des réactivités selon la nature des gaz oxydants ....</i>                               | <i>8</i>  |
| <b>1.3- La réactivité des carbones .....</b>  | <b>9</b>  |
| <i>1.3.1- Influence de la surface spécifique .....</i>  | <i>9</i>  |
| <i>1.3.2- Influence de la structure et de la microtexture sur la réaction<br/>d'oxydation du carbone.....</i> | <i>10</i> |
| <i>1.3.3- Notion de sites actifs.....</i>   | <i>11</i> |
| <i>1.3.4- Complexes de surface et mécanisme réactionnel .....</i>   | <i>12</i> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2- L'OXYDATION CATALYSEE PAR LES ALCALINS .....</b>  | <b>18</b> |
| <b>2.1- Réaction catalysée avec l'oxygène .....</b>   | <b>19</b> |
| <b>2.2- Mécanismes de la gazéification sous CO2 et H2O .....</b>                              | <b>21</b> |
| <b>2.3- Faits expérimentaux .....</b>   | <b>28</b> |
| 2.3.1- <i>Activité des catalyseurs alcalins .....</i>   | 28        |
| 2.3.2- <i>Influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse d'oxydation.</i>              | 30        |
| 2.3.3- <i>Décomposition thermique des catalyseurs à base de potassium ..</i>                  | 31        |
| 2.3.4- <i>Perte de potassium .....</i>  | 33        |
| 2.3.5- <i>Inhibition de la réaction d'oxydation .....</i>                                     | 35        |
| a) <u>Inhibition par H2</u> .....   | 35        |
| b) <u>Inhibition par CO</u> .....   | 35        |
| c) <u>Inhibition par CO2</u> .....  | 36        |
| d) <u>Désactivation du catalyseur</u> .....   | 36        |
| 2.3.6- <i>Figures d'attaque .....</i>   | 37        |
| a) <u>"Channeling" profond</u> .....  | 37        |
| b) <u>"Channeling" monocouche</u> .....   | 37        |
| c) <u>"Pitting" et "edge récession"</u> .....   | 37        |
| 2.3.7- <i>Morphologie du catalyseur .....</i>   | 38        |
| <br>  |           |
| <b>3- INFLUENCE DE L' OXYDATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES<br/>DES COMPOSITES C/C.....</b> | <b>40</b> |
| <b>3.1- Présentation des composites C/C .....</b>   | <b>40</b> |
| 3.1.1- <i>Nature des constituants .....</i>   | 40        |
| 3.1.2- <i>Architecture du renfort .....</i>   | 41        |
| 3.1.3- <i>Comportement mécanique des composites C/C.....</i>                                  | 42        |



|  |    |
|--|----|
| a) Influence des traitements thermiques sur le mode de rupture                             | 42 |
| b) Influence des cycles thermiques sur l'endommagement initial du matériau.....            | 43 |
| 3.1.4- <i>Influence de l'architecture du renfort</i> .....                                 | 44 |
| a) Influence sur la rupture.....   | 44 |
| b) Influence sur le comportement mécanique.....  | 44 |
| <b>3.2- L'oxydation des composites C/C</b> .....   | 45 |
| <b>3.3- Influence de l'oxydation sur le comportement mécanique de composites C/C</b> ..... | 47 |

## CHAPITRE II

49

### PRESENTATION DES MATERIAUX ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

|  |    |
|--|----|
| <b>1- INTRODUCTION</b> .....                                     | 49 |
| <b>2- PRESENTATION GENERALE DES MATERIAUX</b> .....              | 49 |
| <b>3- PRESENTATION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b> .....       | 50 |
| <b>3.1- Techniques de caractérisation physico-chimique</b> ..... | 51 |
| 3.1.1- <i>Analyse thermogravimétrique</i> .....                  | 51 |
| a) <u>Description</u> .....                                      | 51 |
| b) <u>Conditions expérimentales</u> .....                        | 53 |
| c) <u>Traitement des données et notations</u> .....              | 54 |

|  |    |
|--|----|
| 3.1.2- <i>Analyses élémentaires</i> .....                        | 55 |
| a) <u>Analyse élémentaire pour l'ensemble des éléments</u> ..... | 55 |
| b) <u>Analyse du potassium par émission atomique</u> .....       | 55 |
| 3.1.3- <i>Analyse structurale</i> .....                          | 58 |
| 3.1.4- <i>Analyses des surfaces</i> .....                        | 58 |
| a) <u>surface spécifique</u> .....                               | 58 |
| b) <u>Surfaces actives</u> .....                                 | 59 |
| c) <u>Analyses XPS</u> .....                                     | 61 |
| 3.1.5- <i>Examens morphologiques</i> .....                       | 65 |
| a) <u>Microscopie optique</u> .....                              | 65 |
| b) <u>Microscopie électronique</u> .....                         | 65 |
| <b>3.2- Caractérisation mécanique</b> .....                      | 65 |
| 3.2.1- <i>Compression en Z</i> .....                             | 66 |
| 3.2.2- <i>Cisaillement interlaminaire</i> .....                  | 66 |
| 3.2.3- <i>Traction (compression) en X</i> .....                  | 67 |
| <b>4- CARACTERISATION INITIALES DES MATERIAUX</b> .....          | 68 |
| <b>4.1- Préparation des échantillons</b> .....                   | 68 |
| <b>4.2 - Caractérisation physico-chimique</b> .....              | 69 |
| 4.2.1- <i>Analyses élémentaires</i> .....                        | 69 |
| 4.2.2- <i>Analyse structurale</i> .....                          | 70 |
| 4.2.3- <i>Examen morphologique</i> .....                         | 71 |
| a) <u>Description de l'architecture</u> .....                    | 71 |
| b) <u>Endommagement initial du matériaux</u> .....               | 74 |
| <b>5- CONCLUSION</b> .....                                       | 74 |

## CHAPITRE III

75

### INFLUENCE DU CARBONATE DE POTASSIUM ET DE L'HUMIDITÉ SUR L'OXYDATION D'UN COMPOSITE C/C

|  |    |
|--|----|
| <b>1- INTRODUCTION</b> .....   | 75 |
| <b>2- RESULTATS</b> .....  | 75 |
| <b>2.1- Analyse thermogravimétrique</b> .....  | 75 |
| 2.1.1- <i>Matériau non catalysé</i> .....  | 76 |
| a) <u>Influence du taux d'oxydation sur la vitesse d'oxydation</u> .....                           | 76 |
| b) <u>Influence de la température</u> .....  | 76 |
| c) <u>Influence du THT</u> .....   | 77 |
| 2.1.2- <i>Matériau catalysé sous air sec</i> .....   | 78 |
| a) <u>Evolution de la vitesse d'oxydation en fonction du taux</u> .....                            | 79 |
| a1- Etude à 550 °C pour des quantités différentes de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....          | 79 |
| a2- Influence de la température.....   | 82 |
| b) <u>Etude du phénomène d'activation-désactivation</u> .....                                      | 83 |
| b1- Evolution du taux de catalyseur au cours de l'oxydation .....                                  | 84 |
| b2- Evolution de la température au sein de l'échantillon .....                                     | 85 |
| b3- Influence de la pression partielle d'oxygène.....  | 85 |
| c) <u>Influence du prétraitement</u> .....   | 87 |
| c1- Prétraitement thermique du catalyseur.....   | 87 |
| c2- Influence du traitement pré-imprégnatif.....   | 88 |
| c3- Influence du traitement thermique du composite .....   | 89 |
| d) <u>Influence de la nature du catalyseur</u> .....   | 90 |
| 2.1.3- <i>Evolution de la vitesse d'oxydation catalysée sous air humide</i> .....                  | 91 |
| a) <u>Influence du taux d'humidité</u> .....   | 92 |
| a1- Influence de l'humidité sur le matériau MHT .....  | 92 |
| a2- Influence du taux d'hydratation du catalyseur.....   | 92 |
| a3- Influence de l'humidité sur le matériau MHT .....  | 93 |
| b) <u>Influence de la température</u> .....  | 94 |
| c) <u>Influence des variations de composition gazeuse (P(O<sub>2</sub>), P(H<sub>2</sub>O))</u> .. | 95 |



|   |     |
|---|-----|
| 2.1.4- Evolution de la vitesse d'oxydation catalysée des constituants du composite .....                                    | 97  |
| a) <u>Pyrocarbone</u> .....   | 98  |
| b) <u>Fibres</u> .....  | 99  |
| b1- Présentation des fibres étudiées .....  | 99  |
| b2- Influence du taux de potassium.....   | 100 |
| b3- Influence de la température.....  | 100 |
| b4- Influence de l'humidité .....   | 101 |
| b5- Influence de la texture.....  | 102 |
| <br>  |     |
| <b>2.2- Analyses morphologiques</b> .....   | 103 |
| <br>  |     |
| 2.2.1- Oxydation non catalysée.....   | 104 |
| 2.2.2- Oxydation catalysée par le carbonate de potassium .....  | 108 |
| 2.2.3- Oxydation de MHTc(0,7 g/l) par l'acétate de calcium .....  | 111 |
| 2.2.5- Mesures quantitatives suivant les conditions d'oxydation .....   | 112 |
| <br>  |     |
| <b>2.3 - Analyses de surface</b> .....  | 113 |
| <br>  |     |
| 2.3.1- <u>BET</u> .....   | 113 |
| a) <u>Matériaux de référence</u> .....  | 113 |
| b) <u>Influence du THT</u> .....  | 113 |
| c) <u>Influence du catalyseur sous air sec</u> .....  | 114 |
| d) <u>Influence de l'humidité</u> .....   | 114 |
| <br>  |     |
| 2.3.2- <u>Surface active</u> .....  | 114 |
| <br>  |     |
| 2.3.3- <u>XPS</u> .....   | 115 |
| a) <u>Composite C/C de référence (brut ou oxydé)</u> .....  | 116 |
| b) <u>Composite C/C imprégné à partir d'une solution KOH ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></u> .....                           | 118 |
| c) <u>Composites C/C imprégnés par un catalyseur et oxydés sous air</u> .....   | 120 |
| d) <u>Analyses semiquantitatives de la surface chimique des constituants du composite avant et après imprégnation</u> ..... | 123 |



|  |            |
|--|------------|
| <b>3- DISCUSSION / INTERPRETATION .....</b>                                  | <b>125</b> |
| <b>3.1- Oxydation du matériau de référence MHT .....</b>                     | <b>125</b> |
| 3.1.1 <i>Courbe de vitesse en fonction de l'oxydation.....</i>               | 125        |
| 3.1.2- <i>Evolutions morphologiques .....</i>                                | 127        |
| 3.1.3- <i>Analyses XPS .....</i>   | 131        |
| 3.1.4- <i>Influence du traitement thermique sur l'oxydation des C/C.....</i> | 132        |
| <b>3.2- Oxydation catalysée.....</b>   | <b>133</b> |
| 3.2.1- <i>Oxydation catalysée sous air sec .....</i>                         | 133        |
| a) <u>Influence du taux de potassium.....</u>                                | 133        |
| b) <u>Influence de la température .....</u>                                  | 135        |
| c) <u>Evolution de la vitesse au cours de l'oxydation .....</u>              | 136        |
| d) <u>Influence du prétraitement du catalyseur.....</u>                      | 137        |
| d1- <i>Influence du prétraitement thermique.....</i>                         | 137        |
| d2- <i>Influence du taux d'hydratation.....</i>                              | 140        |
| d3- <i>Influence du traitement pré-imprégnatif.....</i>                      | 141        |
| e) <u>Le phénomène de désactivation catalytique.....</u>                     | 143        |
| 3.2.2- <i>Influence de l'humidité .....</i>                                  | 150        |
| <b>4- CONCLUSIONS / MODÉLISATION.....</b>                                    | <b>153</b> |

## CHAPITRE IV

158

### INFLUENCE DE L'OXYDATION SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE D'UN C/C

|   |     |
|---|-----|
| <b>1- INTRODUCTION</b> .....  | 158 |
| <b>2- APPROCHES EXPERIMENTALES</b> .....  | 158 |
| <b>3- RESULTATS</b> .....   | 160 |
| <b>3.1- Analyses thermogravimétriques</b> .....   | 160 |
| 3.1.1- <i>Influence de la géométrie des éprouvettes sur la vitesse d'oxydation.</i>                           | 160 |
| 3.1.2- <i>Evolution des vitesses d'oxydation pour les matériaux non catalysés</i> .....                       | 161 |
| 3.1.3- <i>Evolution de la vitesse d'oxydation des éprouvettes en présence de carbonate de potassium</i> ..... | 162 |
| 3.1.4- <i>Classement général</i> .....  | 162 |
| <b>3.2- Caractérisation mécanique</b> .....   | 163 |
| 3.2.1- <i>Remarques préliminaires</i> .....   | 163 |
| 3.2.2- <i>Evolution des propriétés en compression en Z</i> .....  | 163 |
| 3.2.3- <i>Evolution des propriétés en cisaillement interlaminaire</i> .....                                   | 165 |
| 3.2.4- <i>Evolution des propriétés en traction</i> .....  | 167 |
| a) <u>Matériau de référence</u> .....   | 167 |
| b) <u>Matériau oxydé</u> .....  | 168 |
| <b>3.3- Résultats morphologiques</b> .....  | 170 |
| 3.3.1- <i>Evolution de la densité et de la porosité</i> .....   | 170 |
| 3.3.2- <i>Observations microscopiques</i> .....   | 171 |
| a) <u>Matériaux non oxydés</u> .....  | 172 |
| b) <u>Matériaux oxydés</u> .....  | 173 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>4- DISCUSSION/INTERPRETATION</b> .....                                  | 175 |
| <b>4.1- Dispersion des mesures</b> .....                                   | 176 |
| 4.1.1- <i>Mesure de la vitesse d'oxydation</i> .....                       | 176 |
| 4.1.2- <i>Mesure des caractéristiques mécaniques</i> .....                 | 177 |
| <b>4.2- Comportement mécanique</b> .....                                   | 178 |
| 4.2.1- <i>Sollicitation en compression suivant Z</i> .....                 | 178 |
| 4.2.2- <i>Sollicitation en cisaillement interlaminaire suivant X</i> ..... | 179 |
| 4.2.3- <i>Comportement en traction (compression) suivant X</i> .....       | 180 |
| a) <u>Matériau de référence</u> .....                                      | 180 |
| b) <u>Matériau oxydé</u> .....   | 181 |
| <b>4.3- Comportement mécanique et conditions d'oxydation</b> .....         | 183 |
| <b>4.4- Influence de l'humidité</b> .....                                  | 186 |
| <b>4.5- Influence du THT</b> .....   | 187 |
| <b>4.6- Influence de la densité</b> .....                                  | 188 |
| <b>5 CONCLUSION</b> .....  | 190 |

|                            |
|----------------------------|
| <b>CONCLUSION GENERALE</b> |
|----------------------------|

193

|                      |
|----------------------|
| <b>BIBLIOGRAPHIE</b> |
|----------------------|

198

|                |
|----------------|
| <b>ANNEXES</b> |
|----------------|





# **INTRODUCTION GENERALE**



La recherche de matériaux adaptés aux besoins des secteurs aéronautique et spatial a conduit à la conception et au développement des **matériaux composites**. Leur essor répond à la prise en compte des problèmes technologiques spécifiques tels que l'amélioration des performances mécaniques (i.e. résistance à rupture en chargement statique ou dynamique, rigidité, ténacité), l'augmentation des charges utiles via l'allègement des structures. Le principe de ces matériaux est d'associer différents constituants, en général des fibres et une matrice pour donner à l'ensemble des propriétés originales, que n'ont pas les constituants pris isolément. Ils sont appelés **composites thermosturcturaux** lorsqu'ils conservent leurs propriétés à haute température et sous des environnements agressifs. Les plus performants de ces matériaux, en terme de stabilité thermique, sont les **composites à matrice céramique ou CMCs**. Les matrices céramiques sont réfractaires. Elles possèdent une dureté et une rigidité élevée ainsi qu'une faible masse volumique. Cependant, elles sont fragiles. Associées à des fibres céramiques, elles forment des matériaux composites de type renfort fragile/matrice fragile.

Les premiers CMCs, ayant bénéficié d'un développement industriel sont les composites carbone/carbone (matrice en carbone/fibre en carbone) du fait de leurs excellentes propriétés thermomécaniques en atmosphère neutre ou réductrice, et de leur légèreté. A l'origine, les composites carbone-carbone (C/C) ont été développés pour les tuyères de propulseurs et les boucliers thermiques des corps de rentrées. Leur utilisation s'est ensuite étendue au domaine des freins (avions, compétition automobile...) du fait de leur coefficient de friction élevée, de leur faible densité et de leurs propriétés thermiques, et aux prothèses médicales du fait de leur biocompatibilité.

Cependant, l'emploi des composites C/C est souvent limité par leur faible résistance à l'oxydation (les carbones à liaison  $sp^2$  s'oxydent à l'air à partir de 450 °C). L'oxydation des C/C dépend de l'environnement rencontré et donc de nombreux paramètres tels la température, les pressions partielles d'oxygène et de vapeur d'eau et la présence d'impuretés pouvant jouer le rôle de catalyseur d'oxydation. L'oxydation des composites C/C s'accompagne généralement d'un développement de la porosité ouverte du matériau, et d'une décohésion fibre/matrice. La corrosion sèche par oxydation peut entraîner des modifications de la morphologie et donc des propriétés de surface du matériau et affecter le cœur du composite. Elle se traduit le plus souvent par une altération importante du comportement mécanique. Les composites C/C étant des produits à forte valeur ajoutée, il est important, d'une part, d'optimiser leur utilisation par rapport à l'évolution de leur comportement mécanique au cours de leur vie et, d'autre part, d'augmenter leur durée de vie. Pour pouvoir atteindre ces objectifs à long terme, il est nécessaire de bien comprendre l'évolution des propriétés mécaniques avec l'oxydation pour pouvoir ensuite les améliorer.

L'objectif de cette étude était la compréhension des mécanismes physico-chimiques de dégradation des composites C/C soumis à des environnements oxydants (e.g. l'air humide en présence d'impuretés catalytiques et à des températures représentatives des conditions d'emplois) et l'influence de ces processus de dégradation sur le comportement mécanique. Afin de mener à bien cette étude, il a été nécessaire de reproduire le plus fidèlement possible le milieu réactionnel rencontré par le matériau soumis aux différentes variations des conditions atmosphériques. Les variations de température et d'humidité ont été reproduites à l'aide d'un four de traitement thermique



spécialement conçu et réalisé pour les besoins de l'étude. L'influence des impuretés catalytiques a été analysée en déposant sur le composite C/C un catalyseur alcalin, le carbonate de potassium. En effet, celui-ci est l'une des impuretés catalytiques les plus fréquemment rencontrées et l'une des plus efficaces dans l'oxydation des carbones.

Le mémoire est composé de quatre chapitres principaux.

Le **premier chapitre** est une introduction à l'oxydation des matériaux carbonés et à leur comportement mécanique qui s'appuie sur les nombreux travaux antérieurs.

Le **deuxième chapitre** présente les principaux matériaux et techniques expérimentales utilisés durant cette étude.

Le **troisième chapitre**, concerne l'étude cinétique et la caractérisation physico-chimique de l'oxydation du composite C/C en fonction des conditions d'oxydation rencontrées. Il insiste particulièrement sur l'action du carbonate de potassium et de l'humidité sur l'oxydation du composite C/C.

Enfin, le **quatrième chapitre** est consacré à l'influence de l'oxydation sur le comportement mécanique du composite. Il s'attache à quantifier les pertes de propriétés mécaniques et à les corrélérer aux conditions d'oxydation.



# **CHAPITRE I**

## **INTRODUCTION**

**A L'OXYDATION ET A LA MECANIQUE**

**DES MATERIAUX CARBONES**





Ce chapitre est une introduction à l'oxydation des matériaux carbonés et à leur comportement mécanique qui s'appuie sur les nombreux travaux antérieurs. Il s'articule en trois parties. Les deux premières parties traitent respectivement de l'oxydation non catalysée des carbones et de leur oxydation catalysée par les alcalins. La dernière partie présente les matériaux composites ainsi que leur comportement mécanique en fonction de leur oxydation.

## **1- OXYDATION NON CATALYSEE DU CARBONE**

### **1.1- Les principales réactions carbone-environnement oxydant**

Les matériaux carbonés lorsqu'ils sont soumis à une atmosphère oxydante, sont susceptibles selon les conditions de température et de pression, d'être gazéifiés selon les réactions-bilan suivantes:



$C_F$  est un atome de carbone de surface qui subit la gazéification.

Les réactions C-O<sub>2</sub> (1) et (2) sont favorisées thermodynamiquement jusqu'à 4000 °C et le rapport des espèces produites CO/CO<sub>2</sub> augmente avec une élévation de la température réactionnelle ou une diminution de la pression d'oxygène [1,2].

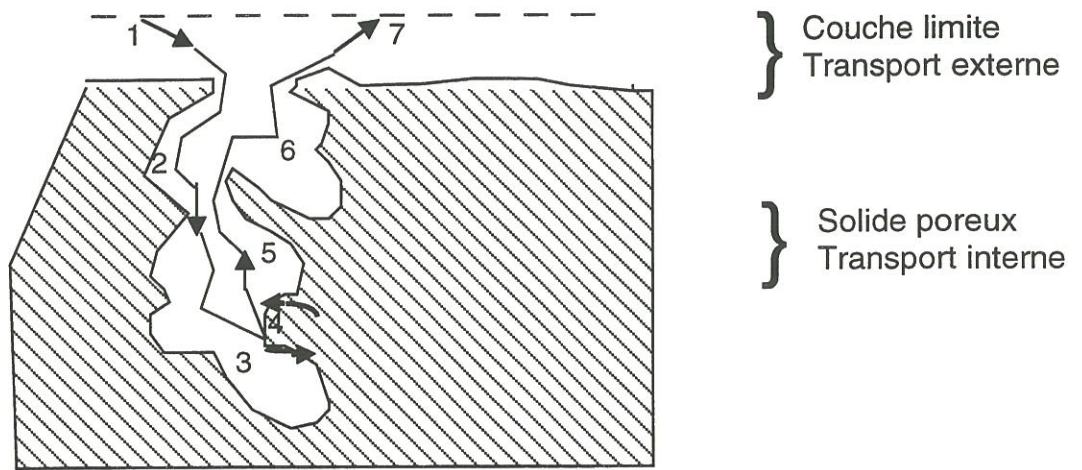


Fig.I.1 Etapes d'une réaction hétérogène (1,7: transport externe; 2,6: transport interne; 3,5: adsorption /désorption; 4: réaction)

## **1.2- Mécanismes macroscopique et cinétique**

### ***1.2.1- Mécanisme macroscopique***

La gazéification des carbones repose sur une réaction hétérogène solide-gaz conditionnée par les étapes suivantes (Fig.I.1)

- transfert externe des réactifs gazeux par diffusion à travers la couche limite entourant le solide,
- transfert interne des réactifs gazeux au sein du solide poreux,
- adsorption des réactifs à la surface,
- la réaction chimique en phase adsorbée proprement dite, conduisant à la formation des produits,
- désorption des produits qui franchissent alors dans l'ordre inverse, les mêmes étapes que précédemment à savoir la désorption, la diffusion à travers le solide puis à travers la couche limite.

L'étape la plus lente imposera la vitesse de réaction. Cette vitesse, pour un carbone donné, est fonction de nombreux paramètres réactionnels tels que

- la température
- la pression partielle des espèces oxydantes
- la présence d'impuretés

### 1.2.2- Définition de la vitesse d'oxydation

La vitesse de gazéification peut s'exprimer en première approximation par la relation suivante:

$$R_c = \frac{d[C]}{dt} = kP_{O_2}^n \quad (5)$$

avec  $R_c$  vitesse d'oxydation exprimée en mole de carbone qui se gazéifie par seconde  
 $P_{O_2}$  la pression partielle en oxygène, exprimée en Pa  
 $n$  ordre partiel de la réaction vis à vis de l'oxygène

La constante cinétique  $k$  s'exprime pour une réaction homogène du premier ordre selon la relation d'Arrhénius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

Pour les réactions hétérogènes solide-gaz, on utilise la relation empirique :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

où  $E_a$  correspond à l'énergie d'activation apparente de la réaction,  $A$  représente le facteur préexponentiel,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température exprimée en Kelvin.

La pression partielle de l'oxygène dans l'air est de 20 kPa.

Il semble, suivant les valeurs de Bonnetain et al. [3] que l'ordre cinétique, entre 500 °C et 650 °C soit voisin de 0,5 quel que soit le domaine de pression considéré.

Cheng et al. [4] trouvent à 575 °C un ordre de 0,85 et à 475 °C de 0,7 alors que



Smith et al. [5] rapportent une valeur de 0,6. L'ensemble des résultats indique une valeur fractionnelle de l'ordre de la réaction comprise entre 0 et 1. Pour un ordre nul, la réaction est contrôlée par la désorption. Pour un ordre 1, elle est contrôlée soit par l'adsorption, soit par la diffusion, soit par la réaction de surface avec un faible taux de recouvrement d'oxygène. Un ordre 1/2 correspond à une adsorption dissociative. Les différences sont expliquées par l'utilisation de carbones d'origines différentes et de conditions d'oxydation différentes.

Expérimentalement, l'oxydation du carbone est souvent traduite à l'aide d'une vitesse globale d'oxydation :

$$V = \frac{1}{B} \left( \frac{dm}{dt} \right) \quad (8)$$

- m masse de carbone à l'instant t  
- B peut représenter soit une masse ( $m_0$  (masse initiale), m), soit une surface ( surface spécifique ou active)

L'énergie apparente d'activation est déduite du diagramme d'Arrhénius, exprimant le logarithme de la vitesse en fonction de l'inverse de la température considérée, exprimée en Kelvin. Le facteur préexponentiel est obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine. Il est à relier à la densité de sites réactionnels.

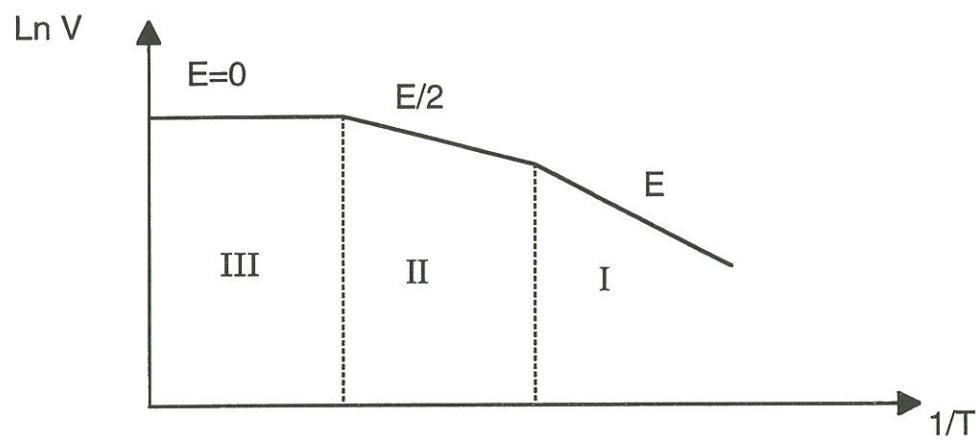


Fig.I.2 Diagramme d'Arrhenius pour l'oxydation du carbone [6]

### **1.2.3- Régimes cinétiques**

La contribution de Walker et al. [6] a permis de déterminer à l'aide du diagramme d'Arrhénius, l'existence de 3 zones en fonction de la température où prédomine un régime de réaction particulier (Fig.I.2):

- zone I à basse température: existence d'un régime chimique. La pente correspond à l'énergie apparente d'activation  $E_a$ ,
- zone II: régime diffusionnel au sein des pores. La pente est égale  $\frac{E_a}{2}$ . Les limites de ce domaine peuvent varier selon la microtexture et la porosité du matériau,
- zone III: régime diffusionnel externe à travers la couche limite stagnante située entre la surface externe du matériau et le courant gazeux. La vitesse de réaction ne dépend plus de la température mais de la vitesse d'écoulement des gaz réactifs.

### **1.2.4- Comparaison des réactivités selon la nature des gaz oxydants**

Afin de mieux percevoir la différence de réactivité du graphite selon la nature des gaz, les vitesses des différentes réactions précédentes ont été ramenées à la même température 1000°C et sous une pression de 1 atm [3].

|                   |        |  |
|-------------------|--------|--|
| O <sub>2</sub> :  | 56 104 | mgC.m <sup>-2</sup> (BET)h <sup>-1</sup> |
| H <sub>2</sub> O  | 100    | " "                                      |
| CO <sub>2</sub> : | 21     | " "                                      |

L'unité choisie par les auteurs traduit la consommation de carbone en mg par heure et par unité de surface BET qui représente la surface totale du matériau.



La réaction du graphite avec l'oxygène est donc environ 10 000 fois plus rapide que celle du carbone avec CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O. Sous air, le carbone commence à s'oxyder vers 400 °C alors qu'il faut se placer à 700°C sous H<sub>2</sub>O ou sous CO<sub>2</sub> pur pour constater une oxydation notable du matériau. Les résultats des études cinétiques montrent une énergie d'activation faible pour la réaction C-O<sub>2</sub> alors que les réactions C-CO<sub>2</sub> et C-H<sub>2</sub>O ont des énergies d'activation plus fortes (242 kJ/mol contre 355 kJ/mol) [6].

### **1.3- La réactivité des carbones**

Dans des conditions d'oxydation données, la réactivité d'un carbone dépend des paramètres suivants :

- surface spécifique
- la microtexture du matériau
- sa structure
- la présence de complexes de surfaces
- la présence d'impuretés catalytiques

#### ***1.3.1- Influence de la surface spécifique***

La réactivité du carbone est liée à la surface totale accessible au gaz oxydant. Cette dernière est évaluée par la méthode BET [8] basée sur l'adsorption d'un gaz (azote, krypton,...) [Cf. annexe 2]. Cette surface est appelée surface spécifique et s'exprime en m<sup>2</sup>/g. On la note S<sub>BET</sub>.



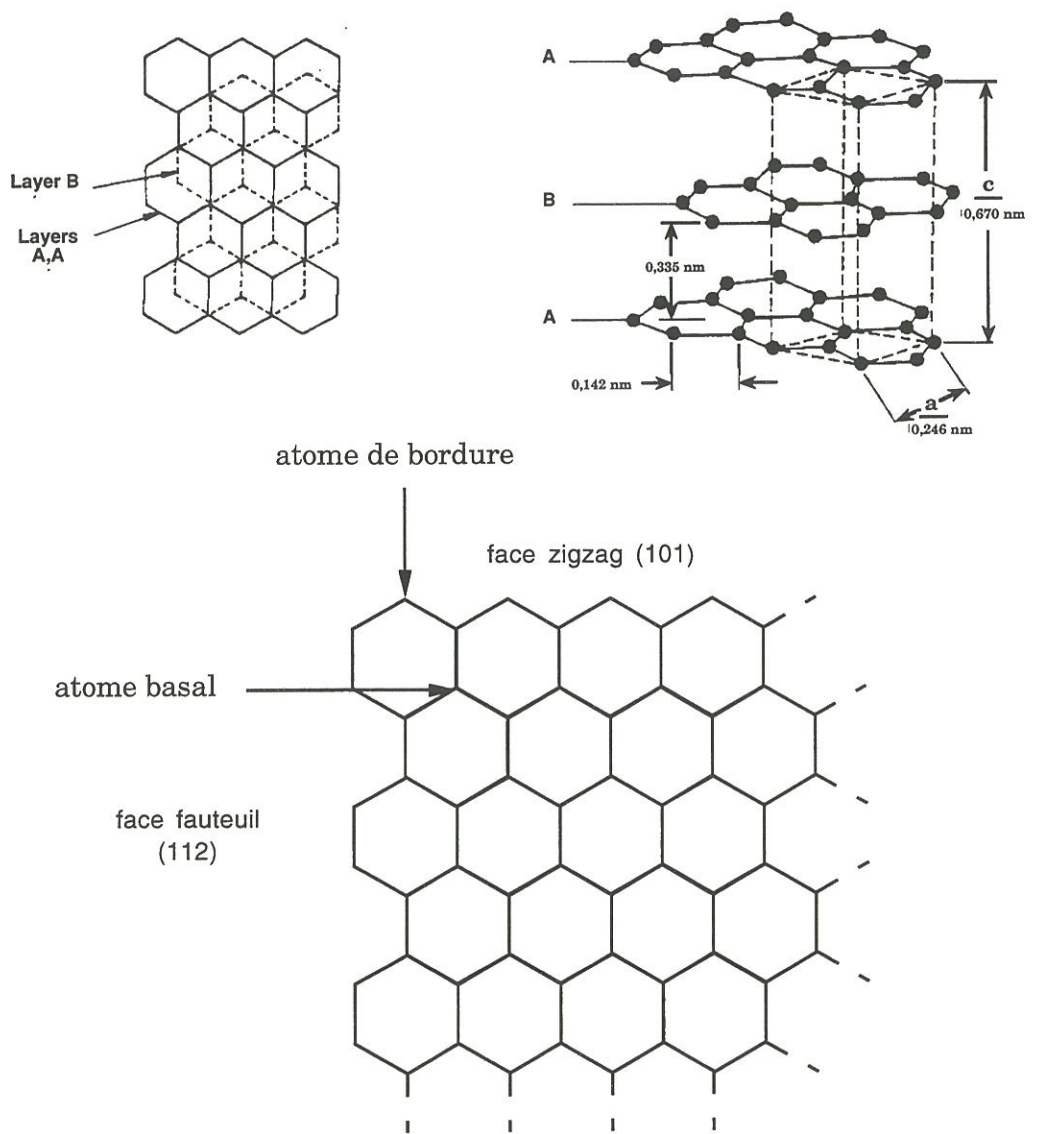


Fig.I.3 Structure cristalline du graphite

### ***1.3.2- Influence de la structure et de la microtexture sur la réaction d'oxydation du carbone***

L'accessibilité du gaz oxydant en surface n'est pas le seul facteur à prendre en considération lorsqu'on considère la réactivité intrinsèque d'un carbone. Cette dernière dépend en effet largement de l'orientation cristalline, c'est-à-dire de la microtexture du matériau.

Deux types d'atomes sont présents dans la structure du graphite (Fig.I.3):

- les atomes normalement engagés dans les plans graphitiques (atomes basaux)
- les atomes des bords de plan carbonés ou ceux qui sont présents au niveau des défauts (lacunes, dislocations, marches).

Hennig [9], Laine et al. [10] ont montré que la vitesse de réaction des atomes de bordure est beaucoup plus élevée que celle des atomes basaux. Cette forte réactivité s'explique par le fait que chaque atome de bord possède un électron non apparié susceptible d'engager une liaison avec l'oxygène. Dans le plan de base, au contraire, le carbone engage tous ses électrons dans des liaisons chimiques avec les atomes voisins. Un autre facteur peut expliquer cette forte réactivité des bords de plan: les impuretés catalytiques diffusent vers les bords de plan lors du traitement thermique et vont donc augmenter la réactivité de ces derniers. Selon leur mode de liaison au réseau, les atomes de carbone seront donc plus ou moins réactifs.

A l'échelle atomique, la vitesse d'oxydation est donc dépendante de la structure du matériau carboné. A une échelle plus importante, elle est fonction de la microtexture, c'est à dire de l'orientation préférentielle des "cristallites". Cette dernière est le plus souvent déterminée par microscopie optique en



lumière polarisée qui permet de distinguer ainsi les microtextures lamellaires des microtextures isotropes.

### ***1.3.3- Notion de sites actifs***

De nombreux auteurs (Bansal et al. [11] ou encore Magne et Duval [12]) ont essayé de différencier la réactivité intrinsèque des atomes de carbone. Ils ont introduit alors la notion de **sites actifs**. Ainsi par des études de chimisorption d'oxygène sur des noirs de graphite, Bansal et al. dénombrent cinq types de sites actifs alors que Magne et Duval montrent l'existence de quatre types de sites actifs par des études de thermodésorption sur des graphites préalablement oxydés.

Thomas et al. [13] montrent - par des observations au MET des figures de corrosion sur des surfaces de clivage du graphite- qu'il existe deux orientations cristallographiques préférentielles pour l'oxydation: - les faces (101) "zigzag" et les faces (112) dites "fauteuil" (Fig.I.3). Ils observent que, pour des températures inférieures à 1000°C, l'attaque est préférentiellement sur les faces "zigzag" puisque cette orientation a disparu.

L'ensemble des sites actifs est assimilé à la **surface active** du carbone (ou ASA (active surface area)) [10]. Cette surface peut être mesurée par adsorption d'oxygène ( $P_{O_2} = 66,5 \text{ Pa}$  et  $T = 300^\circ\text{C}$ ) sur un carbone préalablement dégazé à 950°C sous vide. Lors de l'adsorption d'oxygène il y a formation de complexes C/O et la détermination du nombre de ces complexes (par mesure de la prise de masse ou du volume de CO et CO<sub>2</sub> désorbés lors du dégazage) permet de connaître la surface active du carbone en prenant pour hypothèse qu'un atome de carbone occupe 0,083 nm<sup>2</sup> et que l'oxygène ne se lie qu'à un atome de carbone sur les surfaces prismatiques (surfaces formées par les faces "zigzag"

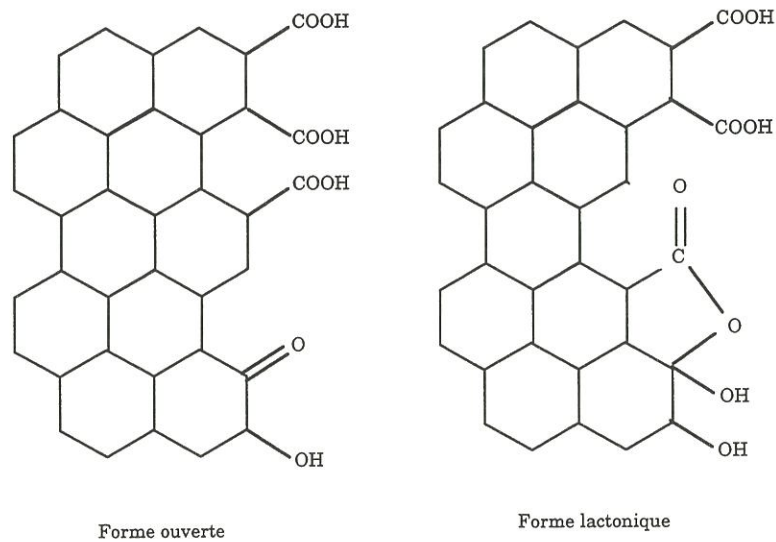


Fig.I.4 Représentation schématique de bords de plan graphitique oxydés [18]

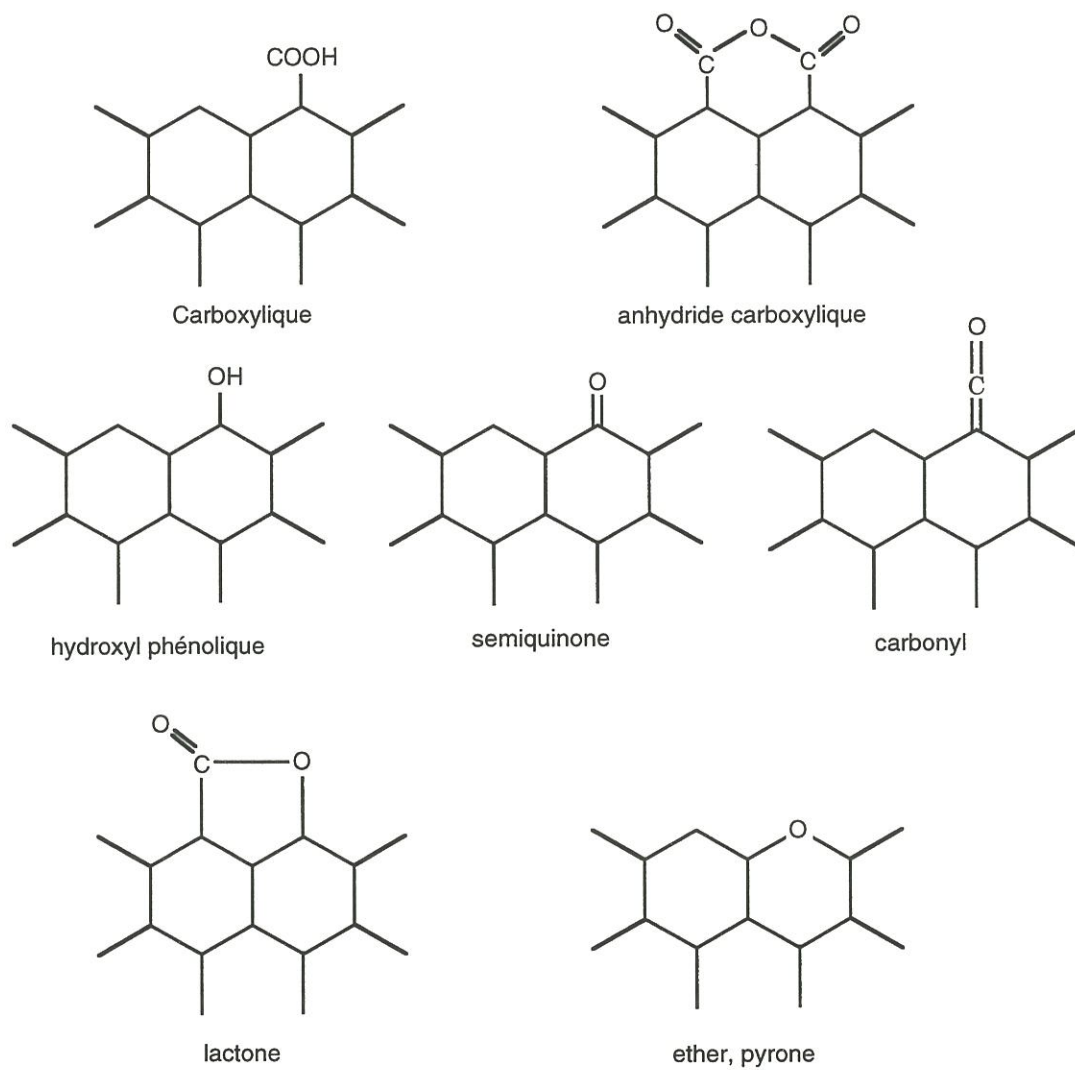


Fig.I.5 Complexes de surfaces présents lors de l'oxydation des carbones sous air



et les faces "fauteuil"). Le nombre de sites actifs permet d'expliquer les différences de réactivité entre les différents matériaux carbonés [14,15]. Compte tenu de ces hypothèses, des objections peuvent être apportées à cette notion de surface active. En effet, l'oxygène peut être lié sous forme de groupe époxyde. Un oxygène correspond alors à deux atomes de carbone et l'hypothèse n'est plus vérifiée. D'autre part, certains complexes oxygénés formés à basse température sont stables et ne sont donc pas forcément réactifs lors de la gazéification [16]. Différents dispositifs ont donc été mis en place pour mesurer la **surface réactive** (RSA: reactive surface area) à haute température et en particulier les méthodes par échange de gaz et par refroidissement développées par McEnaney [16,17]. Cette surface permet de quantifier le nombre de sites réactionnels à la température d'oxydation considérée.

#### ***1.3.4 Complexes de surface et mécanisme réactionnel***

Il est généralement accepté que la gazéification du carbone par l'oxygène résulte de la chimisorption dissociative de l'oxygène sur des sites libres, suivie de la formation de **complexes de surface**, puis du dégagement de CO<sub>2</sub> et CO avec libération de nouveaux sites actifs. Le nombre et la nature de ces complexes de surface sont des paramètres essentiels qui affectent la réactivité du carbone.

Ainsi durant les dernières décades, des efforts importants ont été réalisés pour corrélérer la réactivité du carbone avec les complexes de surface formés.

Par des méthodes de spectroscopie, Boehm et al. [18] ont modélisé une surface de carbone oxydée en forme ouverte ou lactonique (Fig.I.4).

Donnet [19] a mis en évidence les différents groupes fonctionnels en surface par titrage chimique avec des réactifs appropriés. Ses travaux mettent en évidence



les groupes fonctionnels suivants en surface : C-OH, COOH, C=O, C-O-C. Par des études de thermosorption, Marchon et al. [20] conclurent que l'adsorption de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> conduit à la formation de semiquinones, précurseurs de CO et de lactones, précurseurs de CO<sub>2</sub>.

En combinant la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de Réflexion Diffuse (D.R.I.F.T.) avec la technique de désorption programmée (T.P.D.), Zhuang et al. [21] ont montré que des complexes de surface de type lactone, acide anhydride, carbonyle et éther étaient présents durant la gazéification sous oxygène (Fig.I.5). Cette technique de TPD a permis de mesurer et de caractériser les sites actifs sur de nombreux carbonés [16,17,22].

Des études récentes ont utilisé la **cinétique transitoire** (T.K. transient technique). Les techniques de TK ont été utilisées pour l'étude de la réaction de gazéification du carbone [23,24,25] et des complexes de surface contenant de l'oxygène ainsi que la mesure des surfaces actives [16,26]. La technique TK combinée avec des traceurs isotopiques a permis d'obtenir des informations directes sur la réactivité chimique, le cheminement des espèces de surface, le nombre d'espèces intermédiaires et la vitesse des réactions élémentaires. Elle a souligné que la désorption des complexes de surface C(O) ne suivait pas une loi exponentielle, traduisant le fait qu'il existait plusieurs sortes de complexes [23, 26, 27, 28]. Kapteijn et al. [23], avec un appareillage ayant un temps de réponse rapide, ont montré qu'il en existait en fait deux types. **Le premier** est présent en faible quantité et se désorbe en quelques secondes. **Le deuxième** se désorbe beaucoup plus lentement et est présent en plus grande quantité.

Les expériences de TPD montrent que pour toutes réactions carbone-gaz oxydant, une désorption de CO est présente à 950°C. A l'aide de l'**XPS** ((X-ray Photoelectron Spectroscopy), Marchon [22] montre que ce pic correspond à la désorption d'une structure semiquinone sur un plan de bordure du graphite.

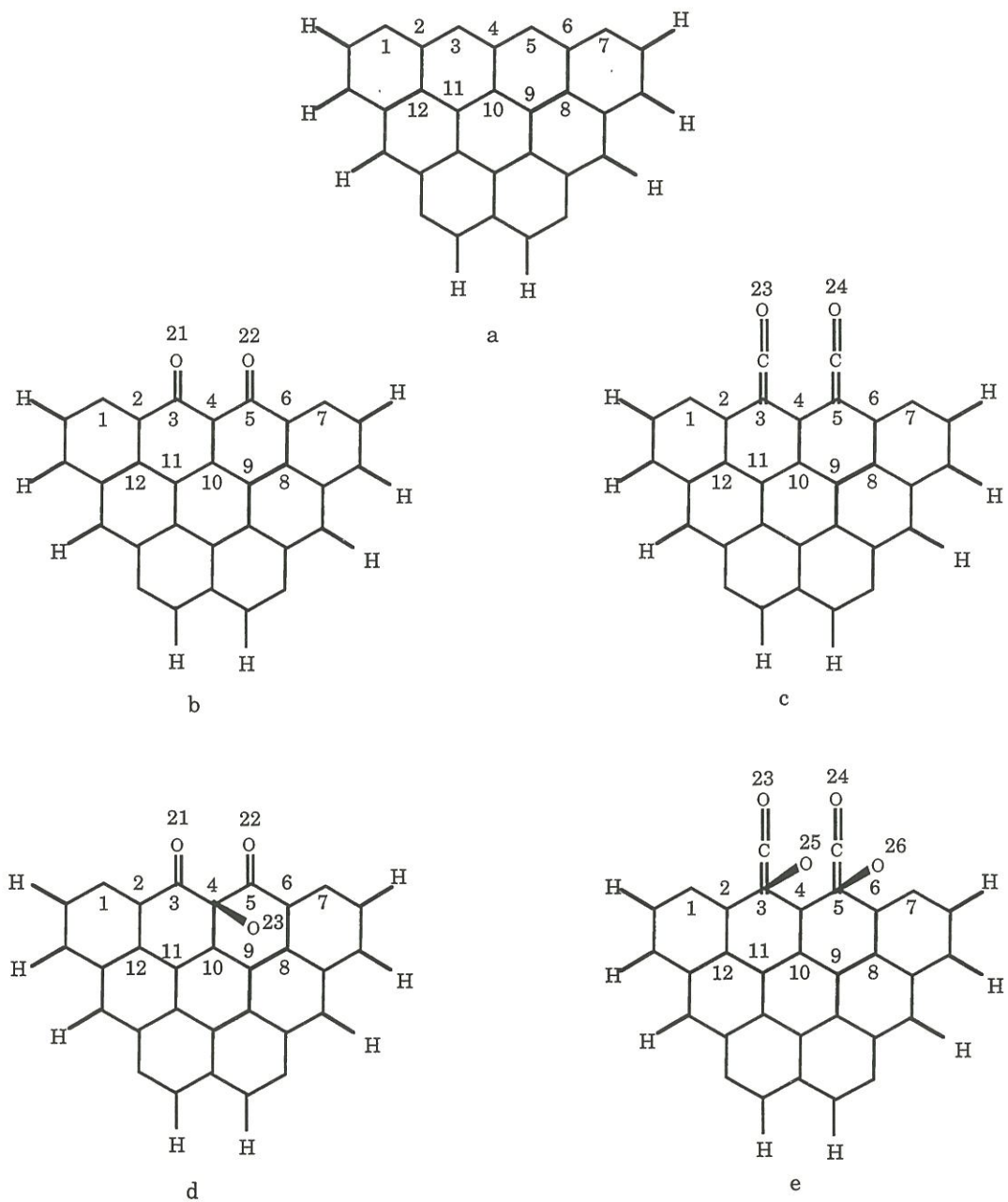


Fig.I.6 Structures des oxygènes chimisorbés sur le graphite. Tous les atomes sont dans le plan exceptés les atomes d'oxygène numéro 23,25 et 26 [30].



Pour les réactions C-O<sub>2</sub>, la désorption de CO commence dès 400°C et se traduit au niveau du spectre XPS par un large épaulement à des températures inférieures à 950°C [22, 29]. L'épaulement à basse température correspondrait à un complexe plus actif se décomposant à plus basse température. Il jouerait un rôle prépondérant dans la réaction C-O<sub>2</sub> et serait à relier également à une structure de type semiquinone [30].

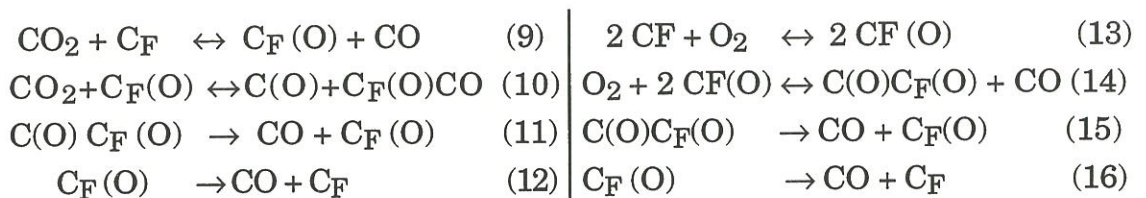
A partir des résultats précédents et de calculs basés sur la théorie des orbitales moléculaires, Chen Yang et Kapteijn Moulijn [30] ont proposé un nouveau type de complexes de surface ainsi qu'un nouveau mécanisme unifié pour l'oxydation du carbone par des gaz contenant de l'oxygène. Ce mécanisme tient compte cependant de la particularité de chaque molécule (ex : plus grande réactivité de O<sub>2</sub> par rapport à CO<sub>2</sub>).

Les calculs ont été réalisés à l'aide du programme INDO (intermediary neglect of differential overlap). Le programme contient une optimisation de la géométrie des molécules pour les structures d'énergie les plus faibles. Cinq substrats ayant des complexes oxygénés sur les faces zigzag du graphite ont été retenus (FigI.6)). Le choix de ces substrats est basé sur les résultats expérimentaux précédents. Les mêmes complexes sur les faces fauteuils ne sont pas stables du point de vue énergétique. La structure (a) est le substrat avec les faces type zigzag du graphite, (b) et (c) sont respectivement les substrats avec des groupes de type semiquinone et carbonyle, (d) et (e) sont similaires à (b) et (c) mais ils possèdent des atomes chimisorbés sur des sites saturés à proximité des groupes semiquinone et carbonyle. La structure (c) est choisie car la structure (d) permet d'obtenir la structure (c) après un dégagement de CO durant la gazéification. On notera que tous les atomes périphériques ont leur liaison pendante saturée avec l'hydrogène ce qui est classique dans une approche "cluster".



Les énergies de liaisons calculées par la méthode sont 5 fois plus importantes que les valeurs expérimentales [31] mais les valeurs relatives sont utilisées de manière comparative. Ainsi, les auteurs montrent que les structures à groupes semiquinone (b) et carbonyle (c) sont des structures stables avec des énergies de liaison pour C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> et C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> légèrement plus faibles que pour le substrat de graphite. Ils attribuent les structures (b) et (c) aux complexes de surface qui se décomposent à 950°C en dégageant du CO.

Les calculs montrent que les énergies de liaison C-C chutent de 30% lorsque l'oxygène est lié à un carbone saturé c'est à dire en transformant les structures (b) et (c) respectivement en (d) et (e). A cause de la grande électronégativité de l'oxygène, la liaison C-O s'établit avec l'atome de carbone porteur de la charge la plus négative. Ce groupe de complexes est responsable de la gazéification du carbone dans l'oxygène à des températures inférieures à 950°C. Ces deux structures (d) et (c) seraient abondantes dans la réaction C-O<sub>2</sub> mais pas dans les réactions C-CO<sub>2</sub> et C-H<sub>2</sub>O. Ces constituants très réactifs sont les constituants principaux de la réaction d'oxydation du carbone dans l'oxygène. Ces calculs sont en accord avec les mesures de Kelemen et Freund [32] qui observent que l'énergie d'activation de formation de CO diminue de manière monotone lorsque la couverture en oxygène de la surface d'un carbone vitreux augmente. Les auteurs ont donc proposé le mécanisme unifié suivant pour la gazéification du carbone par des gaz contenant de l'oxygène. En prenant CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> comme gaz oxydants, les mécanismes sont :

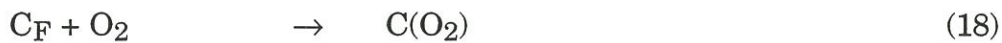


avec C<sub>F</sub>(O) = b, c; C(O)C<sub>F</sub>(O) = d, e; C<sub>F</sub> site de bord de plan avec des électrons sp<sup>2</sup> libres ; C atome de carbone saturé.

Le mécanisme unifié proposé par Chen et al. ne permet pas d'expliquer totalement la réaction C-O<sub>2</sub>. En effet, dans la réaction C-O<sub>2</sub>, il est généralement accepté que l'oxygène moléculaire se chimisorbe dissociativement sur les sites actifs pour former des complexes de surface qui se décomposent pour former CO et CO<sub>2</sub>. En utilisant la technique de marquage isotopique avec <sup>18</sup>O<sub>2</sub> et <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, Walker et al. [33] ont montré que CO<sub>2</sub> était un produit primaire de la réaction d'oxydation, issu de complexes très labiles.

Q. Zhuang et al.[34] ont étudié le comportement dynamique des complexes de surface durant la gazéification avec des marqueurs isotopiques <sup>18</sup>O<sub>2</sub> et <sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Ils ont utilisé les techniques TK et TPD afin d'analyser et mesurer les types de complexes carbone-oxygène formés ainsi que les espèces CO et CO<sub>2</sub> qui se dégagent de la surface lors de la gazéification. Ils montrent que lors de la gazéification, CO et CO<sub>2</sub> se sont formés, résultant de deux types de désorption, l'une rapide et l'autre lente.

Ils proposent alors le mécanisme de gazéification suivant .



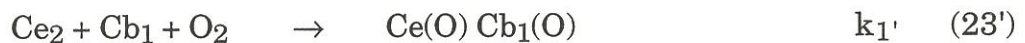
avec C<sub>F</sub> site actif libre  
C(O) complexe carbonyle ou/et éther  
C(O<sub>2</sub>) complexe de type lactone ou/et acide

Le dégagement rapide de CO<sub>2</sub> correspond à la réaction carbonyle et éther avec O<sub>2</sub> (réaction (19)) alors que le dégagement de CO<sub>2</sub> plus lent correspond à la désorption d'acide anhydride et de lactone (réaction (21)). Dans les conditions de gazéification, le mécanisme réactionnel se résume en deux étapes principales (réactions (17) et (19)). L'oxygène moléculaire commence par se

chimisorber sur un site actif libre pour former des complexes de type carbonyle et éther avec la production de CO (réaction (17)). Certains de ces complexes sont amenés à réagir avec l'oxygène pour produire du CO<sub>2</sub> et du CO (réaction (19)).

Sur des carbones mieux ordonnés, on constate que le rapport  $\frac{CO}{CO_2}$  dans la réaction C-O<sub>2</sub>, diminue lorsque l'ordre cristallin (La) augmente (La est une longueur de cohérence parallèlement à la direction des plans graphitiques déterminée le plus souvent par diffraction des rayons X). En effet, une meilleure organisation structurale favorise la mobilité des atomes d'oxygène sur les plans basaux et donc la formation de CO<sub>2</sub> au niveau des atomes de bordures [35,36,37].

Ainsi Skokova et Radovic [35] ont proposé le mécanisme suivants en tenant compte de la mobilité de l'oxygène :



Ce : atome de bordure; Cb atome du plan basal; Ce(O) est un complexe de bordure carbone-oxygène; Cb(O) est un complexe mobile carbone-oxygène sur le plan basal.

A cause des contraintes géométriques, O<sub>2</sub> est supposé se chimisorber dissociativement sur le C<sub>e</sub> adjacent (e.g. zigzag) et le site Cb<sub>1</sub> (réaction (23')). L'étape 12 représente la diffusion de surface, qui apparaît contrôler la formation de CO<sub>2</sub>.



## 2- L'OXYDATION CATALYSEE PAR LES ALCALINS

La gazéification catalysée des matériaux carbonés est une réaction chimique importante sur le plan pratique et théorique pour les raisons suivantes :

- la corrosion des carbones est souvent due à la gazéification catalysée par les impuretés,
- l'utilisation de catalyseurs adaptés dans la production des carbones activés permet d'obtenir des distributions poreuses déterminées.
- la gazéification catalysée intervient dans l'une des étapes de conversion de la houille en méthane.

La plupart des éléments du tableau de la classification périodique sont des catalyseurs de l'oxydation du carbone [38]. Les catalyseurs les plus actifs sont les oxydes des métaux de transition, les oxydes de cuivre, plomb, arsenic, les métaux du groupe platine et les carbonates et oxydes alcalins et alcalino-terreux [39]

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons à l'oxydation du carbone catalysée par les carbonates alcalins et plus particulièrement par le **carbonate de potassium**. La littérature dans ce domaine est fort riche. Les études réalisées sur la plupart des substrats carbonés (noirs de carbone actif, carbone synthétique, houille, coke issu d'alcool polyfurfuryl) montrent des résultats similaires sauf sur le graphite. Des travaux ont montré que ces déviations étaient essentiellement dues aux différences suivantes entre le graphite et les autres carbones :

- surface spécifique du graphite faible,
- perte de l'espèce active suite à des réactions avec des impuretés minérales ,
- procédure de prétraitement.





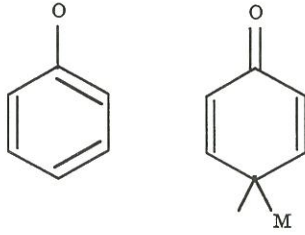
En 1981, McKee [39] considère que la littérature sur la réaction catalysée est la plus riche mais il souligne que les interprétations des phénomènes catalytiques restent encore évasives. Ainsi, nous traiterons dans un premier temps des mécanismes proposés pour l'oxydation catalysée du carbone sous oxygène par les carbonates alcalins. Dans un deuxième temps, il sera question des mécanismes de la gazéification catalysée des carbones par  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ . En effet, ces réactions ont été beaucoup étudiées car elles sont moins difficiles à mettre en oeuvre que les réactions avec l'oxygène et car les intérêts industriels (production de méthane) étaient importants. Ces études sont riches d'informations et la dernière en date propose un mécanisme unifié pour la gazéification des carbones sous un gaz oxydant ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Enfin, les différents faits expérimentaux connus sur l'oxydation catalysée des carbones seront présentés.

## 2.1- Réaction catalysée avec l'oxygène

Les mécanismes initiaux qui ont été proposés pour expliquer l'action du catalyseur peuvent se classer en deux types, la théorie de transfert d'électrons et la théorie du transfert d'oxygène, bien que ces deux catégories ne soient pas nécessairement exclusives.

En 1950, Long et Sykes [40] ont proposé que la présence d'un catalyseur induisait un **transfert électronique** ( Fig.I.7) : le graphite avec son caractère amphotère capte les électrons des métaux électropositifs et joue le rôle d'accepteur. Ce transfert d'électrons provoque une redistribution des électrons  $\pi$  dans la structure du graphite et conduit à un affaiblissement des liaisons C-C situées sur les plans de bordure, adjacentes au complexe C(O).

Lang and Sykes

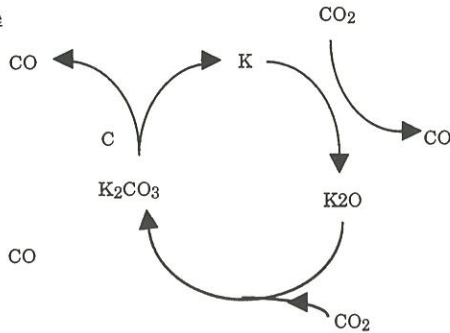


Franke and Meraikib

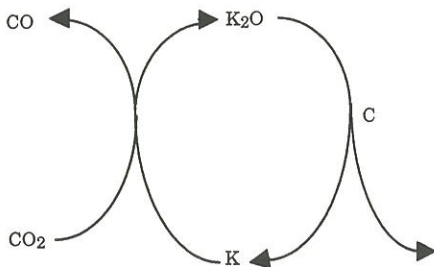


le catalyseur est un donneur d'électron

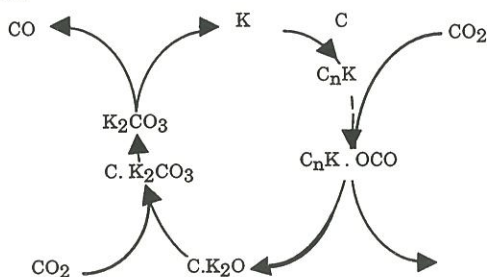
McKee



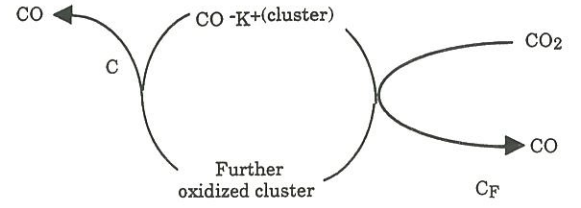
Yokoyama



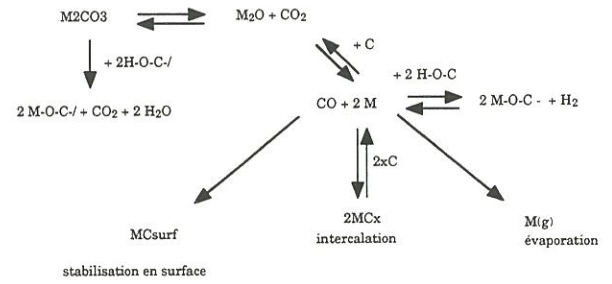
Wen



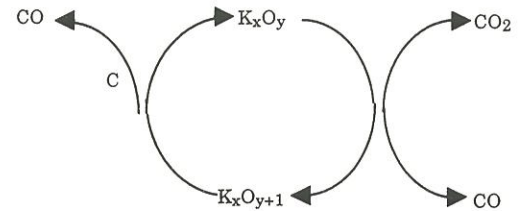
Mims and Pabst



Wigmans



Kaptein, Cerfontain



Spiro

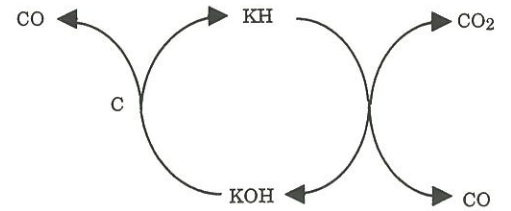
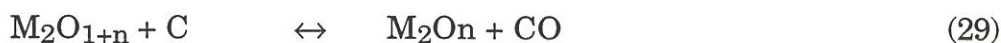
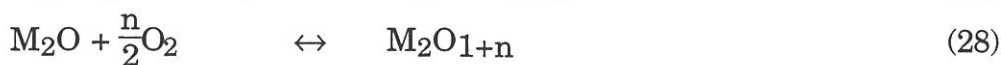


Fig.I.7 Résumé des mécanismes publiés sur la gazéification catalysée par le carbonate de potassium [60]

Le mécanisme de **transfert d'oxygène** a été proposé en 1931 par Kröger et al. [41]. Le catalyseur est considéré comme un porteur d'oxygène qui facilite le transfert de la phase gazeuse à la surface du carbone par un oxyde de métal. Amariglio et Duval [42] ont proposé plus tard que seuls les métaux capables d'osciller entre deux niveaux d'oxydation et de participer à des cycles d'oxydoréduction à la surface du carbone peuvent jouer le rôle de catalyseur d'oxydation. Une analyse thermogravimétrique et microscopique a été réalisée par McKee et Chatterji [43] sur l'oxydation catalysée du graphite par les carbonates alcalins. La présence de sels alcalins permet un abaissement de la température initial d'oxydation du graphite de 150°C à 250°C. Elle commence à des températures proches de la température de fusion du peroxyde considéré. Suite à leurs observations à des calculs thermodynamiques et à des analyses élémentaires, ils ont considéré que les **oxydes et les peroxydes des métaux alcalins étaient les espèces actives**. Le catalyseur se comporte comme un "porteur d'oxygène" qui entraîne des cycles d'oxydoréduction à la surface du carbone. Le carbonate est décomposé sous la forme d'un oxyde qui est lui-même oxydé sous la forme d'un peroxyde en présence d'oxygène. Celui-ci est ensuite réduit à la surface au contact du matériau carboné et le cycle est répété tant que les particules migrent sur la surface carbonée. Ils ont proposé le mécanisme suivant :



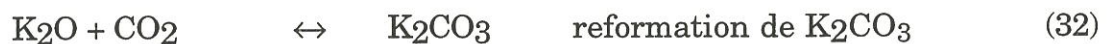


## 2.2- Mécanismes de la gazéification sous CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O

Le mécanisme de la gazéification catalysée sous CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O a été étudié en parallèle avec le mécanisme de l'oxydation catalysée sous oxygène. Ces mécanismes sont décrits à la figure I.7

Suite aux résultats de Long et Sykes [40] qui avaient expliqué la catalyse en terme d'interaction électronique entre le carbone et le catalyseur, Franke et Meraikib [44] conclurent que les métaux alcalins introduisent des électrons supplémentaires dans le réseau carboné. L'adsorption de CO<sub>2</sub> et la formation de complexe C(O) sont accélérées par ces électrons. Ils observent un effet de saturation à partir d'un certain taux de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et le justifient en expliquant que le matériau ne peut recevoir qu'une quantité limite d'extra-electrons. Dans ce cas, la catalyse est due à une augmentation du nombre de complexes C(O).

McKee et al. [43,45] ont proposé le schéma réactionnel basé sur les trois réactions élémentaires suivantes :



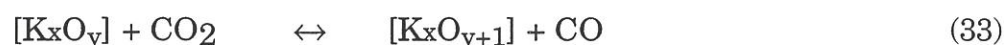
Yokoyama et al.[46] considèrent que le cycle catalytique met seulement en jeu le métal et K<sub>2</sub>O. Une possible participation des composés d'intercalation a souvent été suggérée [40,46]. Wen [48] a publié un mécanisme détaillé ne s'appuyant pas sur le mécanisme de McKee mais en remplaçant le métal alcalin par des composés d'intercalation.

Mims et Pabst [49,50] ont été les premiers à proposer un mécanisme où les espèces actives étaient des complexes de surface de type phénolates. Plus tard, ils conclurent que l'espèce active contient 4. à 5 ions potassium [51]. La

catalyse est supposée prendre place par une combinaison de l'équilibre de la dissociation de CO<sub>2</sub> et de l'étape limitante de réduction par le carbone.

Wigmans et al.[52] intègrent les mécanismes de McKee, Win et Mims et Pabst dans un schéma détaillé (Fig.I.7) mettant en place des complexes de surface, des oxydes alcalins, des métaux dans des formes variables (vapeur, composés physisorbés et chimisorbés) et des composés d'intercalation. La relative abondance des différentes espèces est supposée dépendre de la composition de la surface et des conditions de réaction.

Kapteijn et Cerfontain [53,54] ont formulé les étapes catalytiques élémentaires suivantes :



La réaction (19) est supposée être l'étape limitante. La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des espèces de type  $[K_xO_{y+1}]$  et par conséquent, elle est gouvernée par le "pouvoir oxydant" de la phase gazeuse. Cerfontain [53] a montré que  $(y/x)$  est supérieur à 0,5 , c'est à dire que les espèces sont plutôt à l'état d'oxyde que de métal. Spiro et al. [55] ont suggéré que dans la gazéification des charbons, un cycle hydrure - hydroxyde se déroulait en parallèle au cycle classique de McKee (équations (30) - (32)) à cause des taux importants d'hydrogène contenu dans les charbons par rapport au graphite. Wood et al [56] conclurent que le carbonate était transformé en une couche en fusion d'oxyde non stoechiométrique avec un excès de métal, ce film liquide servant comme un moyen de transfert pour l'oxygène entre la phase gazeuse et la surface du carbone.



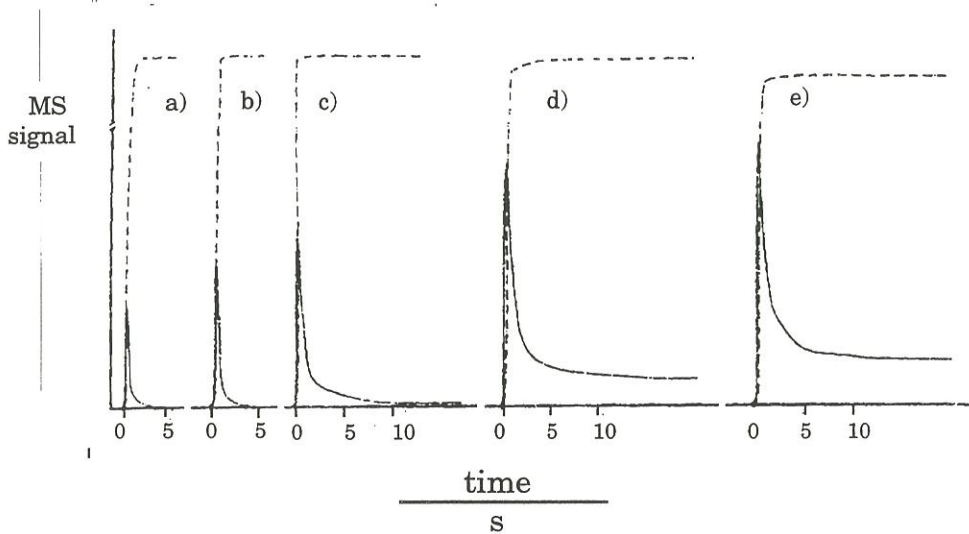


Fig.I.8 Dégagement de CO<sub>2</sub> et CO après la commutation He- CO<sub>2</sub> pour des expériences de "Step-response à des températures différentes après un traitement thermique à 1073 K dans He durant 10 min  
 a) 773 K, b) 873 K, c) 973 K, d) 1023K e)1073K — CO ---- CO<sub>2</sub> [58, 59]

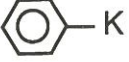
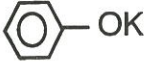
| K   | K <sup>+</sup>  |
|---|---|
| phase gazeuse   | K <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , etc |
| physisorbé  | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  |
| chimisorbé  | KOH   |
| composés d'intercalation  | K <sub>x</sub> O <sub>y</sub>   |
|  |  |

Tableau I.1 Liste des complexes carbone-oxygène potentiellement présent sous les conditions de gazéification [60]

A partir de ce moment, de nombreuses expériences ont été réalisées sur le sujet, qui ont permis aux auteurs d'établir des nouveaux mécanismes, pouvant fonctionner avec les différentes atmosphères oxydantes rencontrées ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ).

Tromp et Cordfunke [57] ont mesuré la stabilité in situ des composés d'intercalation au moyen de la diffraction des rayons X à haute température. Au-dessus de 375 K, les produits d'intercalation potassium - graphite ne sont pas thermodynamiquement stables. En considérant que pour des températures inférieures à 900 K, il n'y a pas de potassium métallique durant le chauffage des échantillons avec un dépôt de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , ils conclurent qu'il n'y a pas de composés d'intercalation durant la gazéification.

Les expériences de "Step-Response" réalisées par Cerfontain et al. [58,59] ont permis d'apporter des informations au niveau de la nature des espèces lors de la gazéification et de leur nombre. Dans ces expériences un flux d'hélium traverse un réacteur et durant un court instant, on remplace l'hélium par du  $\text{CO}_2$  et on analyse les gaz produits  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . La figure I.8 décrit les analyses en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  obtenues pour différentes températures. Le pic de  $\text{CO}$  observé est appelé  $\text{CO}$ -overshoot. L'explication est la suivante : lorsque  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{C}$  est chauffé à des températures où la réduction en espèce métallique est considérable, une réaction se produit en quelques secondes formant  $\text{K}_x\text{O}_{y+1}$ . Elle se traduit par une augmentation importante de la température (de l'ordre de 70 K), qui est due à la nature exothermique de l'oxydation initiale. Le niveau constant de  $\text{CO}$  correspond à l'état stationnaire de la gazéification [58]. A partir de la surface du pic, on peut calculer qu'à 1073 K, le potassium serait présent sous la forme oxydée " $\text{KO}_{1,7}$ " bien qu'une part de l' "overshoot" soit probablement due à l'oxydation de la surface carbonée.

Jacob et al. [60] ont fait la liste des espèces actives suggérées par les différents auteurs (Tab.I.1). Fox et White, Franke et Meraikib, McKee, Wen, Yohoyama, Wigman (partiellement) et Wood ont considéré le potassium métallique comme

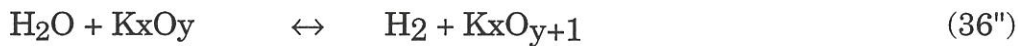


l'espèce active, mais les expériences montrent que cette dernière n'est pas métallique, bien que du potassium métallique puisse être présent après chauffage dans une atmosphère inerte.

Le mécanisme le plus probable fait intervenir un oxyde  $K_xO_y$  qui peut être représenté par  $K_2O$ ,  $K_2O_2$ ,  $K_2O_3$  et même  $C-O-K^+$  mais non par  $K_2CO_3$  (espèce inactive) [60]:



La réaction (21) est également valable avec  $H_2O$  et  $O_2$  :



Ce mécanisme permet d'expliquer l'activité catalytique du potassium dans les atmosphères oxydantes ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ). Il n'est pas exclu qu'un mécanisme du type "**spill-over oxygen**" soit présent dans le transfert de l'oxygène (réaction 37). En effet, la constante d'équilibre du cycle redox montre que l'oxygène formé dans l'étape d'oxydation est mobile sur la surface du carbone. L'activité catalytique est donc due à un cycle de transfert d'oxygène. Le catalyseur permet d'augmenter seulement le nombre d'espèces actives  $C(O)$  [61] ; la réaction limitante est la même pour les deux réactions catalysées et non catalysées, c'est à dire la décomposition du complexe  $C(O)$



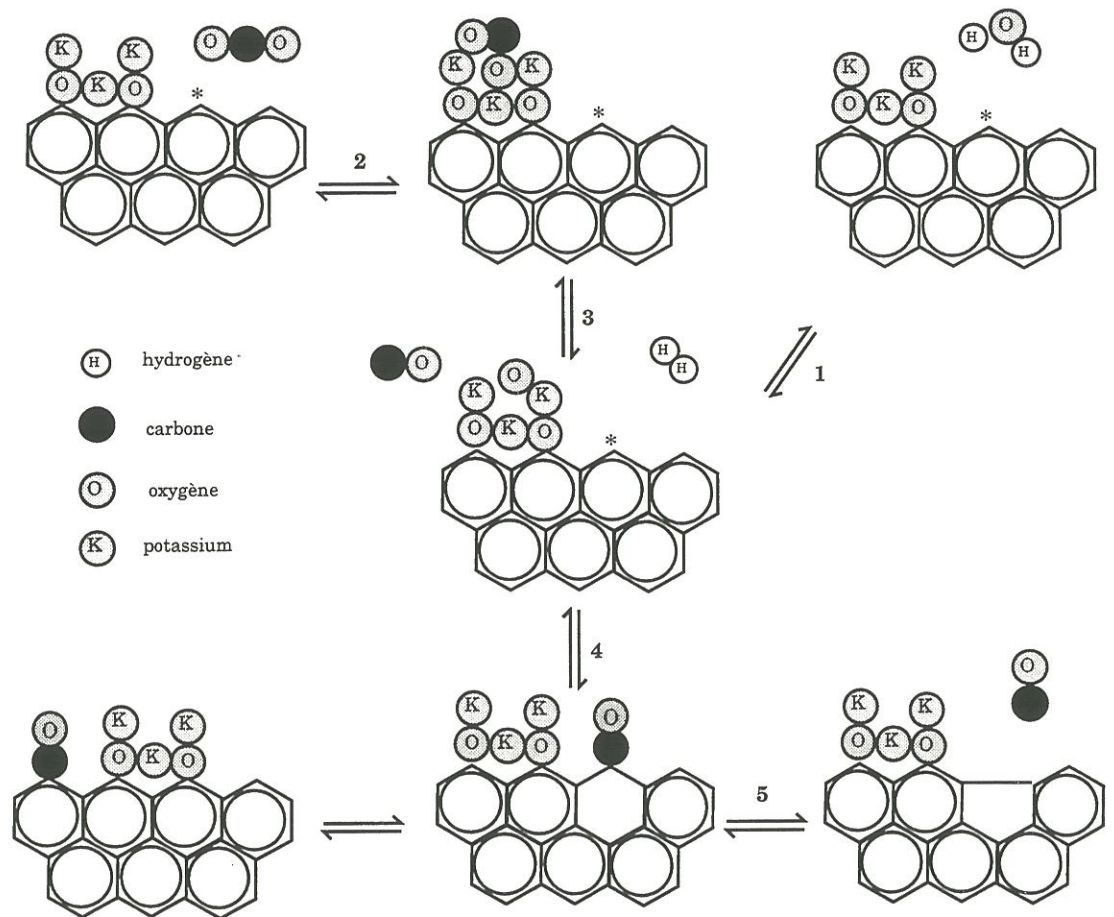


Fig.I.9 Les différentes étapes intervenant dans le mécanisme d'oxydation C-CO<sub>2</sub> catalysée par le potassium d'après Meijer [24]



Plus tard, des résultats ont montré que le mécanisme précédent était trop simple. Cerfontain et al. [62,63] ont montré que durant les réactions de gazéification il y avait trois sortes de réactions d'échange :

- 1) échange de  $\text{CO}_2$  entre la phase gazeuse et le catalyseur,
- 2) échange d'oxygène entre la phase gazeuse  $\text{CO}_2$  et l'oxygène jouant un rôle catalytique dans l'oxydation,
- 3) échange d'oxygène entre les molécules de  $\text{CO}_2$  de la phase gazeuse, catalysé par le catalyseur.

Dans le deuxième cas, les réactions d'échange sont dues à basse température à des **clusters** de potassium et à haute température aux groupes phénolates. Comme le CO a une faible influence sur les réactions d'échanges et qu'il inhibe la gazéification, les auteurs en ont déduit que les sites de gazéification sont différents des sites où il y a échanges d'oxygène.

La vitesse de gazéification est également proportionnelle à la quantité de  $\text{CO}_2$  chimisorbé suivant les carbonates alcalins [63]. Suite à l'ensemble de ces résultats, Meijer proposa le mécanisme suivant [24] (FigI.9)).

Le  $\text{CO}_2$  est chimisorbé dans des clusters K-oxide. Il est solidement accroché car il ne se désorbe pas sous hélium mais il peut s'échanger très rapidement avec le  $\text{CO}_2$  de la phase gazeuse. L'oxygène contenu dans le  $\text{CO}_2$  chimisorbé peut s'échanger avec l'oxygène contenu dans les clusters. C'est dans cette configuration du système potassium-carbone que les vitesses de gazéification sont les plus grandes. Dans le cluster, le  $\text{CO}_2$  chimisorbé peut se dissocier en CO et en cluster oxydé (étape 3). La même espèce oxydée peut être formée par la dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$  (étape 1). Dans l'étape suivante, le cluster perd un oxygène qui oxyde un site actif à la surface. C'est probablement un

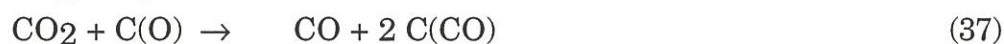


exemple de O-spill-over. Il n'est pas exclu que le cluster bouge plutôt que le radical -O. Ceci ne change pas fondamentalement le schéma.

Les résultats issus des études de cinétiques transitoires obtenues par Kapteijn et al. [25] montrent que le modèle d'Ergun [64]



n'est pas valide et qu'il existe deux types de complexes oxygène-carbone à la surface. Les expériences avec des molécules marquées ( $^{13}\text{CO}_2$  et  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ ) ont montré que, durant la gazéification, des molécules de CO s'insèrent dans la matrice carbonée. Le mécanisme proposé est le suivant :



Dans une première étape, le  $\text{CO}_2$  réagit avec  $\text{C}_F$  pour donner un complexe stable, dans une deuxième étape, un complexe plus réactif  $\text{C(CO)}$  est formé à proximité.

La surface réactive aux températures de gazéification était assez simple [65]. Trois types de complexes carbone-oxygène sont présents dans l'ordre de stabilité croissant :

carbonyle < semiquinone < pyrone.

Dans la structure pyrone, l'oxygène contribue à la gazéification lorsque les atomes de carbone environnant ont été gazéifiés. Les structures de type semiquinone et carbonyle représentent respectivement les deux complexes  $\text{C(O)}$  et  $\text{C(CO)}$ .

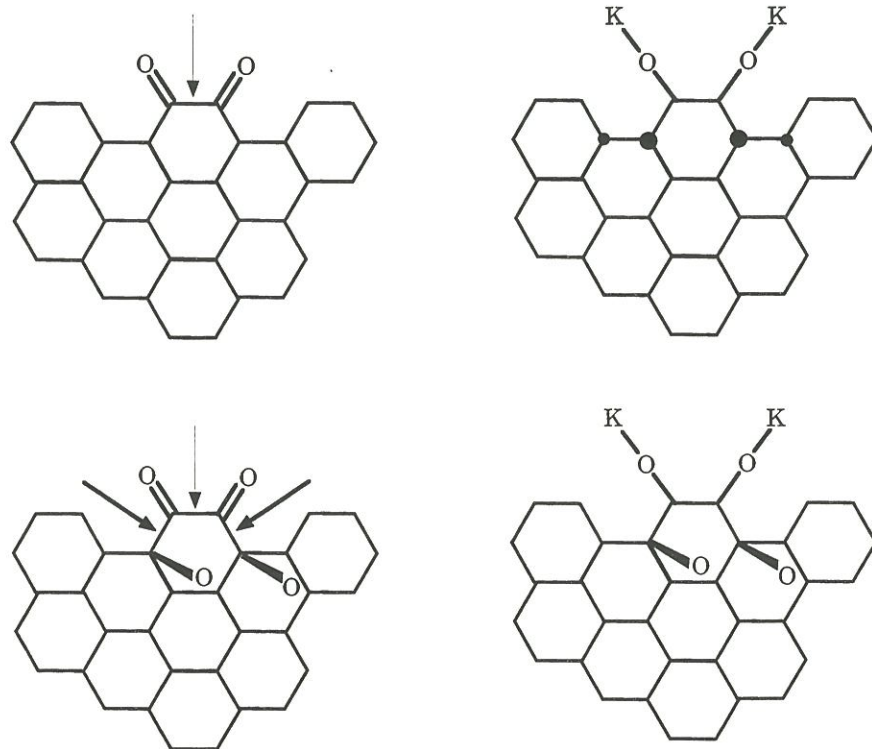


Fig.I.10a Structures des complexes carbone-oxygène sur les faces "fauteuil" : à gauche : carbone, à droite : potassium-carbone. L'épaisseur des flèches indique la force de la liaison C-C [30]

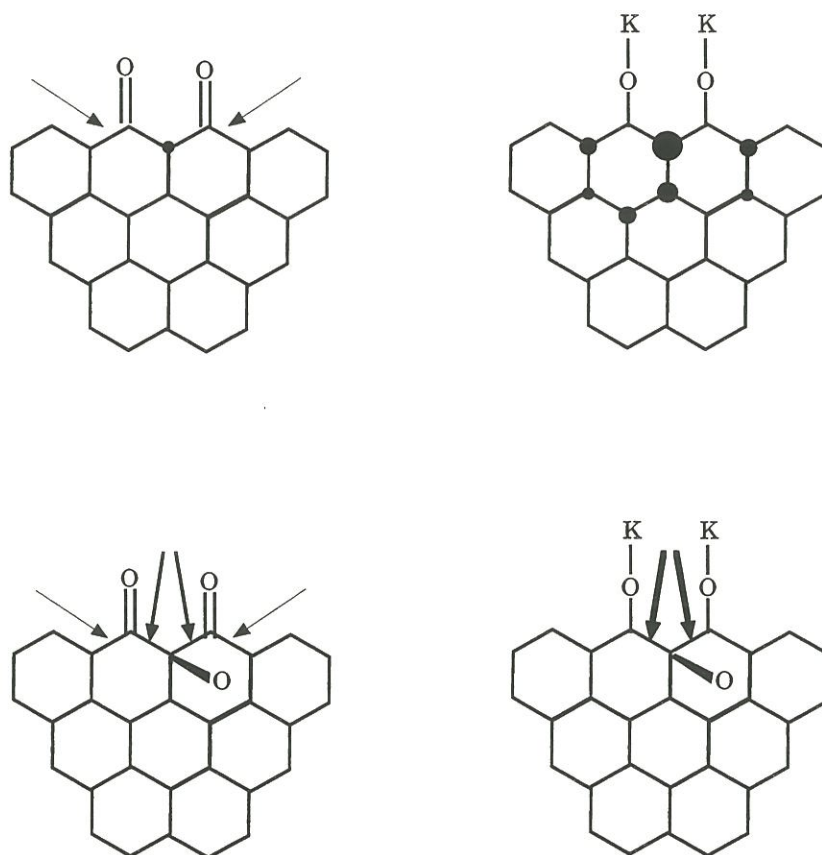


Fig.I.10b Structures des complexes carbone-oxygène sur les faces zigzag" : à gauche : carbone, à droite : potassium-carbone. L'épaisseur des flèches indique la force de la liaison C-C [30]



Des calculs basés sur la théorie des orbitales moléculaires pour l'oxydation du graphite [30] ont permis une meilleure compréhension des phénomènes, catalytiques. Les figures 10a et 10b résument les résultats. Il apparaît que les structures semiquinone et carbonyle sont des complexes relativement stables. La force des liaisons C-C n'est pas très différente. Les calculs montrent que la densité électronique a changé. L'atome de carbone indiqué a la charge négative la plus grande et par conséquent on s'attend à ce qu'il soit le plus réactif envers l'oxygène électronégatif.

Quand l'oxydation prend place, la structure la plus stable est donnée dans les figures I.10a et I.10b. Elles contiennent des atomes O en dehors des plans. Les calculs montrent que ces atomes d'oxygène chimisorbés abaissent l'énergie de la liaison voisine C-C et la gazéification prend place.

Pour la réaction de gazéification catalysée, les calculs montrent que la gazéification prend place sur les faces zigzag alors que pour les faces fauteuils, la formation de groupes phénolates tend à renforcer la liaison C-C et à inhiber gazéification.

Suite à ces travaux, Jacob et al. [66] ont tenté d'établir un mécanisme unique pour décrire la réaction de gazéification du carbone avec des molécules contenant de l'oxygène. Que la réaction soit catalysée ou non, l'ordre de la réactivité selon la phase gazeuse est toujours le même, à savoir :



soulignant le fait que le catalyseur augmente le nombre de sites actifs sans modifier profondément le mécanisme cinétique.

Dans le mécanisme décrit par Jacob et al. (Fig.I.11), C(O) représente à la fois les complexes relativement stables, de type semiquinone et carbonyle d'une part et C(O) CF(O), représente les complexes les plus réactifs avec des atomes d'oxygène en dehors des plans d'autre part. Le catalyseur se présente sous la forme de deux groupes principaux : les clusters et les phénolates. Les premiers



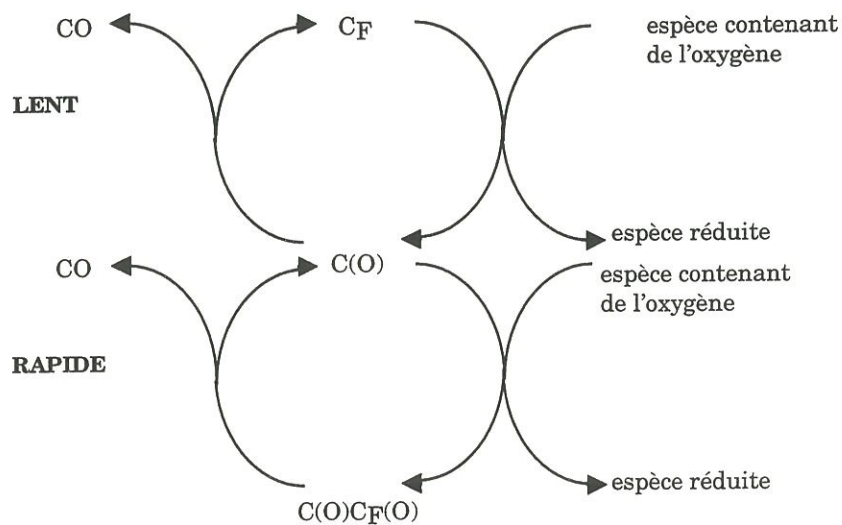


Fig.I.11 Mécanisme unifié de la gazéification catalysée du carbone par un gaz contenant de l'oxygène [68]

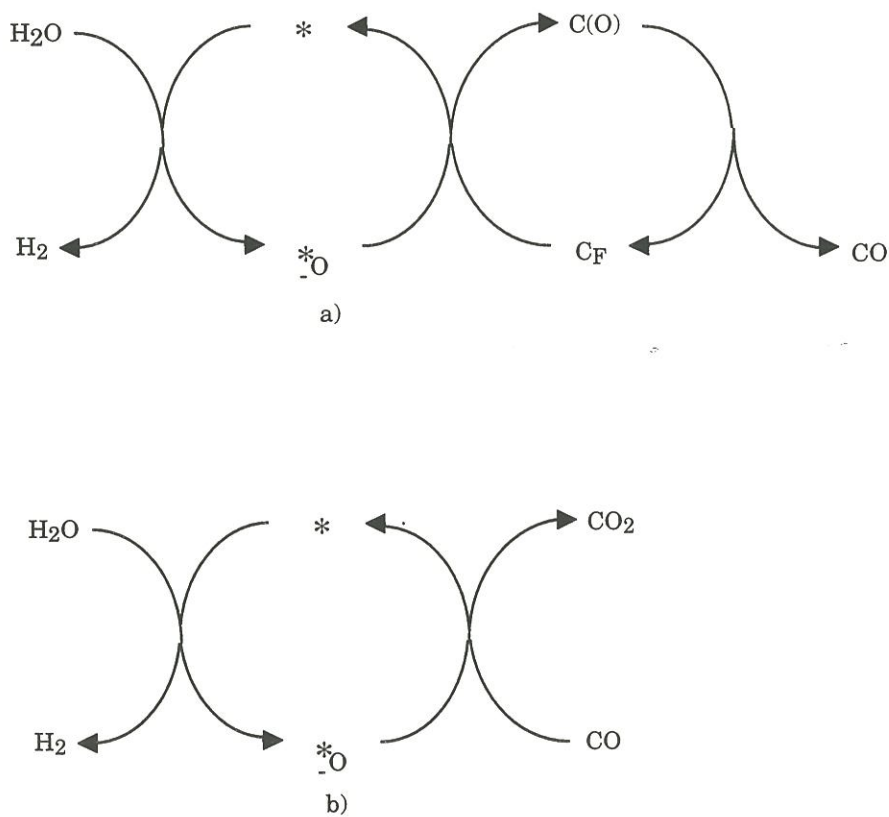


Fig.I.12 Réaction d'échange catalysée par le potassium [66]  
 a) Gazéification par la vapeur d'eau  
 b) Water-gas- shift

sont reliés à la surface par les seconds. Ces derniers ne représentent qu'une faible fraction. Les clusters sont de tailles variables (dépendant du rapport K/C) allant du nanomètre à plusieurs microns [24]. Ce sont les espèces les plus réactives car ce sont celles qui permettent de dissocier le plus facilement les molécules oxydantes de la phase gazeuse (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O). Elles sont également actives dans d'autres réactions de transfert d'oxygène entre les molécules gazeuses telles la réaction de Boudouart, water-gas-shift, la méthanation (Fig.I.12).

### **2.3- Faits expérimentaux**

Les mécanismes précédents permettent de décrire la réaction de la gazéification du carbone catalysé par les alcalins. Expérimentalement, on constate que l'activité de la gazéification dépend des faits suivants :

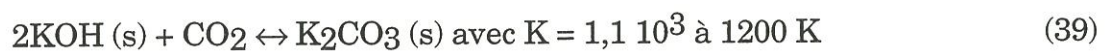
- la nature du catalyseur alcalin
- sa quantité sur le carbone
- son état de décomposition
- les pertes de catalyseur
- les effets inhibiteurs
- les différents types de figures d'attaque
- la morphologie du catalyseur

#### ***2.3.1- Activité des catalyseurs alcalins***

L'activité catalytique des composés alcalins varie selon la nature de l'anion, du cation, de l'atmosphère et du matériau carboné.

En effet, Jacob [66] a montré que l'anion avait une grande influence sur l'activité des sels alcalins. Les hydroxydes et les carbonates sont les plus actifs. Les chlorures et les sulfates ont une activité moindre.

Lors de la gazéification en phase vapeur, Lang [67] observe le même comportement pour l'acétate et le carbonate de potassium sous CO<sub>2</sub>. Veraa et Bell [68] ont constaté que sous CO<sub>2</sub>, KOH conduisait au même résultat que K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ils expliquent cela par l'équilibre fortement déplacé dans le sens de formation de carbonate à partir de la potasse :



Ainsi en présence d'une faible pression partielle de CO<sub>2</sub>, la formation de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est favorisée. Ils montrent également que les chlorures alcalins peuvent avoir un comportement inhibiteur en début d'oxydation. Lang [67] montre que la présence d'eau augmente l'activité de KCl en favorisant la formation de KOH qui est beaucoup plus actif.

L'ordre d'activité des carbonates alcalins varie selon le matériau carboné et la phase gazeuse. L'ordre d'activité pour la réaction de gazéification sous CO<sub>2</sub> de houilles, de goudrons ou de carbones activés correspond à l'ordre du tableau périodique :



Cependant les conditions de prétraitement sont critiques et elles peuvent changer cette séquence [69,70]. De même, cette séquence peut changer avec le graphite. McKee et al. [43] pour des rapports  $\frac{\text{graphite}}{\text{sels alcalins}}$  de 1:1, obtiennent sous oxygène les résultats suivants: Cs, Rb, Li > K > Na.

La présence d'eau peut également modifier cette séquence. Meijer et al. [71] observent qu'avec la vapeur d'eau, la vitesse de gazéification est pratiquement constante quels que soient les alcalins alors que sous CO<sub>2</sub> la vitesse augmente

d'un facteur 8 de Na à Cs. Cela s'explique par une dispersion identique des alcalins dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau.

Lang [72] a montré que lors de la gazéification sous vapeur d'eau, il y avait une compétition entre la formation de sites actifs et la formation de carbonate.



L'enthalpie libre de la réaction est de 41 kJ/mol pour Na et de -8 kJ/mol pour le potassium à 700°C.

### ***2.3.2- Influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse d'oxydation***

De nombreux auteurs ont étudié, l'influence de la quantité de carbonate de potassium sur la vitesse d'oxydation de différents carbones (houille, goudrons, carbone activé, graphite). Contrairement à la plupart des exemples de catalyse hétérogène, le mode de dispersion initiale semble avoir une faible importance sur la réactivité des poudres. Les mélanges physiques ou les échantillons imprégnés montrent des activités comparables [49,73].

La réactivité augmente en fonction du rapport (K/C) pour atteindre ensuite un niveau de saturation. En dessous de ce niveau, des auteurs ont trouvé des relations linéaires ou sigmoïdales [74,75].

Mims et al. [49] observent pour différents carbones, une relation linéaire entre la vitesse d'oxydation et le rapport (K/C) dont la pente et le niveau de saturation varient avec les conditions de prétraitement.

Chen et Yang [75] ont montré sur du graphite de qualité nucléaire que la vitesse d'oxydation est dépendante du rapport (K/C) suivant une fonction sigmoïdale dans un intervalle 0 - 0,005 pour des taux d'oxydation compris entre 10 % et 15 %. La vitesse varie de manière significative lors des premiers pourcents d'oxydation. Ils soulignent le fait que **la surface spécifique apparaît**



**être l'un des facteurs les plus importants.** Pour des carbones activés ( $S_{BET} \in (1000, 1500 \text{ m}^2/\text{g})$ ), la saturation est obtenue pour des rapports  $(\frac{K}{C})$  compris entre 0,05 et 0,1 [76] alors que pour un graphite nucléaire ( $S_{BET} = 4,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) le niveau de saturation est obtenu pour  $K/C = 0,02$ .

Pour les faibles quantités de catalyseur, la déviation à la linéarité est expliquée par une forte interaction de celui-ci avec la surface carbonée, qui conduit à une activité relativement faible. Pour des dépôts plus importants, la surface du matériau limite la dispersion du catalyseur et du  $K_2CO_3$  inactif est présent, ce qui conduit à une activité moindre par atome de potassium présent.

### ***2.3.3- Décomposition thermique des catalyseurs à base de potassium***

Dans la plupart des études, le potassium est ajouté sous la forme de  $K_2CO_3$ . Ainsi il n'est pas surprenant que les auteurs aient prêté une certaine attention à sa décomposition [43,69]. Il a été généralement trouvé que sa décomposition prenait place à une température bien inférieure à la température de fusion de  $K_2CO_3$ .

Des informations ont été données par des expériences de TPD sous gaz inerte. La figure 13 donne un exemple de ce genre d'expérience. La production de CO et de  $CO_2$  est décrite en fonction de la température.

Entre 500 et 1000 K, on a :



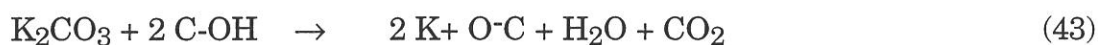
$K_2O/C$  représente un oxyde de potassium sur la surface carbonée, de structure inconnue.

Entre 900 et 1200 K, la réduction de l'espèce active prend place :





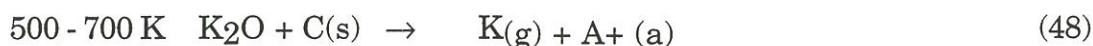
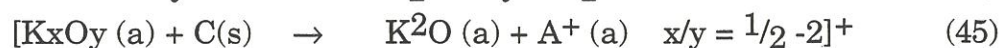
Il est significatif que l'activité catalytique soit observée lorsque le potassium est présent sous une forme oxydée. Après l'imprégnation du bicarbonate de potassium ( $\text{KHCO}_3$ ) et du carbonate de potassium hydraté ( $n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) sont présents [62]. Le caractère hygroscopique des carbonates alcalins augmente avec le numéro atomique du cation, c'est à dire de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ . Par FTIR, il a été observé que du carbonate de potassium anhydre se formait à partir de  $110^\circ\text{C}$ , et qu'à partir de  $500^\circ\text{C}$ , les groupes carbonates de potassium et COOK sont décomposés. Après une exposition à l'air, ces espèces reforment du  $\text{KHCO}_3$ . Mims et Pabst [77] ont expliqué que la décomposition des carbonates alcalins était favorisée par la présence de groupes contenant de l'oxygène à la surface du carbone :



Chang et al. [78] en étudiant les interactions de  $\text{K}_2\text{C}^{18}\text{O}$  sur des noirs de carbone ( $^{13}\text{C}$ ) par des analyses SIMS ont montré que  $\text{K}_2\text{CO}_3$  se décomposait thermiquement en  $\text{K}_2\text{O}$  à partir de 300 K et que la présence d'eau conduisait à température ambiante à une décomposition partielle de  $\text{K}_2\text{C}^{18}\text{O}$  en  $\text{K}_2^{18}\text{O}$  avec la formation de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ).

Il existe des études où le potassium a été déposé à l'état métallique sur des plans de graphites. Cette méthode a été utilisée par Sjovald ou par Chakaov pour étudier l'adsorption de  $\text{O}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  sur le potassium, les complexes formés ainsi que leur décomposition thermique sous vide. Sjovald [79] observe que pour des couvertures en oxygène respectivement faibles et fortes, la saturation en oxygène est obtenue respectivement pour  $\text{K/O} = 1$  et  $\text{K/O} = 2$ . Et suite à des études en TPD/TPR ils proposent la formation d'oxyde de potassium et/ou de complexes K-O-C. Chakarov [82] propose les décompositions suivantes :





- (a) adsorbé
- (g) gaz ; (s) substrat
- []+ probable mais non identifié
- A\* complexe non identifié contenant des atomes O et K et ayant une

fréquence de vibration de 27 meV

### ***2.3.4 Perte de potassium***

La littérature souligne que lors des prétraitements thermiques au début de la gazéification, des pertes de potassium en quantité plus ou moins importante sont observées.

Meijer et al. [76] observent lors de la gazéification à 1000 K sur des carbones activés, des pertes allant de 20 % à 40 % indépendamment de la quantité de catalyseur déposée. Cerfontain et al. [58] n'observent pas sur des matériaux similaires des pertes considérables en chauffant 1 heure à 1073 K sous He.

Tromp et CordFunke [57] concluent que la perte de potassium diminue avec la formation de complexe stable potassium - oxygène sur la surface du carbone. La quantité de complexes dépend de la quantité d'oxygène sur le carbone qui diminue avec l'augmentation de la température de prétraitement.

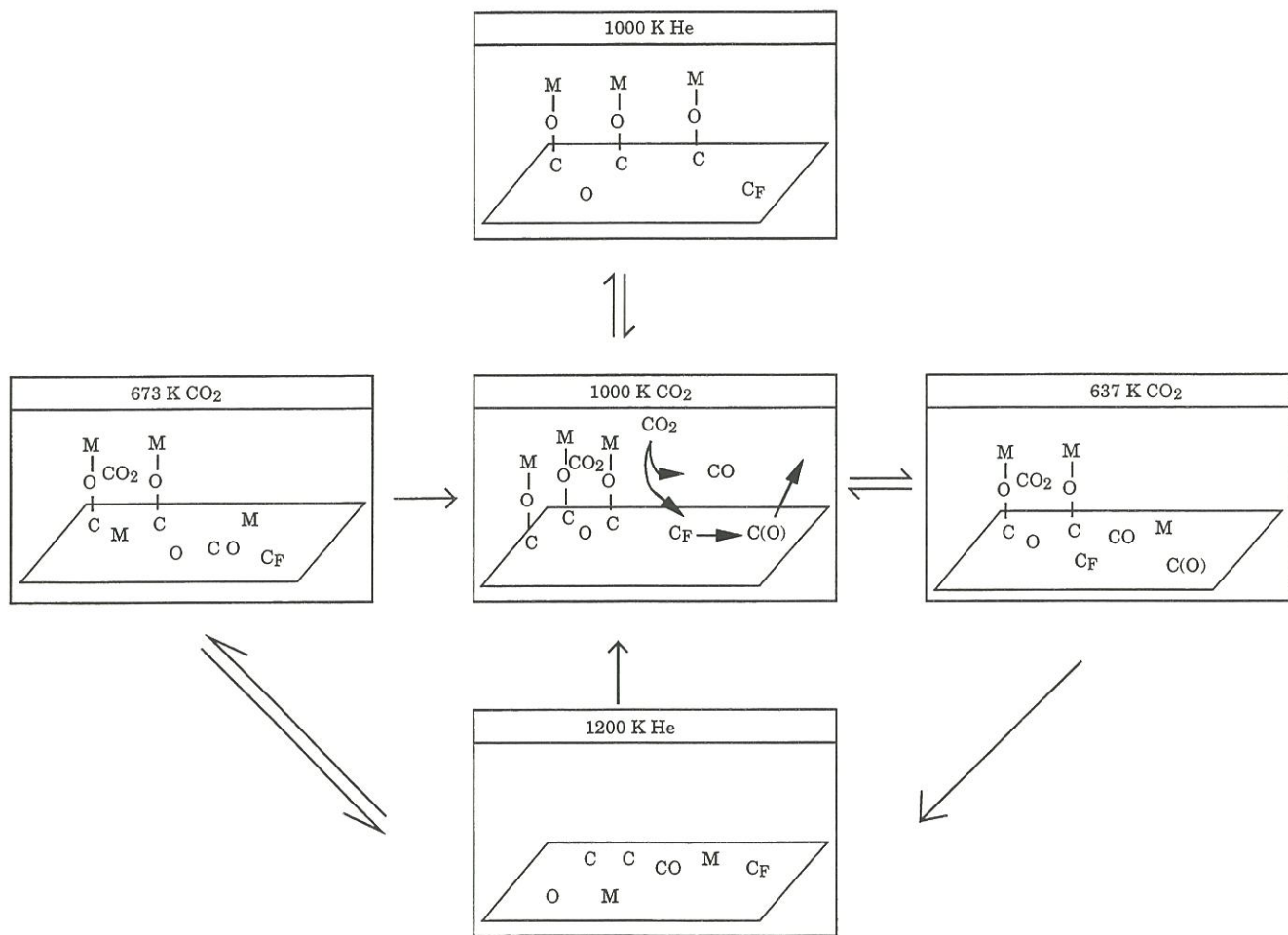


Fig.I.13 Modèle de Meijer [25] décrivant les interactions C-M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sous différentes conditions expérimentales

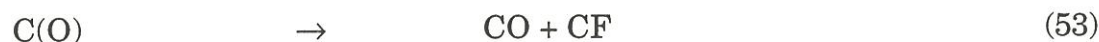
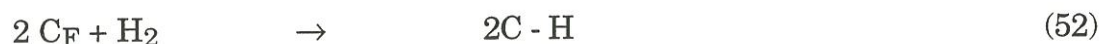
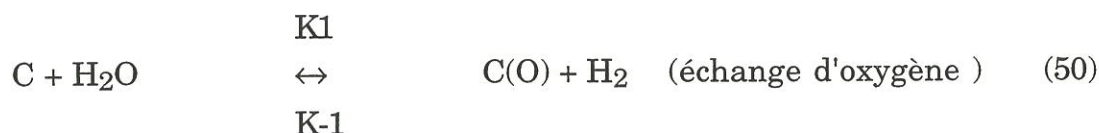
Les résultats de Kapteijn [60] ou de Sams et Shadman [81] supportent ces observations. Comme les noirs de carbone graphités contiennent moins de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène que les noirs de carbone activés, il y a une moins bonne stabilisation du catalyseur et  $K_2CO_3$  est plus facilement réduit en espèce métallique K et CO.

La plupart des études sur l'oxydation catalysée des carbones font appel au **taux de catalyseur initialement présent**, c'est à dire au rapport entre la masse de catalyseur déposé par rapport à la masse de carbone de l'échantillon. Or le plus souvent, la vitesse est fonction du taux de catalyseur à l'instant considéré. Meijer et al. [76] ont étudié l'évolution du taux de catalyseur présent lors de la réaction selon la nature du carbone, la température réactionnelle, le taux initial de catalyseur. Ils ont également établi des corrélations entre le taux de catalyseur présent sur la surface du carbone avec son activité et sa stoechiométrie (Fig.I.13). Les traitements en température sous gaz inerte au delà de 1200 K, occasionnent une perte de catalyseur, dépendante de la quantité déposée et de la nature de catalyseur. La quantité d' alcalin qui peut être stabilisée dans la matrice carbonée, croit de Na à Cs et avec le nombre d'atomes d'oxygène contenu dans le carbone. Les groupes phénolates et clusters sont restaurés complètement au dessus de 1000 K après une exposition sous un gaz oxydant.



**2.3.5- Inhibition de la réaction d'oxydation****a) Inhibition par H<sub>2</sub>**

Lorsque les houilles sont gazéifiées par la vapeur d'eau, l'inhibition par l'hydrogène est souvent observée [82]. Pour des pressions partielles de H<sub>2</sub> importante, la vitesse tend vers zéro. Pour expliquer cette diminution de la vitesse, ils proposent des combinaisons d'inhibition et de désactivation de sites actifs.



Mims et Pabst [50] considèrent que l'hydrogène inhibe la réaction de gazéification en favorisant la réaction inverse de la réaction "échange d'hydrogène" plutôt que par un phénomène de blocage de site par chimisorption.

**b) Inhibition par CO**

Le CO est un inhibiteur dans la réaction de gazéification en présence de CO<sub>2</sub>. Il existe alors deux théories. La première, proposée par Gasby et al. considère que l'inhibition par CO est due à sa chimisorption sur les sites C<sub>F</sub> [83].



La deuxième proposée par Ergun admet que l'oxydation du carbone est réversible [64]. L'inhibition par CO s'explique par sa capacité à réduire les complexes carbone - oxygène.



### c) Inhibition par CO<sub>2</sub>

L'effet d'inhibition par CO<sub>2</sub> a été également rapporté [84]. CO<sub>2</sub> facilite en effet la formation d'un carbonate alcalin inactif à basse température [68].

### d) Désactivation du catalyseur

La vitesse d'oxydation peut également diminuer suite à une diminution du nombre d'espèces catalytiques ou à leur désactivation [66]. Une partie du catalyseur, lors des prétraitement thermiques ou lors de la gazéification peut s'évaporer sous forme métallique ou d'oxydes. Des particules de catalyseur peuvent fusionner en une particule plus importante. La dispersion du catalyseur est alors plus faible, la vitesse d'oxydation diminue. La particule catalytique peut rencontrer de la silice pour former des silicates alcalins ou du soufre qui est considéré comme un poison pour les catalyseurs métalliques. Elle peut également réagir avec des espèces minérales conduisant alors à une diminution des espèces actives.



### **2.3.6- Figures d'attaque**

L'un des phénomènes étranges associé à la réaction catalysée de gazéification est le **mouvement des particules de catalyseurs** qui résulte de l'activité catalytique. En utilisant le graphite comme carbone, trois principales actions catalytiques ont été observées [75]:

#### a) "Channeling" profond

La particule catalytique creuse profondément la surface, créant des canaux dont les parois représentent plusieurs couches graphitiques.

#### b) "Channeling" monocouche

La particule de catalyseur taille des canaux monocouche pour gazéifier le carbone . Ces canaux sont abondants et se propagent à grande vitesse contribuant à l'augmentation de la vitesse d'oxydation.

#### c) "Pitting" et "edge récession"

Le catalyseur forme des trous profonds à la fois sur les plans basaux et de bordure. L' "edge recession" est une attaque similaire au "channeling". Elle peut mettre en jeu plusieurs couches ("multilayer edge" ou "monolayer edge").

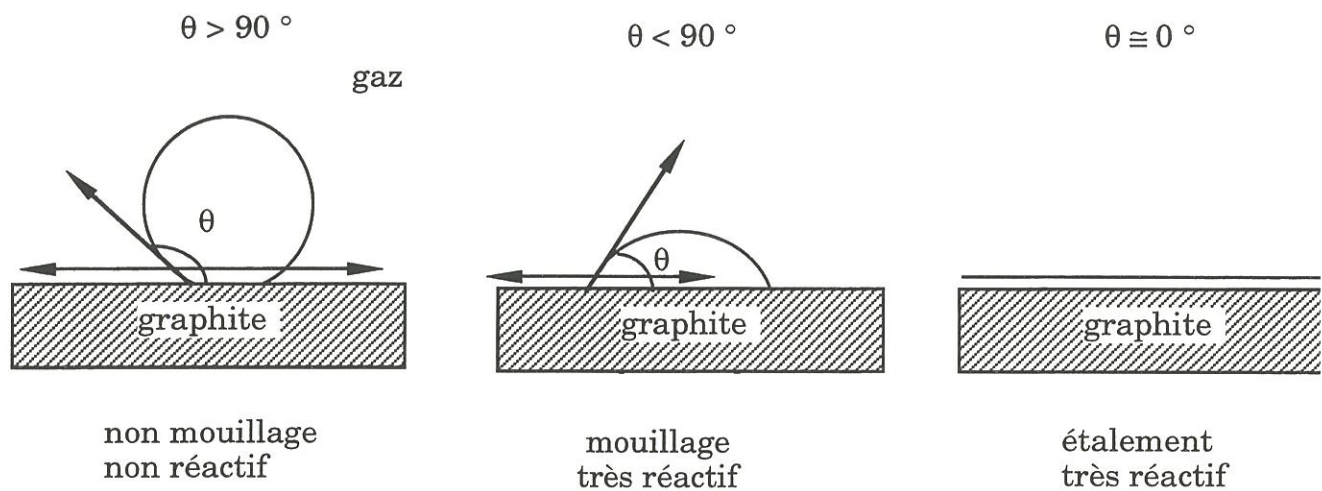


Fig.I.14 Influence du mouillage du catalyseur sur la réactivité du catalyseur [87]

| Catalyseur | Réactif                            | Morphologie                      | Autres observations  |
|------------|------------------------------------|----------------------------------|--|
| K          | H <sub>2</sub> O<br>O <sub>2</sub> | Edge recession<br>Edge recession | attaque préférentielle au niveau des faces<br>pas d'attaques préférentielles |

Tableau I.2 Exemples de figures d'attaques selon la nature du catalyseur et du gaz oxydant [88]



### ***2.3.7- Morphologie du catalyseur***

Les figures d'attaques observées lors de la gazéification catalysée d'un carbone sont caractéristiques de la morphologie du catalyseur et de ses interactions avec la surface [85]. Le degré de mouillabilité du catalyseur sur son support est décrit par l'équation de Young:

$$\boxed{\gamma_{gs} = \gamma_{ms} + \gamma_{mg}\cos\theta} \quad (55)$$

avec s = support, g = gaz, m = métal,  $\theta$  = angle de contact entre le support et la catalyseur,  $\gamma$  = tension de surface.

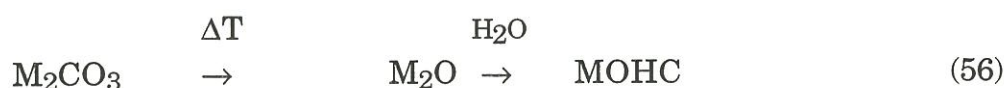
Lorsque les interactions entre le catalyseur et le carbone sont très fortes, le catalyseur forme un film sur la surface et les attaques sont du type "edge recession" (Fig.I.14). Lorsqu'elles sont faibles, le catalyseur aura la forme d'une particule discrète conduisant à une attaque locale ("pitting" ou "channeling").

La morphologie du catalyseur est fonction des conditions d'oxydation telles la température, la composition de la phase gazeuse et la nature du carbone.

La faculté qu'a un catalyseur de passer d'une situation à une autre suggère qu'il existe une certaine mobilité atomique à l'intérieur de la particule à des températures inférieures à son point de fusion. Baker [61] a constaté expérimentalement que cette température de mobilité coïncide avec la température de Tamman :  $T_{\text{tamman}} = T_{\text{fusion}} \times 0,52$  (fusion en Kelvin). La température de Tamman est la température minimum où un solide développe des interactions solide - solide. A cette température, un changement rapide de la vitesse des ions et des atomes est observé. Les interactions sont donc faibles

entre la particule et le support et on observe alors un mouvement de la particule catalytique. Il faut noter que pour l'oxydation du carbone, la catalyse intervient à des températures inférieures à la température de Tamman. La réaction  $C + O_2$  qui est exothermique ( $\Delta H(C-O_2) = -94$  kcal/mol), augmente la température du catalyseur et induit la mobilité nécessaire pour que les particules mouillent les atomes de bordures (passées d'un état non mouillant à un état mouillant).

D'autre part, une modification de la phase gazeuse peut entraîner une modification de l'état physique du catalyseur. Le tableau 2 [86] rappelle les différentes figures d'attaques selon la phase gazeuse. Huntiger et al. [87] montrent que la température de fusion de " $K_2CO_3$ " diminue de  $891^\circ C$  à  $874^\circ C$  lorsque la phase gazeuse passe de l'argon à un mélange équimolaire Ar -  $H_2O$ . et que l'angle de contact pour  $K_2CO_3$  est très faible une fois le point de fusion atteint ( $\theta = 18^\circ$ ). La température et la présence d'eau favorisent les réactions suivantes :



La mouillabilité est favorisée par la formation de KOH (le point de fusion de KOH est de  $406^\circ C$  contre  $891^\circ C$  pour  $K_2CO_3$ ) et d'oxyde de surface suite à l'oxydation par l'oxygène.

La nature du carbone est un paramètre important jouant sur la mouillabilité du catalyseur. Pantano et al. [88] ont montré que l'état de surface d'un matériau carboné fibreux joue sur la mouillabilité, en constatant que l'angle de contact d'un verre à base d'oxyde d'alcalin variait selon la nature de la fibre(ex brai ou ex-PAN).

Cerfontain [59] établit des corrélations entre la mouillabilité et l'activité catalytique. Pour le graphite, qui est hydrophobe, le point de fusion des

carbonates est un point important pour obtenir l'activité catalytique. Les autres matériaux carbonés sont souvent suffisamment hydrophiles pour assurer une certaine mouillabilité et l'ordre d'activité des différents carbonates alcalins est en accord avec les calculs thermodynamiques.

### **3- INFLUENCE DE L' OXYDATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DES COMPOSITES C/C**

#### **3.1- Présentation des composites C/C**

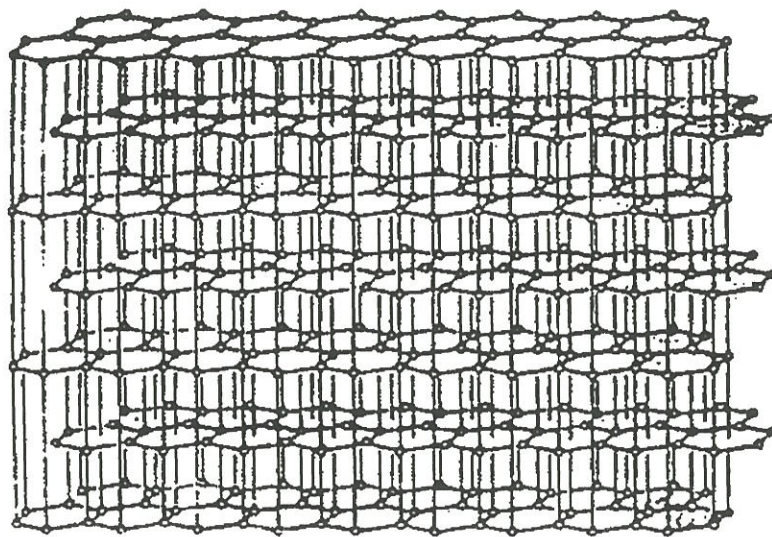
##### ***3.1.1- Nature des constituants***

La littérature sur l'oxydation des C/C est très étendue car il existe une multitude de matériaux de nature différente qui se distinguent par leurs constituants initiaux (fibre et matrice) et par leur mode d'élaboration (imprégnation par voie liquide, infiltration par voie gazeuse, traitement thermique...).

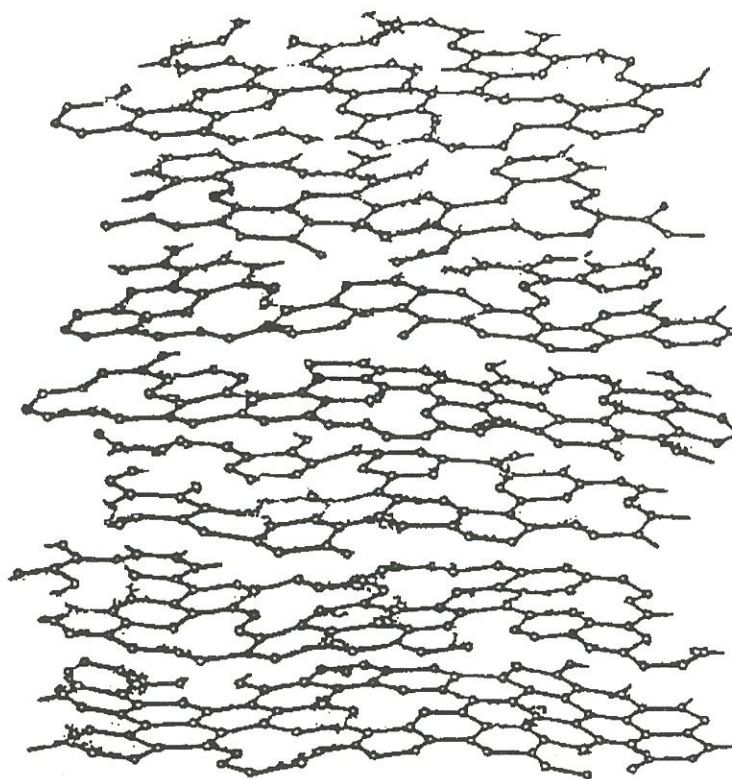
Les **fibres de carbone** peuvent être classées selon la nature de leur précurseur (polyacrylonitrile, rayonne, brai ou benzène). Les procédures d'élaboration ainsi que les caractérisations physico-chimiques et mécaniques sont décrites dans les références [89,90].

La densification de la préforme fibreuse se caractérise par le type de voie utilisée (liquide ou gazeuse) et par les traitements thermiques (pyrolyse, carbonisation et graphitisation) [90,91].





a) Structure du graphite



b) Structure turbostratique

Fig.I.15 Différence de structure entre le graphite et le pyrocarbone

La densification par **voie liquide** utilise deux familles de précurseurs: les résines thermodurcissables (résine phénolique, époxyde,...) et les brais.

La densification par **voie gazeuse**, appelée CVI (Chemical Vapor Infiltration) est réalisée par craquage de gaz à base d'hydrocarbures (méthane, propane, propylène...). Elle conduit à la formation de pyrocarbone qui possède une structure turbostratique (Fig.I.15). Les conditions de pression et de température, les temps de résidence vont déterminer la nature du pyrocarbone déposé (isotrope, granulaire et laminaire) Les pyrocarbones laminaires sont classés selon 3 familles qui sont dans l'ordre d'anisotropie structurale croissante :

PyC laminaire sombre < PyC laminaire lisse < PyC laminaire rugueux

Les matériaux C/C se différencient ensuite par le nombre et l'ordre des cycles de densification et de traitement thermique. L'examen microscopique en lumière polarisée est l'une des techniques permettant d'établir ce classement en fonction du degré d'orientation des plans graphitiques [92].

### ***3.1.2- Architecture du renfort***

Les composites C/C se différencient ensuite par l'architecture de leur renfort qui est conçue selon les performances recherchées (tenue au choc thermique, résistance à l'impact et à la fatigue, forte résistance mécanique en température).

- 1D Forte anisotropie
- 2D (0/90°), bonne tenue dans le plan, mais faible résistance au délaminage



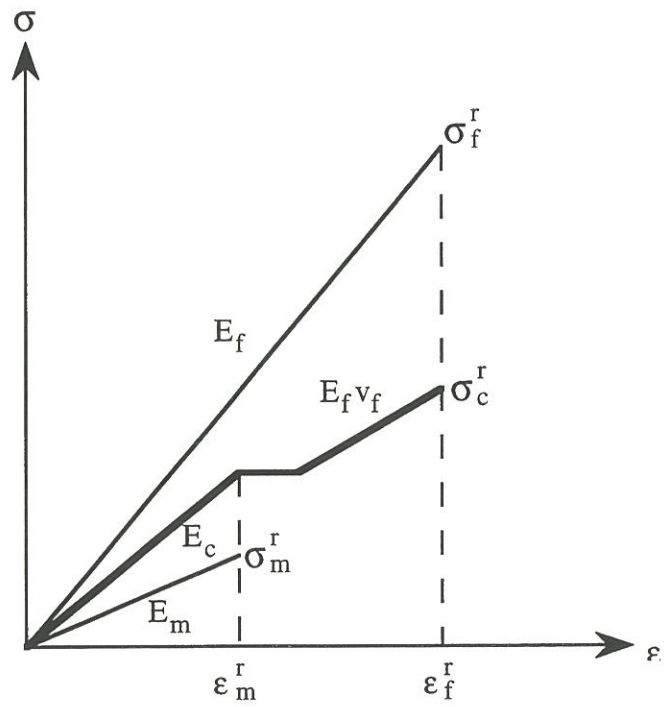
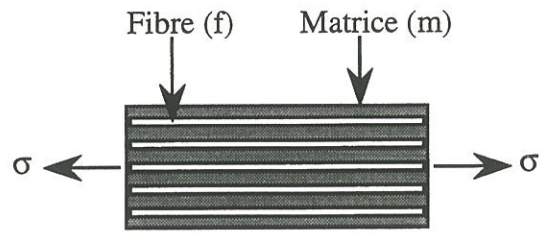


Fig.I.16 Représentation schématique du comportement d'un composite inverse unidirectionnel [93]

- 2,5D Tenue au délaminage améliorée par aiguilletage de fibre dans la direction orthogonale au plan de tissus ou grâce à un tissage des plis constituant le stratifié (procédé "interlocked")
- 3D le renfort est continu dans les 3 directions orthogonales

La structure du renfort est un paramètre important dans le comportement mécanique du matériau.

### ***3.1.3- Comportement mécanique des composites C/C***

Les composites C/C s'inscrivent en général dans la catégorie des composites inverses, à savoir que la fibre est plus rigide que la matrice et que la matrice est plus fragile que la fibre [93] (Fig.I.16). Le comportement mécanique des C/C est fonction, d'une part du processus d'élaboration et, d'autre part, de l'architecture du renfort.

#### a) Influence des traitements thermiques sur le mode de rupture

Le traitement thermique du matériau ainsi que les vitesses de montée ou de descente en température lors de l'élaboration sont également des paramètres fondamentaux dans le comportement mécanique du matériau. Ainsi, sur un composite unidirectionnel élaboré par **voie liquide**, Zaldivar [94] a défini 3 régimes de rupture, présentés à la figure I.17 selon la température de traitement :

- jusqu'à 1000°C (carbonisation), la rupture de la matrice provoque celle du composite du fait de la forte liaison fibre-matrice,

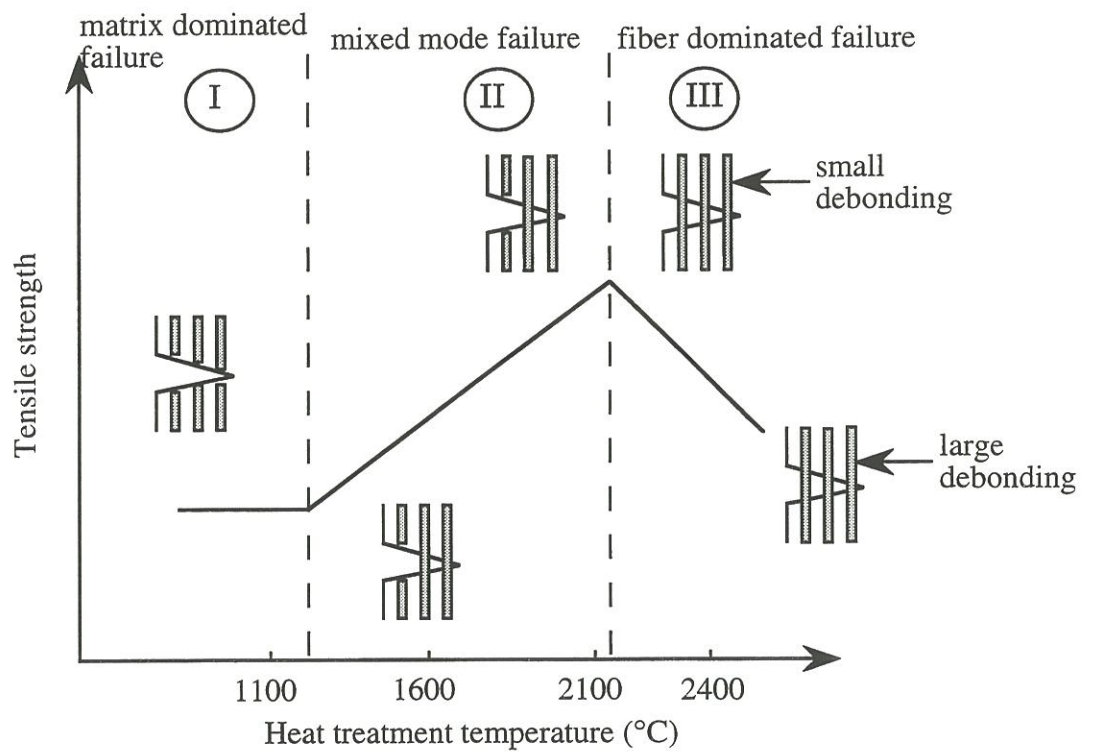


Fig.I.17 Représentation schématique des modes de rupture en fonction de la température d'élaboration [96]

- entre 1000°C et 2000°C la liaison fibre-matrice s'affaiblit, provoquant à terme une fissuration matricielle pontée par les fibres avec une faible décohésion fibre-matrice au droit de la fissure. On obtient alors la configuration dissipative optimale recherchée dans le comportement mécanique des composites,
- le traitement thermique au delà de 2000°C (graphitisation) conduit à une décohésion fibre-matrice (voire intramatricielle) importante. La rupture du composite s'apparente à celle du fil non imprégné.

### b) Influence des cycles thermiques sur l'endommagement

#### initial du matériau

La forte anisotropie de la matrice par rapport à la fibre provoque généralement un endommagement initial [95-98]. Dans le 2D de Oh et Lee [96], le matériau C/C présente des décohésions fibre-matrice imputables à la différence entre les coefficients de dilatation thermique radiaux entre la fibre et la matrice ainsi qu'à la présence de fissures annulaires à proximité de la fibre. La forte anisotropie de la matrice et la faiblesse de la tenue interfaciale en sont la cause.

Siron [97] sur un 2,5 D (satin de 8 aiguilleté ) observe, de plus, des fissures à l'intérieur des fils à proximité des fibres et aux croisements des fils. L'évolution de cet endommagement initial permet une relaxation partielle des contraintes résiduelles d'origine thermique.



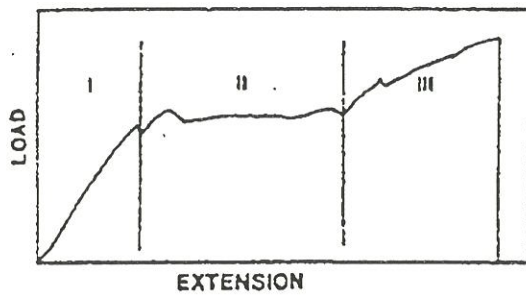
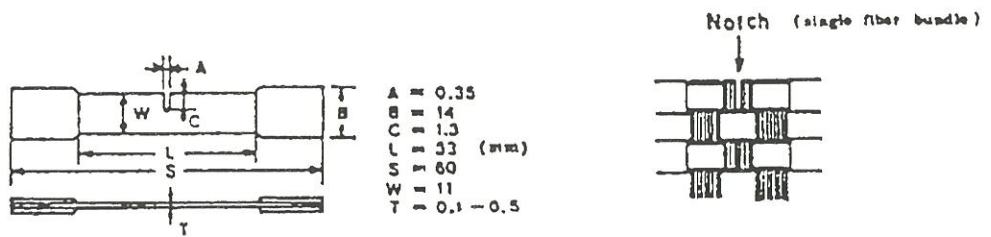


Fig.I.18 Courbe de comportement d'une éprouvette entaillée C/C sous sollicitation de traction uniaxiale [102]

### ***3.1.4 Influence de l'architecture du renfort***

#### a) Influence sur la rupture

La direction de sollicitation par rapport à l'architecture du renfort fibreux est un paramètre essentiel. Pollock [99] a mis en évidence l'influence du tissage sur le comportement à rupture des composites en soulignant que la rupture était dictée par les fils longitudinaux.

#### b) Influence sur le comportement mécanique

L'architecture du renfort va également déterminer l'évolution de la déformation sous une sollicitation imposée.

L'analyse microscopique de l'endommagement des C/C sous charge a été étudiée par Sohn [101] et Siron [97] respectivement sur des matériaux 2D et 2,5 D. Le premier a observé sur des éprouvettes de traction entaillées que l'endommagement matriciel se développe dans la phase II à charge imposée (Fig.I.18). L'orientation des fissures matricielles amorcées en fond d'entaille dans les fils longitudinaux est déterminée par l'action conjuguée de la sollicitation axiale et des fils transversaux sur les fils longitudinaux. La structure anisotrope du pyrocarbone favorise un trajet de la fissuration comportant une succession de bifurcations à 90° au sein de la matrice via des décohésions fibre-matrice. Ces fissures matricielles annulaires sont facilement observables dans la section transversale des fils transversaux et dans les surfaces de rupture que montrent des ruptures en marche d'escalier de la gaine matricielle.

Siron observe sur un 2,5D que sous charge imposée, les fissures issues de l'élaboration (intrafiles et interfiles) progressent régulièrement suivies

| Matériaux               | Domaine de température | Ea (kJ/mole) |
|-------------------------|------------------------|--------------|
| Composite C/C           | 500-800                | 140-180      |
| C/C sous forme de nappe | 400-600                | 164          |
|                         | 600-900                | 8            |
| Poudre de graphite      | 600-900                | 184          |
| Composite C/C           | en dessous de 600      | 184          |
|                         | au dessus de 800       | 20           |
| Fibre de carbone        | au dessous de 465      | 181          |
|                         | au dessus de 465       | 79           |
| Composite C/C 2D et 3D  | 400-600                | 47/23        |
|                         | 600-700                | 116/67       |
|                         | 750-1000               | 21/26        |

Tableau I.3 Energie d'activation pour l'oxydation de différents matériaux carbonés [103]

de macro-fissures matricielles qui se développent principalement dans une direction perpendiculaire à la direction de sollicitation. Il observe un comportement élastique endommageable avec déformations anélastiques du matériau sous charge uniaxiale et attribue la non-linéarité des déformations aux différents modes de fissuration de la matrice.

### **3.2- L'oxydation des composites C/C**

La bibliographie sur l'oxydation des C/C est également riche et variée de par la diversité des C/C employés et des conditions d'oxydation. Leur réactivité est toujours fonction des paramètres fondamentaux suivants :

- microtexture
- structure
- taux d'impuretés

Les différentes techniques d'élaboration utilisées, le choix des constituants conduisent à des réactivités différentes. Le tableau I.3 [101] rassemble les valeurs des énergies d'activation apparente obtenues sur différents C/C.

La structure de la fibre est déterminante dans l'oxydation du composite. Jones et al. [102] ont montré sur un 3D, constitué de fibres ex-PAN ou ex-Brai que la microtexture de la fibre influence celle de la matrice et ainsi les propriétés physiques du matériau et, par conséquent, le comportement à la gazéification. Lamouroux [103] a pu comprendre le comportement d'un composite C/SiC 2D en environnement oxydant, après une étude approfondie de l'oxydation de la fibre T300 où il explique la grande réactivité de cette dernière vis à vis de l'oxygène par la présence de nanoporosités à sa périphérie. La



microtexture des fibres va dicter le volume de la porosité ouverte. L'utilisation de fibres plus réactives à l'état initial (ASA, porosité et rugosité plus importantes) conduit à une liaison fibre-matrice plus forte. La diminution de la porosité ouverte [103] et de la taille des pores va diminuer la vitesse d'oxydation respectivement par la limitation de la surface accessible à l'oxygène et par l'apparition de phénomènes diffusionnels. Ainsi en partant de constituants plus réactifs, on obtient de façon paradoxale des C/C plus résistants à l'oxydation.

La nature de la matrice a également une influence sur l'oxydation d'un C/C. L'oxydation d'un C/C densifié par une matrice anisotrope [105] se caractérise par une réactivité plus faible qu'un C/C constitué d'une matrice isotrope. Dans le premier cas, l'attaque est localisée à l'interface fibre/matrice alors qu'elle est uniforme au niveau de la matrice dans le second cas.

Sur des C/C qui n'ont pas subi de traitement thermique à haute température (THT), l'analyse de la structure [106], de la réactivité de chaque composant et du profil complet de l'oxydation du matériau était nécessaire et voire suffisante pour comprendre sa résistance à l'oxydation.

Cependant, Louys [15] a montré que la texture des constituants du matériau était très différente quand celle-ci était étudiée isolément ou au sein du composite, surtout après un traitement thermique final. La réactivité intrinsèque ( $r_i = \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \cdot \frac{1}{ASA}$ ) du C/C n'est pas une grandeur additive vis à vis de la réactivité des constituants. En effet, dans l'élaboration des composites, entrent en jeu les impuretés, une porosité et une organisation cristalline différente ainsi que des contraintes résiduelles ou des fissures d'origine thermique. Sur un composite unidirectionnel (ex PAN densifié par CVD), le THT conduit à un changement structural plus prononcé du pyrocarbone que celui de la fibre car la matrice contrairement à la fibre est graphitable.



Le THT entraîne un retrait de la fibre et du pyrocarbone perpendiculairement à l'axe de la fibre. La meilleure organisation du pyrocarbone conduit à des décohésions au niveau de l'interface fibre-matrice. Il y a une augmentation de la densité apparente. La surface spécifique augmente suite à la production de microfissures, mais en contre partie, la diminution de la teneur en hétéroatomes au sein de la fibre a un effet opposé sur la résistance à l'oxydation. Le THT conduit globalement à une décroissance de la réactivité du composite essentiellement à cause d'une meilleure organisation cristalline du pyrocarbone.

### **3.3- Influence de l'oxydation sur le comportement mécanique de composites C/C**

Si les études sur les changements de microtexture selon l'oxydation ou sur les micromécanismes d'endommagement de matériaux non oxydés sont assez nombreuses, très peu ont essayé d'établir des corrélations entre les propriétés mécaniques des éprouvettes oxydées et les changements microstructuraux induits par l'oxydation. L'oxydation des matériaux carbonés entraîne généralement une chute importante des propriétés mécaniques.

Crocker et McEnaney [107] ont étudié l'influence du taux d'oxydation sur des éprouvettes de flexion d'un C/C (résine/satin à fibres ex-Rayonne traité à 2300°C). A 10 % d'oxydation, le module élastique et la contrainte à rupture en flexion diminuent respectivement de 30 % et 50 %. Des résultats similaires ont été trouvés [108] pour des C/C contenant des fibres coupées dans une matrice CVI. L'oxydation modifie le mécanisme de rupture en flexion. A l'état non oxydé, la rupture est catastrophique avec un important délaminage. Après

oxydation, suite à l'affaiblissement de la liaison fibre-matrice, la fissuration se fait de manière plus progressive, transversalement au fil. Les interfaces fil/fil ne semblent pas être affectées.

Cependant, l'oxydation en modifiant la nature des interfaces fibre/matrice peut augmenter dans certains cas, la résistance mécanique du matériau. Ahearn et al. [109] ont étudié les évolutions du mode de rupture selon le régime cinétique d'oxydation sur un C/C (matrice ex-brai, fibres ex-PAN) pour des très faibles taux d'oxydation. En régime chimique à 450°C, l'oxydation se fait à l'interface fibre/matrice, affaiblissant la liaison fibre-matrice. Le fait d'oxyder légèrement le matériau à basse température à 1,4 % permet, d'une part, de modifier le mode de rupture (Fig.I.17) en passant d'un mode III (type rupture fragile, forte liaison fibre-matrice) à un mode de type I, où la rupture est moins catastrophique [110] et, d'autre part, d'augmenter de 65% la résistance mécanique en flexion. Un taux d'oxydation plus important a pour conséquence ensuite de diminuer les propriétés mécaniques.

L'étude bibliographique a souligné la richesse des travaux publiés sur l'oxydation des matériaux carbonés et sur le comportement mécanique des composites C/C non oxydés. Elle a mise en valeur l'importance des résultats sur la gazéification des noirs de carbone ou des charbons en présence de carbonate de potassium sous CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O. Elle a fait apparaître la complexité des mécanismes d'oxydation carbone-oxygène en l'absence de catalyseur. Elle met en évidence le faible nombre des travaux, d'une part, sur **l'oxydation catalysée** des carbonés **sous air** et en **présence d'humidité** et, d'autre part, sur l'influence de l'oxydation sur le **comportement mécanique** de carbone/carbone.

## **CHAPITRE II**

### **PRESENTATION DES MATERIAUX**

### **ET DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES**





## 1- INTRODUCTION

L'objet de ce chapitre est de présenter, d'une part, les différents matériaux considérés dans cette étude ainsi que les techniques principales mises en oeuvre pour les caractériser en précisant le principe de la mesure et les procédures opératoires. Il s'agit, d'autre part, de décrire précisément la structure et la microtexture du matériau à l'état initial afin de mieux comprendre ensuite l'action de l'oxydation sur le matériau et l'influence des divers traitements qui ont été effectués sur le matériau.

## 2- PRESENTATION GENERALE DES MATERIAUX

Les matériaux utilisés ont été spécialement réalisés pour cette étude. Il s'agit de composites carbone-carbone 2,5 D (C/C 2,5 D).

La préforme fibreuse utilisée pour élaborer le composite est élaborée à partir de fibres ex-PAN. Elle est constituée d'un empilement de nappes orientées dans le plan (une est notée X, les autres  $Y_i$ ) et liées entre elles par un aiguilletage suivant la direction perpendiculaire (notée Z) qui entraîne une certaine quantité de fibres suivant la direction Z. La fraction volumique totale des fibres dans le matériau final est d'environ 0,22 à 0,25. Puis la préforme fibreuse subit un traitement thermique pour stabiliser structurellement la fibre et éliminer les impuretés. La densité des fibres est de l'ordre de 1,75 et leur diamètre moyen est 7,35  $\mu\text{m}$ .

La préforme est ensuite densifiée par CVI (Chemical Vapor Infiltration) [111-116]. Il s'agit d'une densification à basse température et à basse pression



par dépôt d'une phase carbonée à partir d'un mélange approprié de gaz précurseurs. La matrice déposée est du **pyrocarbone laminaire rugueux**.

Le composite peut subir en final un traitement thermique à haute température (THT).

Les besoins de l'étude ont nécessité l'utilisation de 5 types de matériaux notés MBT, MHT, MHTc, MBTc et MHTa. Ils ont subi le processus d'élaboration précédent. Le matériau **MBT** est un composite C/C n'ayant pas subi le THT contrairement aux trois autres. Les matériaux **MBTc** et **MHTc** se différencient respectivement des matériaux MBT et MHT par une opération supplémentaire, qui consiste à déposer un catalyseur d'oxydation en surface. Le matériau **MHTa** se distingue du matériau MHT, par un taux de fibre en Z 2,5 fois plus important.

### **3- PRESENTATION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

L'étude expérimentale s'est appuyée en fait sur deux familles de techniques pour caractériser les échantillons sur le plan physico-chimique et sur le plan mécanique. La première famille est constituée de :

- l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour mesurer la vitesse d'oxydation suivant les conditions d'oxydation,
- la diffraction X (DRX) pour caractériser structurellement les matériaux,
- les techniques révélant les transformations morphologiques (densité à l'hélium, microscopie optique et électronique),
- les techniques soulignant les évolutions de surface (BET, ASA, XPS).

### 3.1- Techniques de caractérisation physico-chimique

#### 3.1.1- Analyse thermogravimétrique

##### a) Description

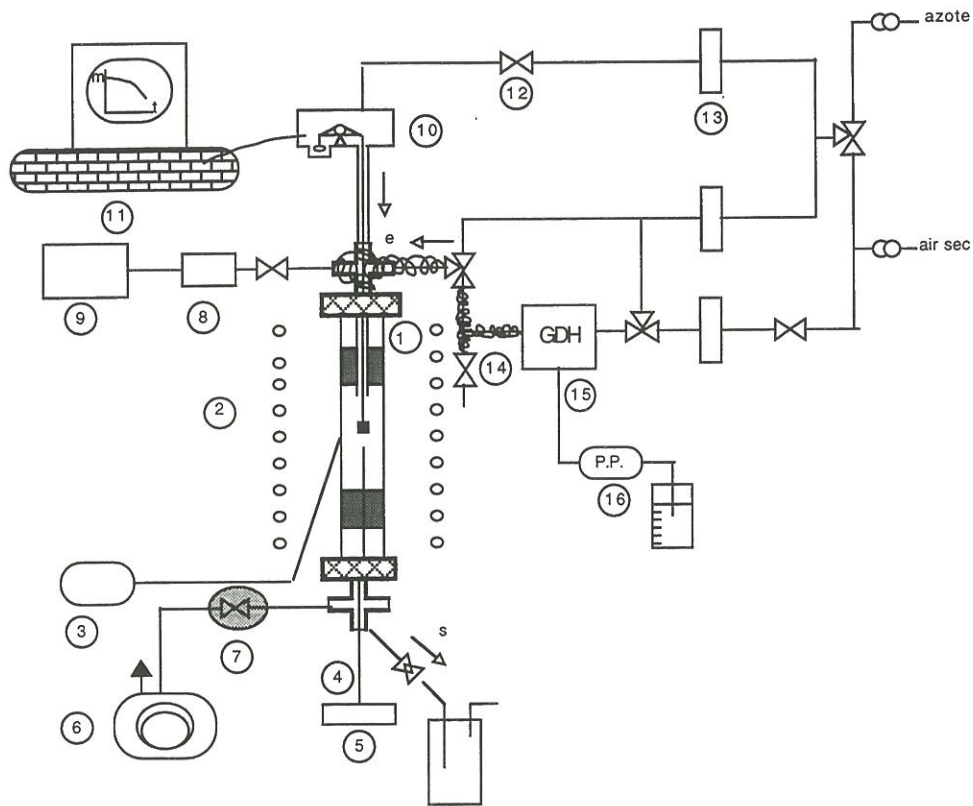
Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées dans trois fours différents : le TAG 24<sup>(1)</sup>, et les fours F1 et F2 conçus et réalisés au LCTS pour les besoins de l'étude.

Le TAG 24<sup>(1)</sup> est un appareil d'analyse thermogravimétrique équipé d'une microbalance et de deux fours symétriques. Ces derniers permettent d'obtenir un signal plus pur en faisant abstraction de la poussée d'Archimède qui varie avec la température du milieu réactionnel. C'est un appareil très précis mais qui est limité par un volume et une charge utile faibles. Le fait de travailler sur des oxydations catalysées, qui peuvent présenter des vitesses très rapides et donner alors naissance à des problèmes d'appauvrissement de la phase gazeuse en oxygène, nous a conduit à modifier les systèmes d'arrivée des gaz. Une ligne secondaire a été utilisée pour multiplier le débit nominal par deux (10 l/h). L'écoulement est de type laminaire ( $Re = 1$  avec  $\phi_{int} = 17$  mm). Le porte échantillon et la canne de suspension sont en alumine.

Les deux autres fours F1 et F2 ont été réalisés au LCTS dans le cadre de la présente étude pour oxyder les éprouvettes de caractérisation mécanique. Le second avait également comme objet de permettre l'étude de l'influence de l'humidité sur l'oxydation des composites C/C. Ce sont des fours résistifs verticaux au centre desquels est placé un tube de verre de silice ( $\phi_{int} = 50$  mm) fermé par des manchons inoxydables. La zone isotherme est suffisamment

---

(1) TAG. 24, Setaram, France



- |                              |                                    |                         |
|------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| ① tube de silice             | ⑦ vanne de régulation de pression  | ⑫ vanne                 |
| ② four résistif              | ⑧ jauge de pression                | ⑬ débitmètre massique   |
| ③ programmeur de température | ⑨ manomètre                        | ⑭ cordon chauffant      |
| ④ thermocouple               | ⑩ microbalance                     | ⑮ générateur d'humidité |
| ⑤ thermomètre                | ⑪ système d'acquisition de données | ⑯ pompe péristaltique   |
| ⑥ pompe à vide               |                                    |                         |

Fig.II.1 : four d'oxydation F<sub>2</sub> à taux d' humidité variable

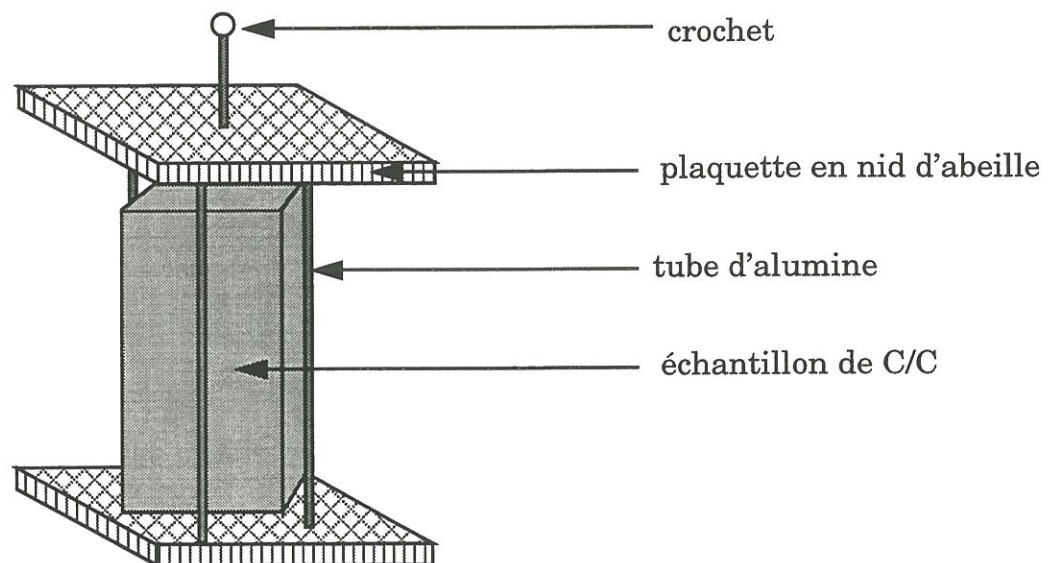


Fig.II.2 Porte-échantillon en alumine



étendue ( $L(\text{isotherme})=12 \text{ cm}$  à  $\pm 3^\circ\text{C}$ ) pour permettre une oxydation uniforme des éprouvettes de grande taille.

Plus précisément, le four F1 est équipé d'une millibalance <sup>(2)</sup>. Elle a permis le suivi des pertes de masse des éprouvettes lors des oxydations rapides à  $800^\circ\text{C}$ . Ces balances conçues pour des mesures ponctuelles, connaissent un problème de dérive dans le temps lorsque la durée de l'expérience est de plusieurs heures. Ainsi pour les oxydations très lentes (e.g. sans catalyseur à  $550^\circ\text{C}$ ), afin de s'affranchir des problèmes de dérive de la balance et d'optimiser le temps consacré aux oxydations, les éprouvettes sont oxydées par série de trois avec un relevé journalier de la masse de chacune.

Le four F2 reprend le même principe que le four précédent. Il se différencie par des équipements plus performants (Fig.II.1). Sa description détaillée est présentée à l'annexe 1. Il est couplé à une microbalance <sup>(3)</sup> B85 (dérive très limitée) reliée à un système d'acquisition automatique permettant d'oxyder des éprouvettes à une perte de masse voulue. Il permet également des oxydations à taux d'humidité variable. En effet, en amont un générateur d'humidité permet de mélanger de la vapeur d'eau et de l'air sec dans les proportions désirées tout en gardant le débit total constant.

Les porte-échantillons de ces 2 fours ont la forme d'une cage constituée de 2 plaques en zircone reliées entre elles par des tubes d'alumine (Fig.II.2). Les plaques ont une structure en nid d'abeille afin de faciliter les échanges gazeux à proximité des éprouvettes. Les porte-échantillons sont reliés à la balance par un fil en tungstène.

---

<sup>(2)</sup> PM 400 de Mettler, précise à  $10^{-3}$  g, Allemagne.

<sup>(3)</sup> Modèle B85, Sétaram. précise à 2,5 mg (portée maximale = 50 g), France.



### b) Conditions expérimentales

Les oxydations sont réalisées à la pression atmosphérique ( $P_{\text{totale}} = 100 \text{ kPa}$ ). Les gaz principalement utilisés sont des mélanges d'azote et d'oxygène :

- air reconstitué N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (80/20) <sup>(4)</sup>,
- air comprimé qui est doublement filtré, d'une part, pour éliminer les hydrocarbures, d'autre part, pour éliminer l'humidité résiduelle par un générateur d'air sec assurant un taux volumétrique en H<sub>2</sub>O inférieur à 2,5 ppm.

L'utilisation du générateur d'humidité a permis de charger les gaz précédents en humidité avec des pressions partielles en vapeur d'eau de 5 et 50 kPa. La régulation des débit gazeux est assurée en amont par des débitmètres massiques. Le débit total est constant. Il a été fixé à 11 l/min. Cette valeur assure une consommation d'oxygène de l'air inférieure à 10% dans les conditions les plus défavorables (i.e. à 650°C en présence de catalyseur, soit une vitesse de l'ordre de 100%/h) et un écoulement de type laminaire ( $Re = 24$ ).

Les oxydations se sont déroulées à température constante. La montée (50°C/min) et la stabilisation à la température d'oxydation se font sous courant d'azote. Le temps est décompté à partir du moment où la commutation azote → air a été faite. En supposant un écoulement de type "piston", le remplacement de l'azote par l'air, dans le cas le plus défavorable (débit faible à l'ATG) s'effectue en 10 minutes. Les expériences montrent que ce phénomène n'a pas d'influence sur l'évolution de la vitesse d'oxydation dans les conditions

---

<sup>(4)</sup> air reconstitué, qualité K (H<sub>2</sub>O < 3 ppm ) de l'Air Liquide, France

d'oxydation considérées durant cette étude. Les vitesses d'oxydation pour une condition donnée sont similaires quel que soit le type de four utilisé (ATG, F1, F2). Le système d'acquisition de données permet à la fois l'enregistrement du signal de perte de masse et son traitement numérique (élimination du bruit).

c) Traitement des données et notations

Les vitesses sont déterminées en dérivant la perte de masse en fonction du temps et exprimées en %/h, c'est à dire :

$$v_p = - \left( \frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} \right) \times 100 \quad \text{avec} \quad m_0 = \text{masse initiale.} \quad (57)$$

Elles sont exprimées soit en fonction du temps soit en fonction du taux d'oxydation  $\tau_{ox}$  qui est défini de la manière suivante:

$$\tau_{ox} = \frac{(m_0 - m)}{m_0} \times 100 \quad (\tau_{ox} \geq 0) \quad (58)$$

Les taux d'oxydation étudiés étant faibles, il n'est pas nécessaire d'exprimer les vitesses d'oxydation en fonction de la masse de carbone à l'instant t.

### **3.1.2- Analyses élémentaires**

#### a) Analyse élémentaire pour l'ensemble des éléments

Les analyses élémentaires sur les matériaux MHT et MBT ont été confiées à l'extérieur <sup>(5)</sup> . Les analyses minérales, sont obtenues après calcination des échantillons à 800°C dans un creuset en platine. Les cendres sont alors dissoutes dans une solution d'acide nitrique concentré. Après dilution, les éléments sont dosés par ICPMS <sup>(6)</sup>

#### b) Analyse du potassium par émission atomique

Les analyses du taux de potassium déposé en surface sur les matériaux MHTc et MBTc ont été réalisées par émission atomique en utilisant un spectromètre de flamme.

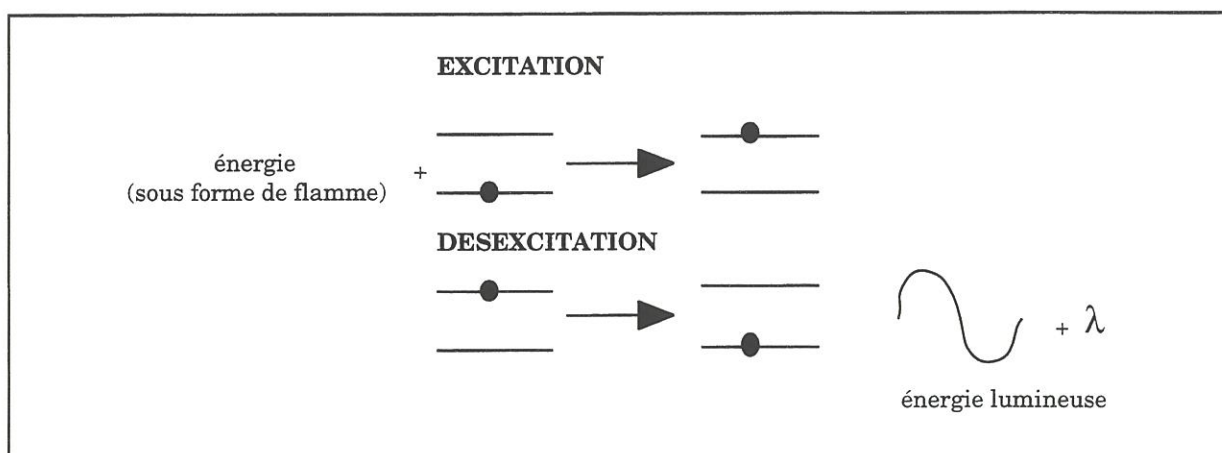
##### b1- Principe de l'émission atomique

L'analyse repose sur le principe suivant : chaque élément possède un certain nombre d'électrons associés à son noyau. L'état normal et stable est appelé l'état fondamental. Si une énergie suffisante est apportée à l'atome, l'énergie est absorbée par un électron qui passe à un état excité. Si cet état est instable, il revient à l'état fondamental en émettant un rayonnement lumineux caractéristique de l'élément et dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément.

---

<sup>(5)</sup> CNRS de Vernaison, France

<sup>(6)</sup> Inductively plasma mass spectroscopy



Pratiquement, l'élément à doser est dissous dans une solution. Cette dernière est pompée suivant un débit donné puis vaporisée dans une flamme. L'excitation de l'élément à doser est apportée par l'énergie de la flamme. L'énergie lumineuse est recueillie par un spectrophotomètre réglée à une longueur d'onde caractéristique de l'élément.

## b2- Procédure expérimentale

- Préparation expérimentale

L' échantillon (de masse connue) est mis dans un bécher avec une solution de  $\text{HNO}_3$  <sup>(7)</sup> à 3,1% (% volumique) de manière à dissoudre les composés à base de potassium situés à la surface de l'échantillon [76]. L' ensemble est placé dans une enceinte sous vide primaire où l'on vient régulièrement casser le vide de manière à bien faire pénétrer la solution acide dans la porosité du matériau. Puis il est passé aux ultrasons avant d'être porté à ébullition durant 20 minutes. Après refroidissement , la solution est diluée avec de l'eau ultrapure dans une proportion (10/40). L'ensemble solution-échantillon est à nouveau pesé ce qui permet de connaître précisément ( à  $10^{-4}$  g ) le coefficient de dilution.

<sup>(7)</sup> NORMATOM, PROLABO, France



• Conditions expérimentales

Les mesures de taux de potassium ont été réalisées<sup>(8)</sup> sur un spectrophotomètre de flamme<sup>(9)</sup> dans les conditions expérimentales suivantes:

- longueur d'onde 766,5 nm, largeur de fenêtre 0,7 nm,
- flamme : air -acétylène,
- l'étalonnage de l'appareil est réalisé à partir de 3 solutions étalons de potassium (0,125 mg/l - 0,4 mg/l - 0,8 mg/l).

• Traitement des données

Les mesures obtenues en émission atomique permettent d'en déduire la quantité de potassium présente sur le matériau. Le taux de potassium peut être exprimé suivant différentes formes :

- le **rapport atomique**  $\left(\frac{K}{C}\right)_a$  (rapport entre le nombre d'atomes de potassium présents sur le matériau et le nombre total d'atomes de carbone constituant le matériau),
- le **taux de recouvrement** **Tr** représentant le nombre d'atomes de potassium présents sur la surface spécifique du matériau carboné considéré. Il se déduit du rapport atomique par la formule suivante :

$$\text{Tr} = \left(\frac{K}{C}\right)_a \times \left(\frac{N}{M_c \cdot S_{\text{BET}}}\right)$$

N nombre d' Avogadro

avec  $M_c$  masse molaire du carbone (g/mol) (59)

$S_{\text{BET}}$  surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

Il est exprimé en  $\text{at}/\text{nm}^2$

(8) à l' ENSCPB (Ecole nationale supérieure de chimie et de physique de Bordeaux), université de Bordeaux I, France

(9) PERKIN-ELMER, USA

### 3.1.3- Analyse structurale

La nature des carbones présents dans les composites a été étudiée par diffraction X <sup>(10)</sup>. La distance entre les plans graphitiques,  $d_{002}$ , la longueur  $L_a$  et la hauteur  $L_c$  des domaines cohérents ont été déterminées en employant une source  $\text{CuK}\alpha$  et en incorporant dans le matériau réduit en poudre, de la poudre de silicium comme étalon interne.  $L_c$  et  $L_a$  sont respectivement obtenus selon les formules suivantes [117]:

|   |      |   |
|---|------|---|
| $L_c(002) = \frac{0,9\lambda}{d \cos\theta}$ (Formule de Sherrer)       | avec | $d$ largeur à mi-hauteur                  |
| $L_a(110) = \frac{0,92\lambda}{\Delta(\sin\theta)}$ (Formule de Warren) |      | $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$            |
|   |      | $\Delta(\sin\theta)$ largeur à mi-hauteur |

Le degré de graphitisation,  $g$  est calculé selon la formule de Maire et Mering [118] :

$$g = \frac{(3,440 - d_{002})}{0,086} \quad (60)$$

### 3.1.4- Analyses des surfaces

#### a) surface spécifique

##### a1- Définition

L'aire de la **surface spécifique** (TSA) représente la surface de l'échantillon accessible à l'oxygène. Elle est déterminée selon la méthode BET [8]. Suite à une adsorption de gaz ( azote, krypton) à basse température, la surface spécifique est calculée pour des pression relatives entre 0,05 et 0,035 en appliquant l'équation de Brunauer, Emmet et Taylor, dite aussi transformée linéaire.

(10) diffractomètre de type D500, Siemens, Allemagne

## a2- Procédure expérimentale

Les mesures de surface spécifique ont été effectuées sur un appareillage manuel. L'azote est le gaz le plus souvent employé en adsorption. Il est utilisé pour les mesures de surface allant de 5 à 100 m<sup>2</sup>. Comme ici les surfaces spécifiques mises en jeu sont inférieures au m<sup>2</sup>/g, les adsorptions ont été réalisées au krypton. Sa faible tension de vapeur permet la détermination des faibles surfaces (0,04 à 4m<sup>2</sup>). Les constantes physiques employées sont:

- Pression de vapeur saturante à - 196 °C :  $P_0 = 328 \text{ Pa}$ ,
- Aire de la surface de Kr :  $\sigma = 21 \text{ \AA}^2$ .

Préalablement à la mesure, les échantillons ont été dégazés durant 12h à 200°C sous vide ( $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ) afin d'obtenir une surface relativement propre pour l'adsorption. Une description plus précise du montage expérimental et du traitement des données est présentée à l'annexe 2. L'incertitude de la mesure sur les adsorptions successives au krypton réalisées au sein d'une même ampoule sur un même échantillon est inférieure à 10%. Cette incertitude peut atteindre 0,05 m<sup>2</sup>/g, lorsque les mesures sont réalisées dans des conditions légèrement différentes (ampoules, rampes, voire expérimentateurs différents).

## b) Surfaces actives

### b1- Définition

La surface totale du matériau ne participe pas à l'oxydation. Une gazéification sélective intervient sur des sites particuliers alors que d'autres ne sont pas affectés. Ces sites actifs ou sites préférentiels sont localisés principalement sur les arêtes prismatiques des couches [9] d'atomes

de carbone et sur les défauts tels que lacunes et dislocations des plans de base [119]. L'aire de la **surface active**, notée ASA est déterminée par l'ensemble de ces sites carbonés qui sont capables de chimisorber de l'oxygène à 300°C sous une pression de 66,5 Pa d'oxygène.

## b2- Procédure expérimentale

Les mesures <sup>(11)</sup> ont été réalisées suivant un protocole expérimental se décomposant en trois étapes:

- un dégazage à 950°C sous vide
- une phase d'adsorption d'oxygène ( $P_{O_2} = 66,5$  Pa) à 300 °C pour former des complexes carbone/oxygène,
- la détermination du nombre de ces complexes par mesure de la prise de masse ou du dosage du CO et CO<sub>2</sub> désorbés avec un nouveau dégazage.

Pour calculer la surface active (ASA), deux hypothèses sont faites :

- sur la surface prismatique, un atome de carbone occupe en moyenne 0,083 nm<sup>2</sup>,
- l'oxygène ne se lie respectivement qu'à un atome de carbone sous forme carbonyle sur les surfaces prismatiques.

---

(11) réalisées à l'ICSI (Institut de Chimie des surfaces et des Interfaces, UPR du CNRS), Mulhouse.



### c) Analyses XPS

#### c1- Principe

L'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Spectroscopie Électronique pour l'Analyse Chimique) est une technique d'analyse de surface. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques des éléments présents dans les premières couches atomiques de la surface du matériau (3 à 5 nm) ainsi que des informations sur leur concentration [120].

L'analyse consiste à irradier la surface de l'échantillon sous ultraviolet ( $10^{-8}$  Pa) avec une source de rayons X (raie  $AlK\alpha$  (1486,6 eV) ou  $MgK\alpha$  (1253,6 eV)). Les photoélectrons libérés sont détectés en fonction de leur énergie cinétique par un analyseur hémisphérique. Le principe de la conservation de l'énergie permet d'en déduire l'énergie de liaison  $E_l$  d'après la relation :

$$E_l = h\nu - (E'_c + \phi_{\text{spectro}}) \quad (61) \quad \text{avec}$$

$E'_c$  : énergie cinétique de l'électron émis  
 $\phi_{\text{spectro}}$  : travail d'extraction du spectromètre  
 $E_l$  : énergie de liaison d'un électron d'une orbitale donnée  
 $h\nu$  : énergie du faisceau incident

Le spectre XPS consiste en une courbe exprimant le comptage des électrons (intensité) en fonction de leur énergie cinétique ou de leur énergie de liaison.

Les pics observés peuvent être groupés en 3 catégories selon leur origine:

- la photo émission des électrons de coeur
- les électrons des niveaux de valence
- l'émission des électrons Auger.

Les données XPS utilisées lors de cette étude sont essentiellement celles relatives aux électrons de coeur. Les niveaux d'énergie de ces électrons sont

représentés par les niveaux s, p, d et f. Les niveaux d'énergie p, d et f sont séparables par XPS suite au couplage spin-orbite (Cf. pic K<sub>2p</sub> chap.3). L'énergie de séparation est fonction du numéro atomique Z. L'intensité et la largeur des pics diffèrent selon les niveaux d'énergie considérés (s, p, d et f).

## c2- Interprétation des spectres

- Analyse de la liaison chimique

L'information principale apportée par cette spectroscopie est la valeur de l'énergie de liaison de l'électron pour des niveaux électroniques de l'atome. Elle dépend notamment de l'atome considéré, du niveau de coeur considéré ainsi que de l'environnement chimique de l'atome.

Les niveaux étudiés dans cette étude sont principalement les niveaux C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> et K<sub>2p</sub> du carbone, de l'oxygène et du potassium (catalyseur d'oxydation).

Ainsi pour des niveaux d'énergie et des atomes donnés, l'énergie de liaison de l'électron peut varier et se déplacer selon la nature de l'environnement chimique. Ce déplacement  $\Delta E_L$  résulte de deux contributions :

$$\Delta E_L = \Delta E_I - \Delta E_R$$

(62)

$\Delta E_I$  traduit les propriétés à l'état initial et donc l'état chimique des éléments qui perturbe les niveaux d'énergie des orbitales.

$\Delta E_R$  traduit les propriétés de l'état final ionisé, aussi appelé variation de l'énergie de relaxation. Cette énergie de relaxation correspond à l'interaction des orbitales occupées avec la lacune, par un effet de polarisation des électrons du solide vers la lacune positive.

En ne s'attachant, qu'aux propriétés de l'état initial, ces déplacements peuvent être corrélés aux charges atomiques évaluées à partir de concept simple tel que l'électronégativité de Pauling. Dans le cas de la matière carbonée, avec des liaisons carbone/oxygène de différentes nature, le déplacement de l'énergie de liaison du niveau  $C_{1s}$  est relié à la valeur de la charge de Pauling sur l'atome de carbone. Plus la charge est importante et plus l'énergie de liaison est importante.

Dans le cas de l'oxygène, le traitement mathématique du spectre permet, en faisant une désomation, de déterminer les différentes composantes qui le constituent.

De même pour le carbone, seront visualisés sur le spectre  $C_{1s}$ , différents types de liaisons (i.e. : C = O, C - O)

- Analyse semi-quantitative

L'analyse XPS permet également de réaliser des mesures semi-quantitatives pour comparer des surfaces de composition chimique similaire.

Il existe trois types de mesures qui utilisent respectivement :

- des étalons pour la calibration
- les facteurs empiriques de sensibilité
- les sections efficaces d'ionisation théorique

Le processus de quantification fait appel aux étapes suivantes :

- identification des n éléments présents à la surface
- mesure de l'intensité  $I_n$  du pic (aire expérimentale) du niveau de coeur le plus intense pour chaque élément .



Le pourcentage atomique de l'élément A est alors donné par la formule suivante :

$$C_A = \frac{1}{\sum_n \frac{I_n}{S_n}} \times \frac{I_A}{S_A} \quad (63) \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} I_n = \text{intensité du pic pour l'élément } n \\ S_n = \text{facteur sensibilité atomique (ASF)} \end{array}$$

### c3- Conditions expérimentales

Les spectres de photoélectrons X ont été enregistrés en mode CAE d'énergie constante de passage  $E_p = 20 \text{ eV}$  avec un spectromètre <sup>(12)</sup> en utilisant la raie  $AlK\alpha$  (1486.6 eV) monochromatisée. La taille du spot d'excitation est d'environ 500  $\mu\text{m}$ . Les spectres en énergie du carbone C1s, de l'oxygène O1s et du potassium K2p ont été saisis et recalés par rapport au carbone  $sp^2$  du composite C/C à  $284.15 \pm 0.01 \text{ eV}$ .

Les nombreuses possibilités de l'appareillage ont été utilisées pour des expériences spécifiques. Ainsi certains échantillons ont été chauffés jusqu'à 400°C dans une chambre sous vide avant analyse pour mesurer la stabilité des complexes de surface. D'autres ont été soumis à des décapages ioniques sous argon, afin de voir si certains éléments étaient encore présents au delà de quelques nanomètre en profondeur d'échantillon.

<sup>(12)</sup> spectromètre de type VG 220 I-XL, de Vacuum Generators, UK  
analyses effectuées par C. Labrugère au CECAMA,PAM,dirigé par A. Guette



### ***3.1.5- Examens morphologiques***

#### a) Microscopie optique

Les observations ont été réalisées en lumière blanche et en lumière polarisée sur microscope optique <sup>(13)</sup>. Les échantillons sont enrobés de résine époxyde et les surfaces sont polies à l'aide d'abrasifs de granulométrie allant jusqu'au micromètre.

#### b) Microscopie électronique

Les échantillons ont été observés en microscopie électronique à balayage (MEB) à effet de champ <sup>(14)</sup> (U = 5 kV). Leur conductivité est largement suffisante pour pouvoir les observer directement sans avoir recours à la laque d'argent pour éviter les problèmes de charge.

### **3.2- Caractérisation mécanique**

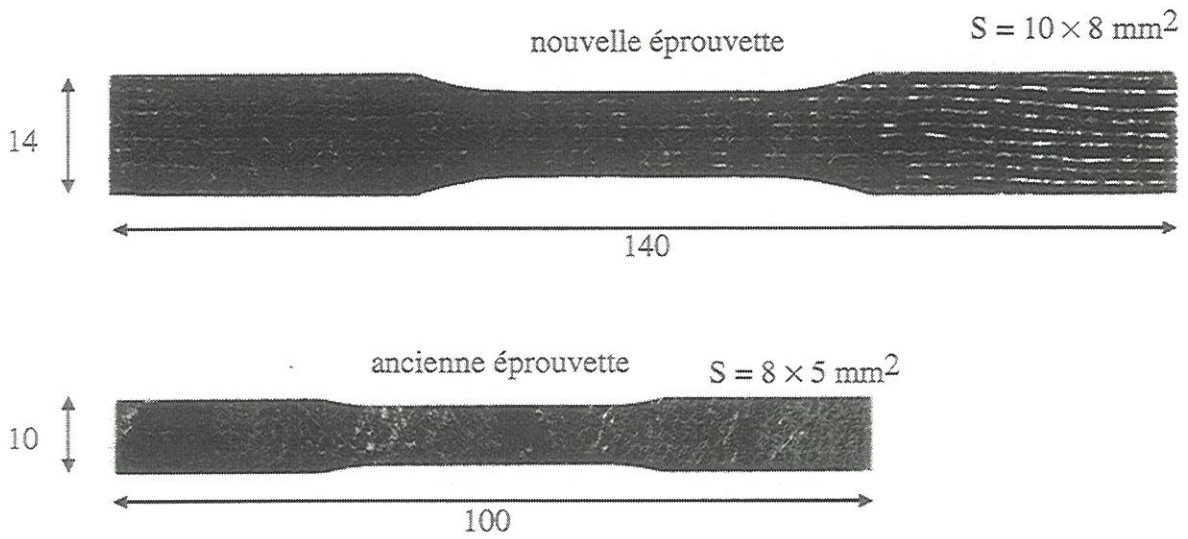
L'influence de l'environnement sur le comportement mécanique du matériau MHT a été caractérisée par des essais en traction, compression et cisaillement interlaminaire. Ces essais mettent en valeur des propriétés particulièrement sensibles à l'oxydation [121]. Les éprouvettes ont été dimensionnées pour avoir des géométries similaires et avoir ainsi une dégradation vis à vis de l'oxydation du même ordre. Leur géométrie a été validée lors d'une étude préliminaire sur le matériau MHTa [121]. Le passage à une texture moins aiguilletée, avec en plus les effets de l'oxydation a nécessité quelques modifications de la géométrie de manière à réduire la

---

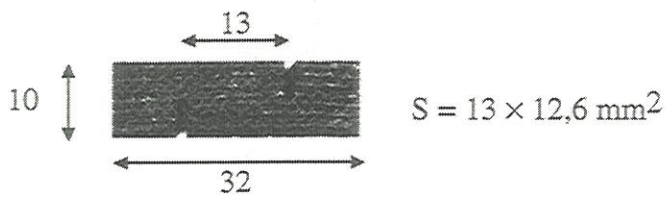
<sup>(13)</sup> de type MeF3, Reichert-Jung, Allemagne.

<sup>(14)</sup> MEB, S-4500, Hitachi, Japon

□ TRACTION:



□ CISAILLEMENT INTER-LAMINAIRE:



□ COMPRESSION:

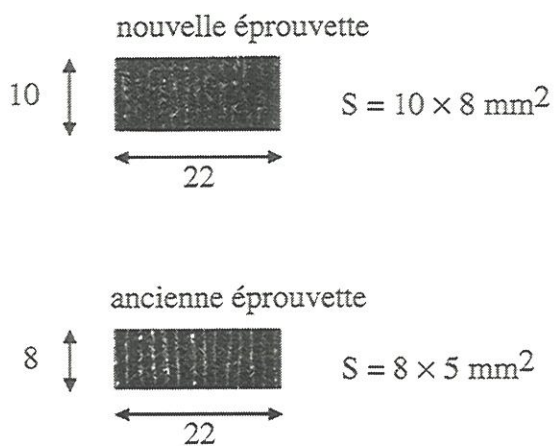


Fig.II.3 Description des éprouvettes utilisées lors des différents essais



dispersion sur les mesures [122,123]. Ces éprouvettes sont notées anciennes ou nouvelles (Fig.II.3).

Les essais ont été réalisés sur une machine de traction <sup>(15)</sup> équipée de mors mécaniques. Ils sont conduits sous déformation imposée. La charge est mesurée par un capteur de force (capacité = 50 kN). Pour les tractions suivant l'axe X et les compressions suivant Z, les déformations longitudinales sont relevées à l'aide d'extensomètres de longueurs de jauge respectives 25 et 10 mm et l'acquisition des données est informatisée. Plus précisément, l'approche expérimentale de chaque type d'essai était la suivante :

### ***3.2.1- Compression en Z***

L'éprouvette est un parallélépipède dont la longueur est usinée dans la direction d'aiguilletage. La vitesse de déplacement de la traverse est de 0,5 mm/min On applique une contrainte de compression jusqu'à obtenir un maximum de charge qui est assimilée à la rupture de l'éprouvette. La contrainte maximale obtenue constitue une valeur par défaut de la contrainte à rupture dans la mesure où la géométrie de l'éprouvette n'exclut pas un flambage en fin d'essai.. La géométrie a été ensuite modifiée de manière à limiter cet effet. Le module à l'origine demeure la caractéristique la plus intéressante.

### ***3.2.2- Cisaillement interlaminaire***

L'éprouvette est un parallélépipède avec tous les cotés usinés. La plus grande dimension est usinée suivant l'axe X. Les entailles (Fig.II.1) sont

---

(15) type 4505, Instron, USA



réalisées après oxydation. Suite à une étude préliminaire [122], il a été vu qu'il fallait qu'elles dépassent légèrement la mi-épaisseur de manière à reproduire le même type de cisaillement interlaminaire (cisaillement entre deux nappes successives). L'essai consiste à exercer une contrainte de compression sur l'éprouvette entaillée avec un guidage latéral de cette dernière afin d'éviter les efforts parasites de traction transverse [124]. La vitesse de déplacement de la traverse est de 0,2mm/min. La valeur de la contrainte maximale ainsi que la pente de la courbe contrainte-déformation apparente de l'éprouvette sont calculées à partir de la courbe expérimentale force-déplacement de la traverse avec :

$$\mathcal{E}_{(\text{apparente})} = \left( \frac{\text{déplacement de la traverse}}{\text{longueur de l'éprouvette}} \right) \times 100$$

### 3.2.3- Traction (compression) en X

L'effort est réalisé dans le plan XY du matériau. L'éprouvette est de type haltère et a été usinée suivant la direction "X" du matériau. Afin d'établir des corrélations entre le taux d'oxydation et la chute des propriétés mécaniques, le module d' Young en traction de chaque éprouvette a été mesuré avant oxydation. Les mesures ont été réalisées sur une machine <sup>(16)</sup> à mors hydrauliques, en appliquant une faible force (500N). Après oxydation des éprouvettes, les essais à rupture ont été réalisés sur la machine <sup>(15)</sup>. En raison de la faible tenue du matériau en cisaillement interlaminaire, des plaquettes d'aluminium ont été collées sur les talons des éprouvettes après oxydation, afin d'éviter leur écrasement dans les mors mécaniques. En début d'essai, le module de compression en X est mesuré en appliquant une faible contrainte ( $\sigma = -12,5$  MPa), puis une traction est appliquée jusqu'à rupture. On

<sup>(16)</sup> de type 8501, Instron, USA.

obtient alors le module d' Young en traction à l'origine  $E_{tox}$ , ainsi que la contrainte et la déformation à la rupture. Le fait d'étudier l'influence de l'oxydation, a nécessité de modifier la géométrie des éprouvettes classiquement utilisées. La taille des éprouvettes a été augmentée afin d'accroître le nombre de nappes dans l'épaisseur et de limiter la dispersion des caractéristiques mécaniques (contrainte à rupture, module d'Young...). Des points de recoupement avec les anciennes et les nouvelles éprouvettes ont été effectués sur les matériaux non oxydés et oxydés afin de vérifier la validité des résultats obtenus précédemment avec les anciennes géométries. Les valeurs moyennes restent identiques.

## 4- CARACTERISATION INITIALE DES MATERIAUX

### 4.1- Préparation des échantillons

La préparation initiale des matériaux débute par l'usinage des éprouvettes dans les plaques de C/C. Ces dernières sont découpées à la scie diamantée. Elles sont ensuite lavées plusieurs fois avec une agitation ultrasonique dans des solutions de trichloroéthane puis dans de l'eau distillée pour éliminer la quasi-totalité des impuretés minérales pouvant jouer un rôle catalytique. Leur densité géométrique (rapport  $\frac{\text{masse}}{\text{volume géométrique}}$ , le volume géométrique étant calculé à partir des cotes externes) est mesurée avant et après oxydation. Pour des raisons d'encombrement géométrique, seules les densités réelles des éprouvettes de cisaillement ont été mesurées au pycnomètre à hélium avant et après oxydation.

Les **dépôts de catalyseurs** sont réalisés par voie liquide. Les éprouvettes sont imprégnées par des solutions aqueuses de carbonate de potassium de concentrations différentes allant de 0,028 à 35 g/l. Les imprégnations durent

|     | analyses organiques |        |        |          |           | analyses minérales |          |           |           |           |           |
|-----|---------------------|--------|--------|----------|-----------|--------------------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|     | C<br>%              | O<br>% | N<br>% | S<br>ppm | Cl<br>ppm | Na<br>ppm          | K<br>ppm | Ca<br>ppm | Al<br>ppm | Fe<br>ppm | Si<br>ppm |
| MBT | 99,1                | <0,30  | <0,20  | <10      | 16        | 0,54               | 2        | 9         | 0,70      | 0,50      | 327       |
| MHT | 99,93               | <0,30  | <0,20  | <10      | <10       | 0,50               | 2        | 6         | <0,5      | <0,50     | 437       |

Tableau II.1 : Analyses élémentaires des matériaux MHT et MBT:

\* Les dosages ont porté également sur les éléments suivants : Zn,Pb,Sn,Hg,Mg. Ces éléments sont des catalyseurs d'oxydation très actifs. Les résultats des analyses indiquent qu'ils sont présents au sein des matériaux sous forme de traces ( taux massique < 0,5ppm)



pendant plusieurs heures dans une enceinte sous vide primaire. Le vide est cassé régulièrement afin de favoriser la pénétration du catalyseur à l'intérieur de la porosité. Puis les échantillons sont séchés dans une étuve à basse température (50°C) durant plusieurs jours afin d'éliminer lentement l'excès d'eau issu de l'imprégnation. On minimise ainsi une migration des sels en surface lors de l'évaporation. Afin de différencier les échantillons suivant les quantités de potassium déposés initialement, le rapport atomique  $\left(\frac{K}{C}\right)_a$  en ppm ou la concentration initiale de carbonate de potassium en g/l (si la mesure par A.E.S. n'a pas été faite) sera précisée. Ainsi, un échantillon imprégné avec une solution de concentration égale à  $C_0 = 0,7 \text{ g/l}$  en  $K_2CO_3$  et présentant alors un dépôt initial en potassium de l'ordre de  $\left(\frac{K}{C}\right) = 20 \text{ ppm}$  sera noté :  $MHTc(0,7 \text{ g/l}) = MHTc(20 \text{ ppm})$ .

## 4.2 - Caractérisation physico-chimique

### 4.2.1- Analyses élémentaires

Les résultats sont rassemblés au tableau II.1. On remarque que :

- les **taux d'impuretés des deux matériaux sont relativement proches** et faibles par rapport aux matériaux étudiés antérieurement par Louys [95],
- la **présence de silicium** pour les deux matériaux,
- le THT a permis de diminuer légèrement le taux de calcium et d'aluminium.



|  | MBT    | MHT    |
|--|--------|--------|
| surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) | 0,16   | 0,26   |
| Lc (nm)                                | 6,1    | 18,5   |
| La (nm)                                | 7,2    | 14,9   |
| distance intercouches d002 (nm)        | 0,3438 | 0,3401 |
| degré de graphitisation                | 0,02   | 0,45   |
| densité He                             | 1,99   | 2,02   |

Tableau II.2 Caractéristiques structurales des matériaux MBT et MHT

#### *4.2.2- Analyse structurale*

Le tableau II.2 présente les paramètres structuraux des matériaux composites après fabrication, MBT, puis après traitement thermique, MHT. Le traitement thermique conduit à une légère augmentation de la taille des domaines cohérents aussi bien au niveau de  $L_a$  que de  $L_c$ . La distance  $d_{002}$  ainsi que le degré de graphitisation sont des paramètres qui permettent de classer les matériaux selon leur organisation structurale par rapport au graphite dont la distance inter-réticulaire et le taux de graphitisation sont respectivement 0,33538 nm et 1.

Le traitement thermique entraîne une graphitisation partielle du matériau et une diminution de la distance  $d_{002}$ . Comme la fibre ex-PAN est non graphitable [125], il s'ensuit que la "graphitisation" du composite est essentiellement un meilleur arrangement des plans graphitiques du pyrocarbone.

On peut également souligner une légère augmentation de la densité à l'hélium après le THT qui passe de 1,99 à 2,02. Celle-ci résulte de l'ouverture de la porosité fermée et de la meilleure organisation du pyrocarbone de la matrice.

### ***4.2.3- Examen morphologique***

Les microscopies optique et électronique ont permis de caractériser le matériau sur le plan de l'architecture et de la texture. Ces caractérisations sont importantes pour mesurer la dégradation morphologique causée par l'oxydation et pour comprendre ensuite les zones d'oxydation préférentielle.

#### a) Description de l'architecture

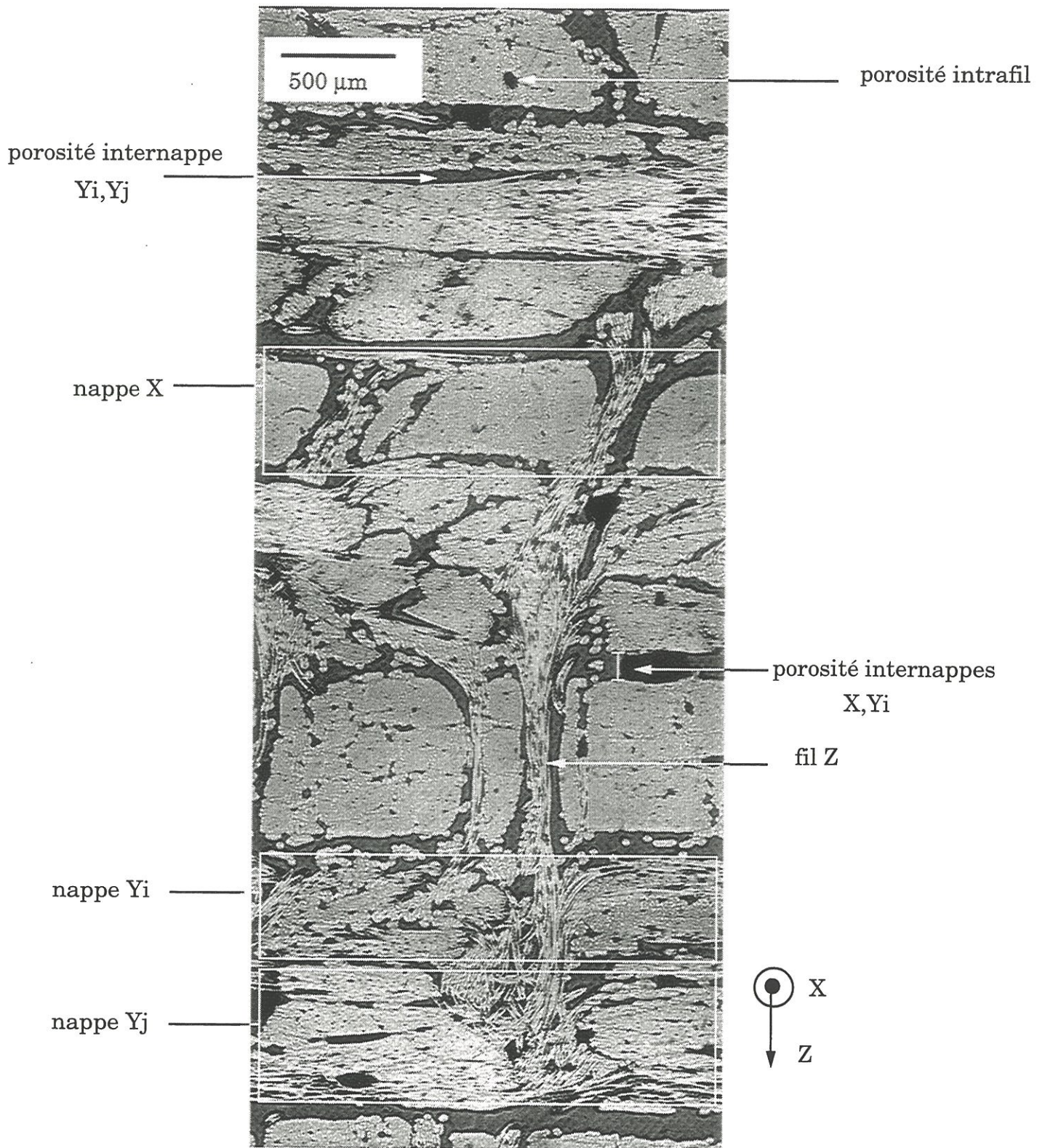
L'observation de l'échantillon suivant le plan (Y, Z) met en valeur l'architecture du matériau (FigII.4), constituée de :

- la juxtaposition de nappes
  
- les fils Z suivant la hauteur.

Les nappes sont constituées d'un ensemble de fibres continues orientées dans une même direction. Les fils Z permettent de lier les nappes entre elles et implicitement de diminuer la porosité internappe. Le composite présente une porosité résiduelle de 10 à 20 %. Cette porosité est constituée en partie par des macropores (porosités internappes et porosités intrafils )

Les observations mettent en évidence une porosité internappe plus importante entre les nappes X, Yi qu'entre les nappes Y.





FigII.4 Micrographie optique du matériau de référence MHT





Une analyse morphologique plus précise au sein du fil (Fig.II.5) met en évidence la fibre et la matrice.

On peut distinguer, d'une part pour la fibre le fait qu'elle soit localisée au centre du fil ou à la périphérie de celui-ci ou d'une porosité intrafil. Dans le premier cas, la densité de fibres est très importante (elles sont très proches l'une de l'autre). Dans le second cas, on observe des fibres isolées ou des groupes de fibres entourées d'une gaine épaisse de pyrocarbone .

On peut également souligner que l'espace moyen entre les fibres est plus faible au sein d'une nappe que celui au sein des fils Z .

On peut considérer, d'autre part, pour le pyrocarbone l'existence de 3 sous groupes suivant sa localisation dans le fil.

Le **pyrocarbone 1** est localisé à la périphérie de la fibre (Fig.II.5c). Il est constitué des premières couches de carbone déposé sur la fibre. Son épaisseur est de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$ . Il est appelé PFAO (Pyrocarbone à Faible Anisotropie Optique). Il correspond à la couronne observée autour de la fibre en lumière polarisée qui se détache des autres couches de pyrocarbone où l'on observe une croix de malte (Fig.II.5d).

Le **pyrocarbone 2** est présent au sein du fil où il est constitué de quelques feuillets (Fig.II.5c,d). A la périphérie du fil, il forme la gaine matricielle, de forme cylindrique, d'une ou plusieurs fibres isolées (Fig.II.5e)

Le **pyrocarbone 3** est localisé à la périphérie de la gaine matricielle du fil. Il se distingue par rapport au pyrocarbone 2 par une planéité (à l'échelle macroscopique) plus grande (Fig.II.5e). Cela se traduit par l'absence de joint de croissance et de décohésions interfeuillets moins importantes après le traitement thermique.





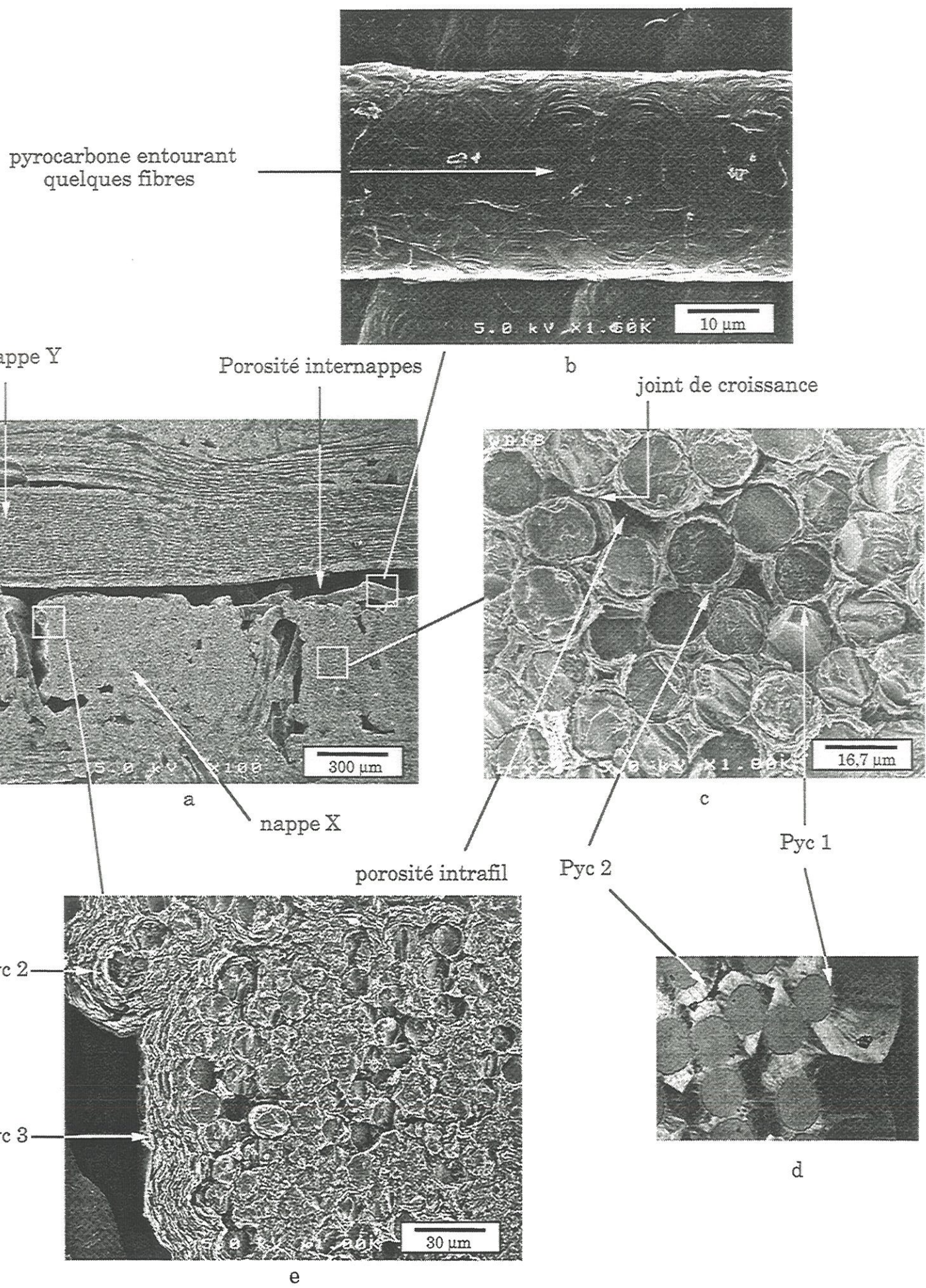


Fig.II.5 Différenciation des pyrocarbones selon leur localisation dans le composite





A l' échelle d'observation des constituants élémentaires, on constate que :

- la fibre présente en coupe transversale , une microtexture isotrope sur des faciès polies (en lumière polarisée) (Fig.II.5d), et sur des faciès de rupture une certaine rugosité (Fig.II.6a). La vue longitudinale laisse apparaître des stries résultant du processus d'élaboration de la fibre (Fig.II.6b).

- le pyrocarbone en vue transverse est caractérisé par sa texture en pelure d'oignon. Il présente ainsi de nombreux atomes de bordure qui sont les plus réactifs à l'oxydation.

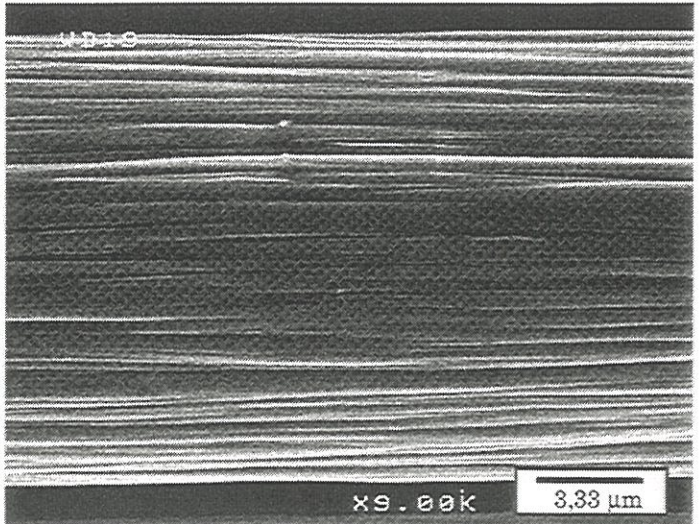
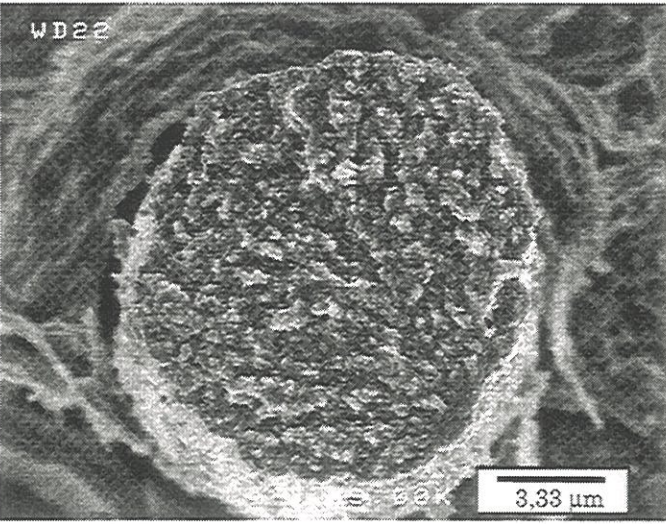
- l'aspect extérieur des gaines longitudinales de pyrocarbone est lisse (Fig.II.5b). En effet, celles-ci sont composées essentiellement d'atomes basaux, ce qui leur donne une plus grande résistance à l'oxydation.

Ces caractères sont ceux couramment observés sur le matériau. Le matériau peut également présenter des hétérogénéités au niveau de la fibre ou du pyrocarbone :

- la fibre transverse peut présenter des orientations préférentielles et des formes particulières (passage d'une forme circulaire à des formes en "dog bone" [126] (Fig.II.6c).

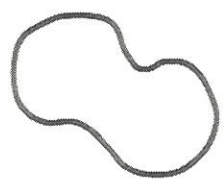
- Des agrégats filamenteux peuvent être présents sur la gaine de pyrocarbone (Fig.II.7a,b). Les analyses à la microsonde de Castaing montrent qu'ils sont constitués de carbone. Ils ne montrent pas une réactivité particulière à l'oxydation.





a) Fibre du matériau MHT  
vue en transverse

b) Fibre du matériau MHT  
vue longitudinale

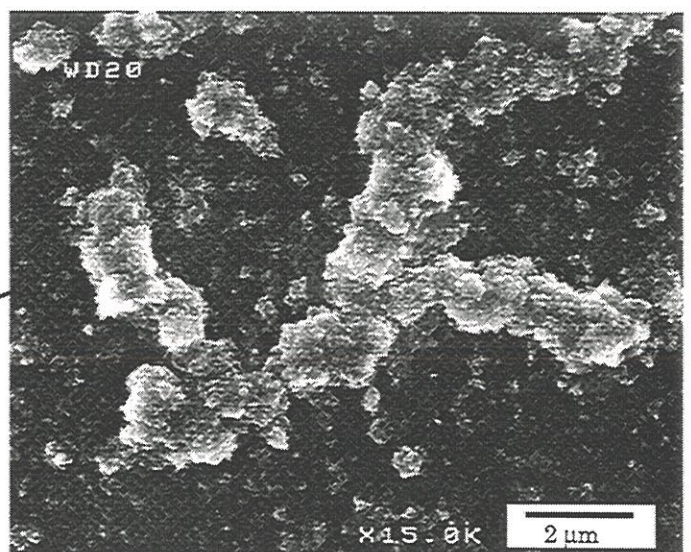
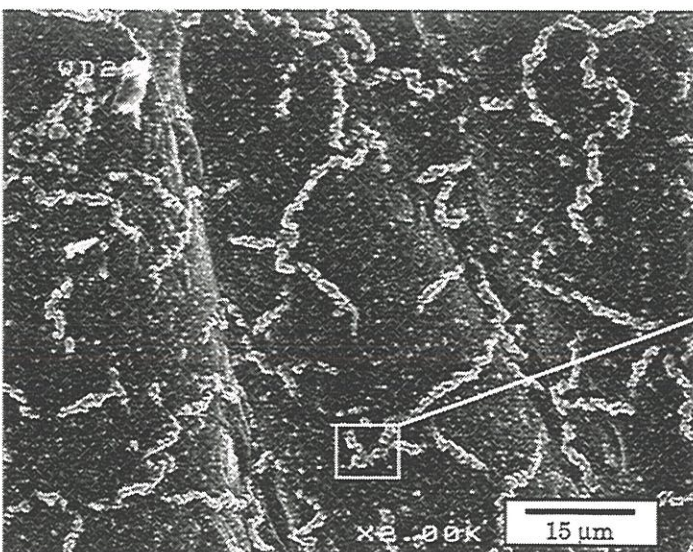


Forme circulaire

Forme "dogbone"

c) défauts de la fibre

Fig.II.6 Forme des fibres ex-PAN en coupe transversale et longitudinale [126]



a)

b)

Fig.II.7 Gaine de pyrocarbone présentant des hétérogénéités de surface





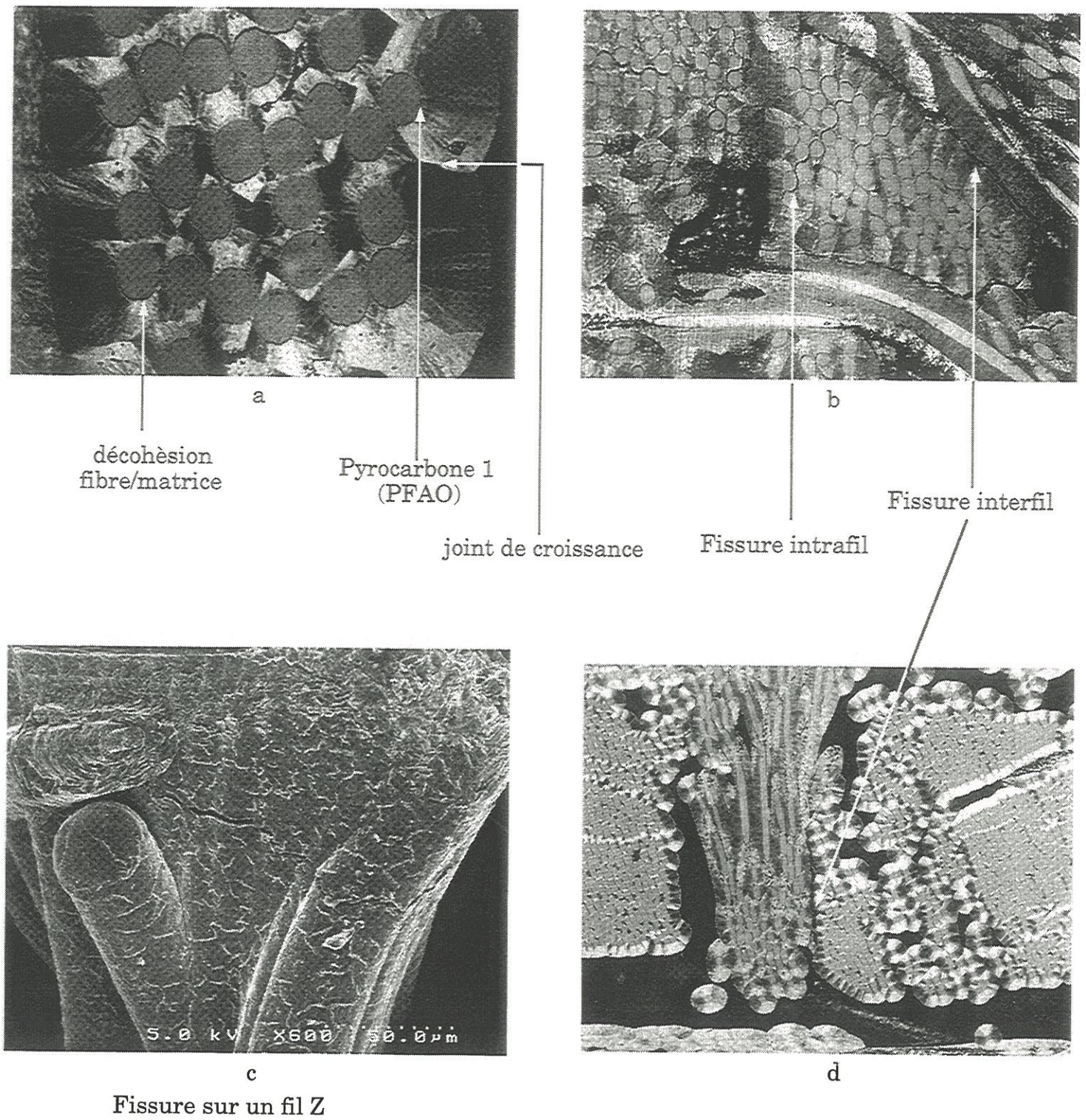


Fig.II.8 Endommagement du matériau MHT suite à l'élaboration et au traitement thermique





### b) Endommagement initial du matériaux

Le matériau après élaboration, présente un endommagement initial du fait de la différence des coefficients de dilatation du pyrocarbone et de la fibre [98].

Le traitement thermique subi en final par le matériau MHT a pour conséquence d'amplifier la nature de cet endommagement. On observe la présence de décohésions fibre/matrice (Fig.II.8a)et de fissures intrafil au sein du matériau(Fig.II.8b).

A l'échelle de la nappe, on constate la présence de décohésions interfils, dont celles situées entre les fils Z et les fils X ou Y(Fig.II.8b,d).

Les fils peuvent également présenter des fissures perpendiculaires à leur direction principale (Fig.II.8c).

## **5- CONCLUSION**

Ce chapitre a permis, dans un premier temps, la description générale des principales techniques expérimentales utilisées durant cette étude. Les principes et les procédures expérimentales ont été soulignés. Dans un second temps, les différents composites C/C ont été présentés. Leur architecture et leur élaboration ont été décrites de manière générale. Ils ont été caractérisés à l'état initial. Les analyses élémentaires ont mis en valeur les faibles teneurs en impuretés présentes dans les matériaux. La caractérisation morphologique a mis en évidence les différentes nuances de carbone qui existent au niveau de la fibre et de la matrice.

Ces caractérisations sur le matériau initial vont permettre de mieux comprendre, dans les chapitres suivants, l'évolution de la vitesse d'oxydation ainsi que les transformations morphologiques causées par l'oxydation.





## **CHAPITRE III**

**INFLUENCE DU CARBONATE DE POTASSIUM**

**ET DE L'HUMIDITE SUR L'OXYDATION**

**D'UN COMPOSITE C/C**



## 1- INTRODUCTION

Le chapitre précédent a porté sur la présentation des techniques expérimentales en explicitant à la fois le principe de la mesure ainsi que les procédures suivies. Il a permis de présenter les matériaux étudiés à l'état initial. Il est désormais possible de s'intéresser à leur comportement à l'oxydation suivant les environnements rencontrés dans un chapitre articulé en 3 parties principales.

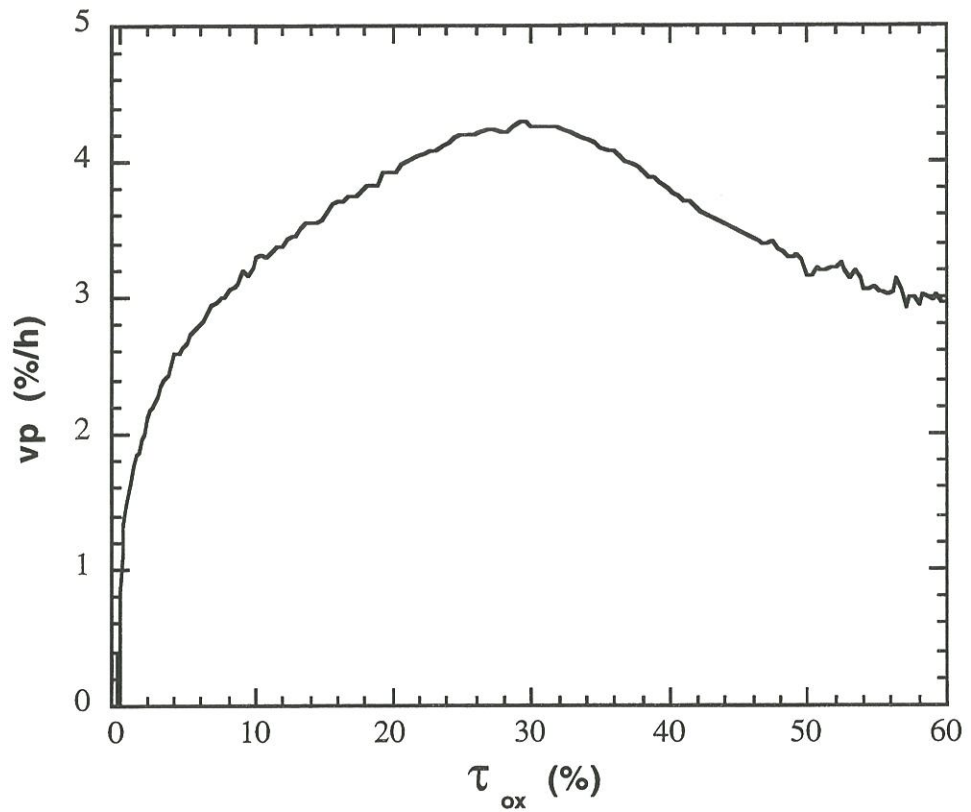
La première expose les résultats cinétiques et les caractérisations physico-chimiques des matériaux suivant la présence ou l'absence de catalyseur. Dans une deuxième partie, les expériences seront discutées et interprétées avec le recul de l'ensemble des résultats. La dernière partie propose un modèle permettant de décrire les mécanismes généraux de l'oxydation suivant la nature de l'environnement.

## 2- RESULTATS

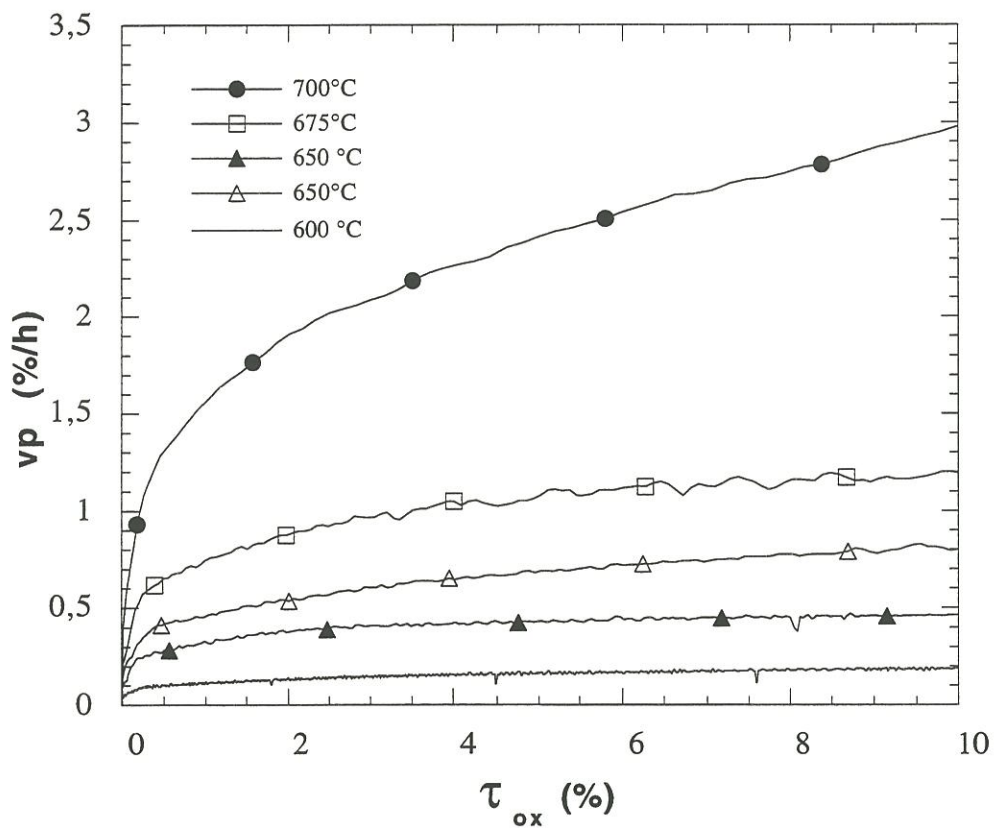
### 2.1- Analyse thermogravimétrique

L'oxydation des matériaux a été réalisée au moyen du TAG24 pour la majorité des essais sous air sec et du four F1 pour l'étude sous air humide. L'étude a montré que le choix du four n'avait pas d'influence sur la vitesse d'oxydation pour les conditions d'oxydation étudiées. Les vitesses d'oxydation ont été calculées à l'aide de l'équation (57) du chapitre 2 ( $v_p = - \frac{1}{m_0} \left( \frac{m - m_0}{\Delta t} \right) \times 100$ ). Elles sont exprimées en pourcentage de perte de masse par unité de temps (en heure).





**Fig.III.1 Evolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHT en fonction du taux d'oxydation à 700 °C**



**Fig.III.2 Evolution de la vitesse d'oxydation du composite MHT à différentes températures**

### **2.1.1- Matériau non catalysé**

#### a) Influence du taux d'oxydation sur la vitesse d'oxydation

La figure III.1 décrit l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHT en fonction du taux d'oxydation à 700°C. La réactivité importante du matériau à cette température nous a permis d'analyser la vitesse jusqu'à des taux d'oxydation importants (60 %) contrairement aux essais à basse température qui mobilisaient l'appareil d'ATG sur des temps trop longs pour atteindre un tel état. La vitesse ne cesse d'augmenter jusqu'à 30 % d'oxydation, pour atteindre une valeur sensiblement stationnaire. Puis au-delà, elle décroît progressivement lorsque le processus tend vers l'oxydation totale du matériau. Étant donné que la vitesse n'est pas constante tout au long de l'oxydation du matériau et que l'étude s'intéresse particulièrement aux premiers pourcents de l'oxydation, il est important :

- de bien préciser le taux d'oxydation pour une valeur de vitesse donnée
- de comparer les vitesses d'oxydation à iso-taux d'oxydation.

#### b) Influence de la température

L'évolution de la vitesse d'oxydation en fonction du taux d'oxydation présente deux étapes distinctes (Fig.III.2) :

- une première étape en début d'oxydation, où la vitesse évolue rapidement. C'est un régime transitoire qui correspond à la mise en place d'un pseudo-équilibre réactionnel par rapport à la température considérée et à la surface réactionnelle initiale. La durée de ce régime augmente avec la température d'oxydation

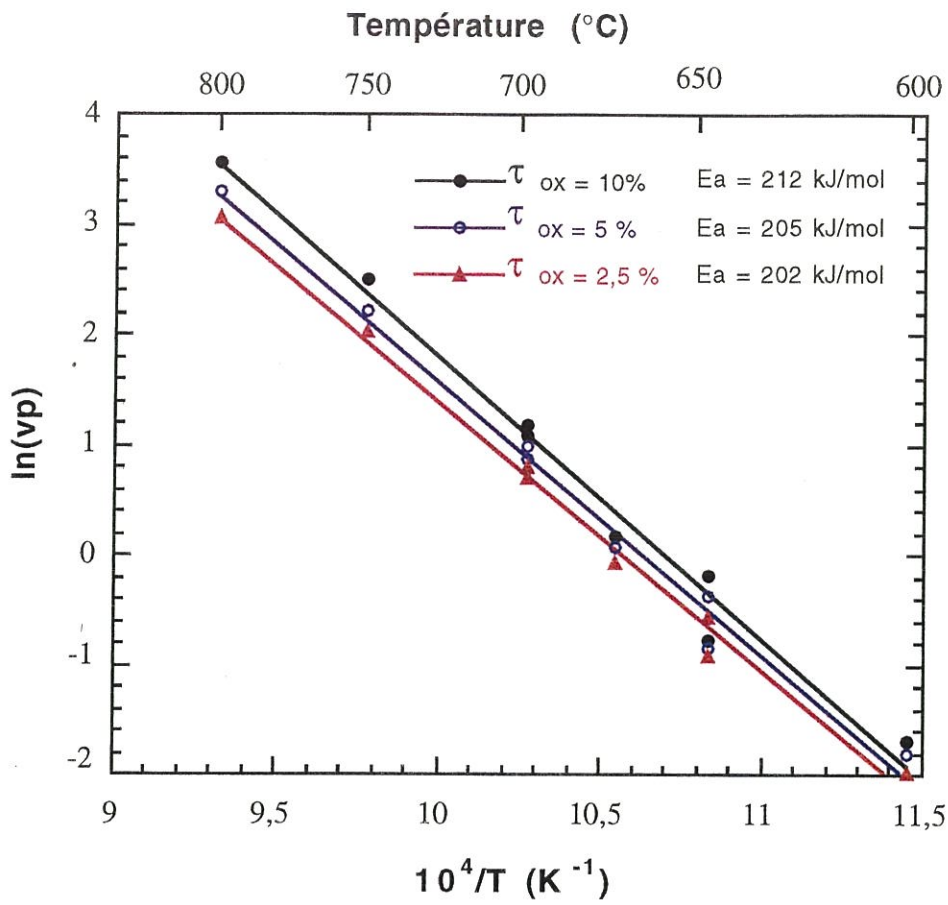
- une deuxième étape, où la vitesse évolue suivant une fonction quasi-linéaire, fonction croissante de la température et du taux d'oxydation (pour les oxydations à très basse température (450-500°C), la vitesse est pratiquement constante dans ce domaine).

Les oxydations isothermes ont permis de tracer le diagramme d'Arrhénius  $\ln V_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour des températures allant de 600°C à 800°C et pour des taux d'oxydation donnés (2,5 % ; 5 % ; 10 %) (Fig.III.3). On obtient une énergie d'activation apparente de 205 kJ/mol à 5 % d'oxydation. Cette valeur, obtenue expérimentalement, intègre de nombreux mécanismes complexes mis en jeu entre les espèces gazeuses du milieu réactionnel ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ) et les réactifs solides (fibres, matrice pyrocarbone pouvant présenter des microtextures différentes, impuretés catalytiques). Heuchamps a obtenu une énergie d'activation de l'ordre de 250 kJ/mol pour un noir de carbone extrêmement pur (taux de cendre inférieur à 200 ppm). Si l'on compare la vitesse d'oxydation de ces deux matériaux en tenant compte de leur surface spécifique à 620 °C [89], on obtient des résultats similaires. On peut donc considérer que le composite MHT est un matériau carboné en première approximation pur et qu'il s'oxyde en régime chimique entre 600°C et 800°C.

### c) Influence du THT

Afin d'étudier l'influence du traitement thermique final sur la réactivité du composite, une série d'oxydation a été réalisée sur le matériau MBT.

L'analyse comparative des deux matériaux montre que l'évolution de la vitesse de consommation du matériau MBT au cours de l'oxydation peut également se décomposer en 2 phases (Fig.III.4). Le THT permet de diminuer



**Fig.III.3** Diagramme  $\ln(vp) = f(1/T)$  pour le composite MHT à différents taux d'oxydation





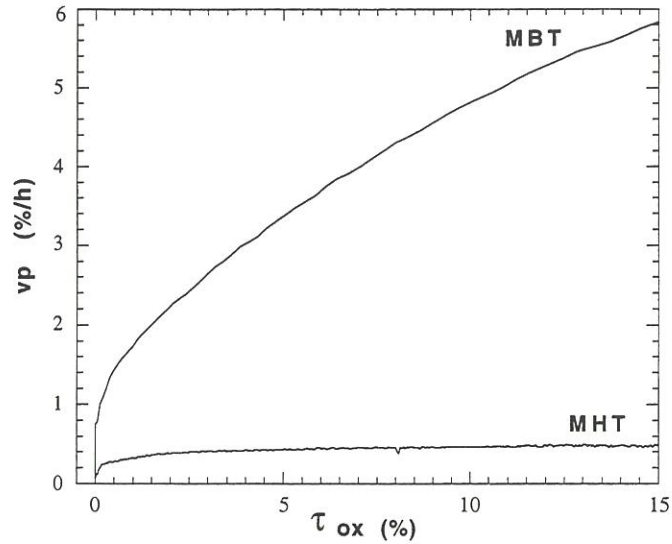


Fig.III.4 Evolution de la vitesse d'oxydation à 650 °C selon le traitement thermique subi par le composite

| Température (°C)          | T ≤ 650 | 700  | 750 | 800 |
|---------------------------|---------|------|-----|-----|
| $\frac{vp(MBT)}{vp(MHT)}$ | 4 à 5   | 3,75 | 2,4 | 1,9 |
| $\tau_{ox} = 5 \%$        |         |      |     |     |

Tableau.III.1 Influence du traitement thermique sur la résistance à l'oxydation en fonction de la température

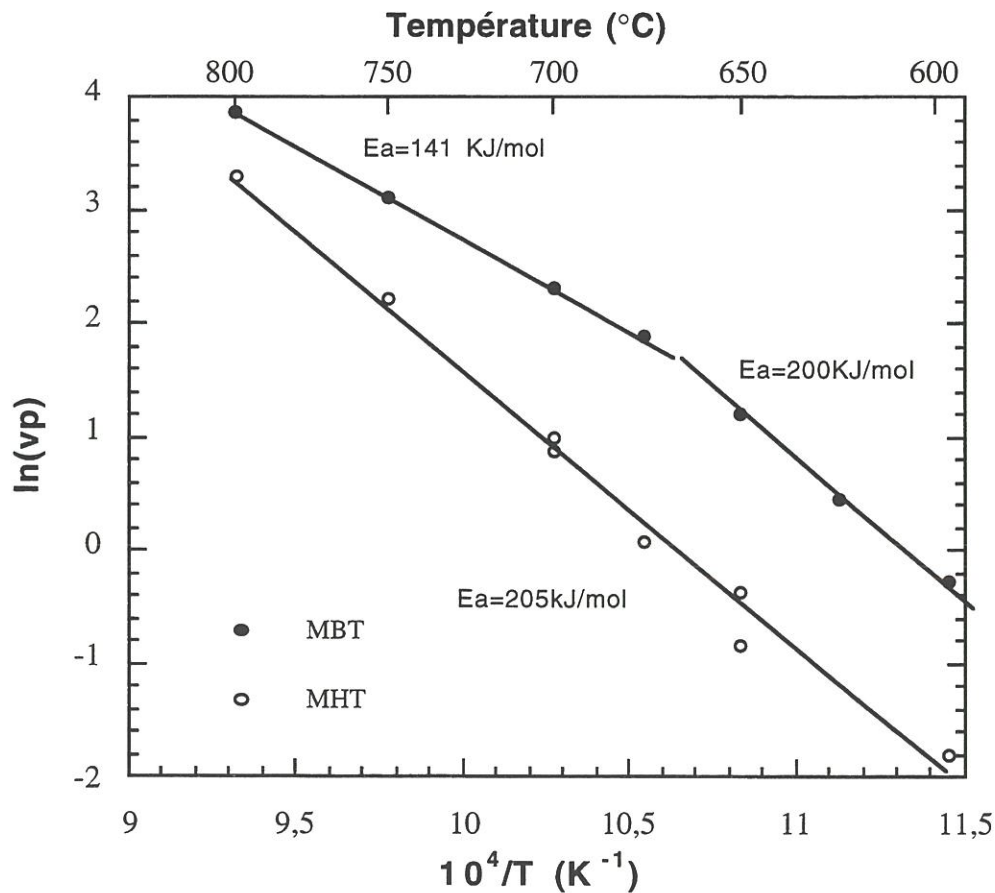


Fig.III.5 Diagramme  $\ln(vp)=f(1/T)$  pour les matériaux MBT et MHT à 5% d'oxydation



la réactivité du composite d'un facteur de 4 à 5 pour les basses températures [ $T \leq 675$  °C]. Au-delà, l'amélioration relative diminue (Tab.III.1). Le diagramme  $\ln V_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (Fig.III.5) indique que le régime cinétique passe d'un régime chimique avec  $E_a = 200$  kJ/mol pour les températures inférieures à 675 °C à un régime plutôt diffusionnel (interne) pour les températures plus élevées avec  $E_a = 141$  kJ/mol entre 675° et 800°C.

L'étude de l'oxydation non catalysée du composite C/C a permis, d'une part, de souligner l'existence du régime transitoire lors des premiers pourcents d'oxydation d'où l'importance de bien préciser le taux d'oxydation pour une vitesse d'oxydation donnée comme cela a déjà été souligné. D'autre part, elle a mis en évidence que : (i) le matériau MHT pouvait être considéré comme un matériau carboné en première approximation pur, et qu'il s'oxydait en régime cinétique pour des températures inférieures à 800 °C avec une énergie d'activation apparente de 205 kJ/mol, (ii) le traitement thermique permet de diminuer la réactivité d'un facteur 4-5 et limite ainsi les phénomènes de diffusion interne entre 675 °C et 800 °C.

### ***2.1.2- Matériau catalysé sous air sec***

Suite à l'étude sur l'oxydation non catalysée du composite C/C, des travaux ont été menés sur la cinétique d'oxydation en présence de carbonate de potassium.

Dans un premier temps, les cinétiques ont été établies sous air sec. L'évolution de la vitesse a été suivie en fonction de la quantité de sel de potassium déposé et en fonction de la température pour des dépôts en quantité



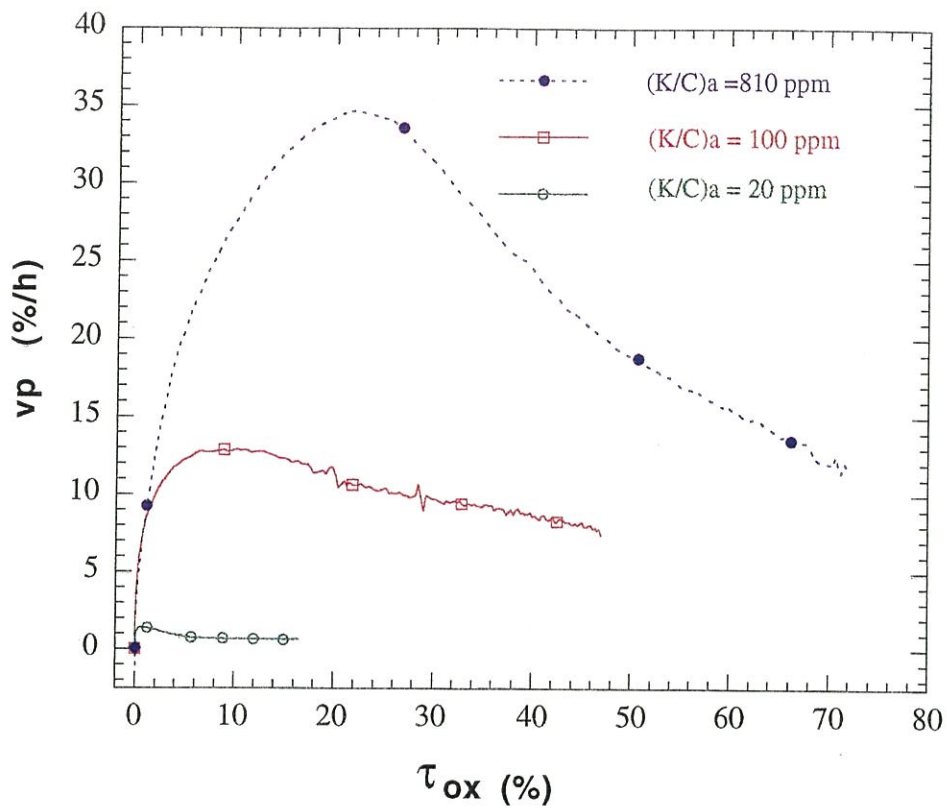
faible et importante. Après avoir choisi un dépôt de référence, nous avons étudié les autres paramètres susceptibles de jouer un rôle sur l'évolution de la vitesse au cours de l'oxydation tels l'évolution de la quantité de potassium déposée, la température, la pression partielle d'oxygène, les prétraitements, la nature du catalyseur ainsi que le traitement thermique du matériau . Puis dans un second temps, l'influence du taux d'humidité dans la phase gazeuse a été étudiée.

a) Evolution de la vitesse d'oxydation en fonction du taux de catalyseur déposé

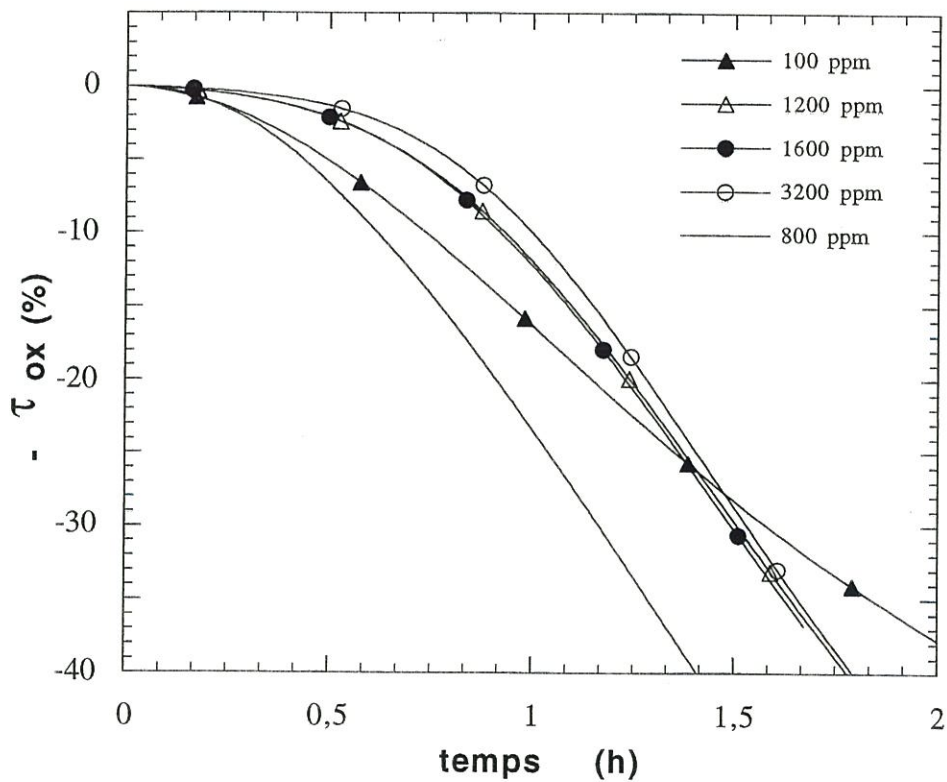
a1- Etude à 550 °C pour des quantités différentes de  $K_2CO_3$

Le catalyseur a été déposé sur le composite par voie liquide. Une première étude a été menée sur l'influence de la concentration des solutions d'imprégnation sur l'évolution de la vitesse d'oxydation. La figure III.6 rassemble les résultats obtenus à 550°C jusqu'à des taux d'oxydation élevés. Les analyses par A.E.S. ont montré que l'augmentation de la concentration en carbonate de potassium de la solution d'imprégnation conduisait à une augmentation quasi proportionnelle de la quantité de catalyseur déposé. On constate que l'accroissement de la quantité de catalyseur se traduit par une augmentation de la vitesse d'oxydation.

Il a été montré également que les dépôts de catalyseur très important ( $\frac{K}{C} > 800$  ppm) conduisent à un ralentissement des vitesses en début d'oxydation (Fig.III.7). Le dépôt devient si important qu'il limite l'accès de l'oxygène à la surface de l'échantillon.

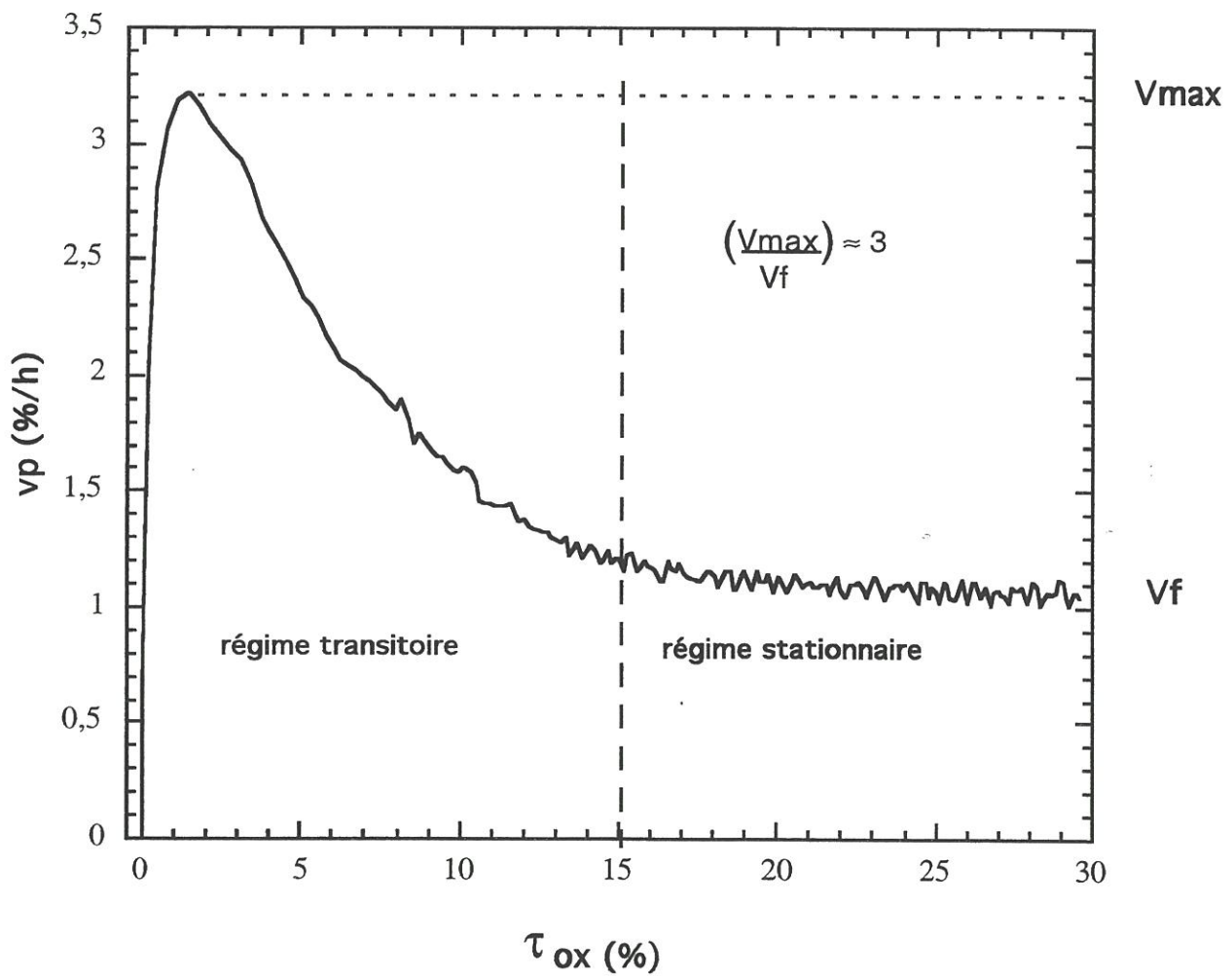


**Fig.III.6** Influence de la quantité de potassium déposée sur l'évolution de la vitesse d'oxydation de MHTc en fonction du taux d'oxydation à 550°C



**Fig.III.7** Influence de la quantité de catalyseur sur la perte de masse du matériau MHTc à 550°C





**Fig.III.8** Evolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) en fonction du taux d'oxydation à 550 °C

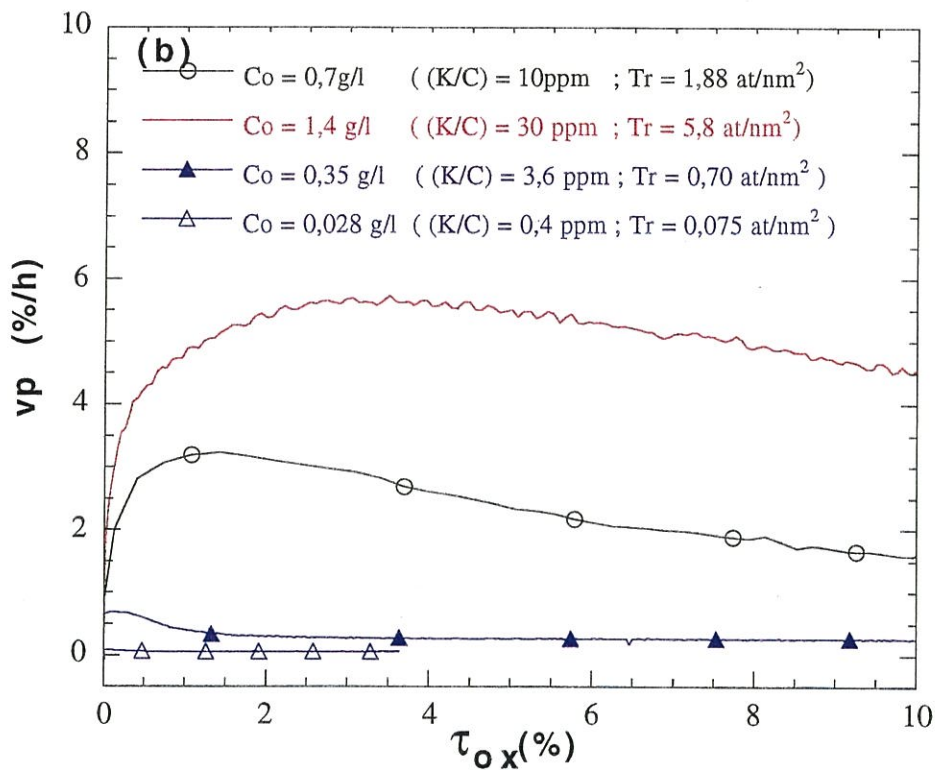
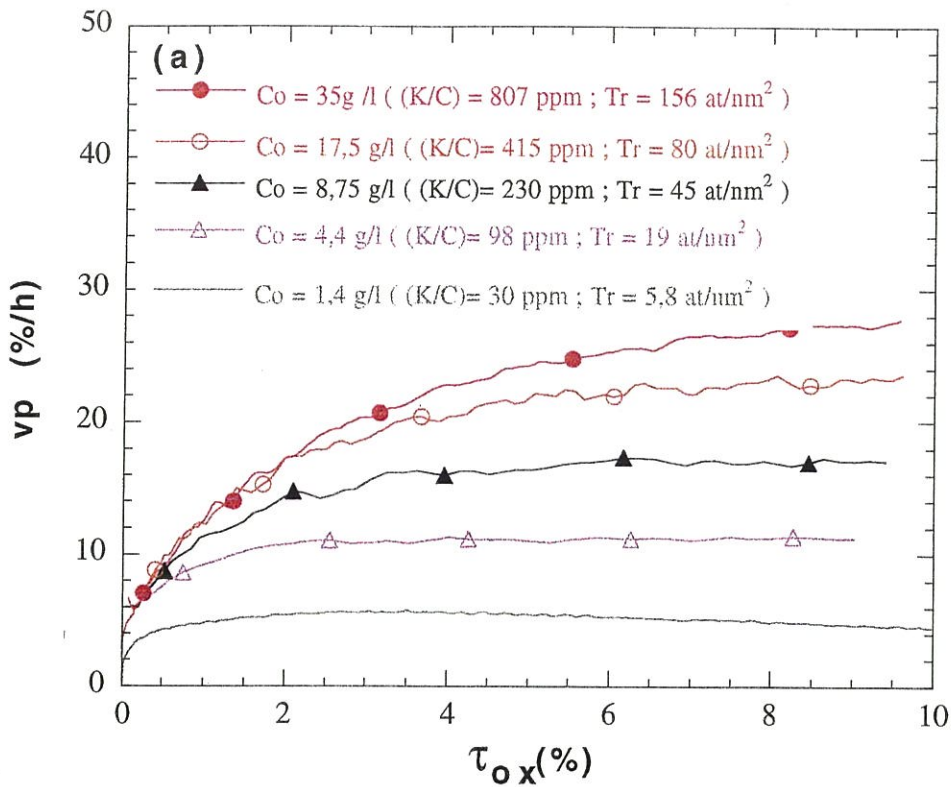




Pour les faibles dépôts, l'évolution de la vitesse se décompose en un régime transitoire où elle passe par un maximum  $V_{max}$ , suivi d'un régime stationnaire où la vitesse atteint une valeur asymptotique  $V_f$  (Fig.III.8). L'augmentation de la quantité de sel déposée se traduit respectivement par l'accroissement et la diminution de l'étendue des régimes transitoire et permanent.

Parallèlement aux études cinétiques, des analyses de taux potassium ont été réalisées sur les échantillons MHTc afin de mieux quantifier les quantités déposées et établir par la suite des corrélations entre les quantités déposées et l'évolution des vitesses. Nous avons ainsi représenté à l'aide des figures III.9a et III.9b, l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc à 550°C lors des premiers pourcents d'oxydation selon le taux de catalyseur. Chaque dépôt est caractérisé par la concentration de la solution d'imprégnation correspondante  $C_0$ , le rapport  $\left(\frac{K}{C}\right)$  atomique ainsi que le taux de recouvrement de potassium à la surface du matériau,  $Tr$ , (exprimé en atomes de potassium par  $nm^2$ ). Ces trois valeurs se complètent. En, effet, la concentration de la solution représente une valeur expérimentale. Elle est particulièrement appropriée à l'étude de l'influence de la nature des catalyseurs sur l'oxydation où l'on raisonnera à partir de solution équimolaires en sels. Le rapport  $\left(\frac{K}{C}\right)$  permet de décrire la quantité relative de potassium par rapport à la quantité totale de carbone. Il est très souvent utilisé dans la littérature sur la catalyse. Enfin, le taux de recouvrement est une représentation théorique qui permet d'établir des comparaisons vis à vis de la littérature où les quantités déposées sont amenées à varier selon la nature et la microtexture des carbones étudiés. Ne connaissant pas exactement l'état chimique de l'atome de potassium à la surface du carbone, nous avons exprimé cette grandeur en  $at/nm^2$ . Cependant, il faut savoir que la surface théorique





**Fig.III.9 Evolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc selon la quantité du dépôt de  $K_2CO_3$  à  $550^\circ\text{C}$**

**(a) dépôt important**

**(b) faible dépôt**





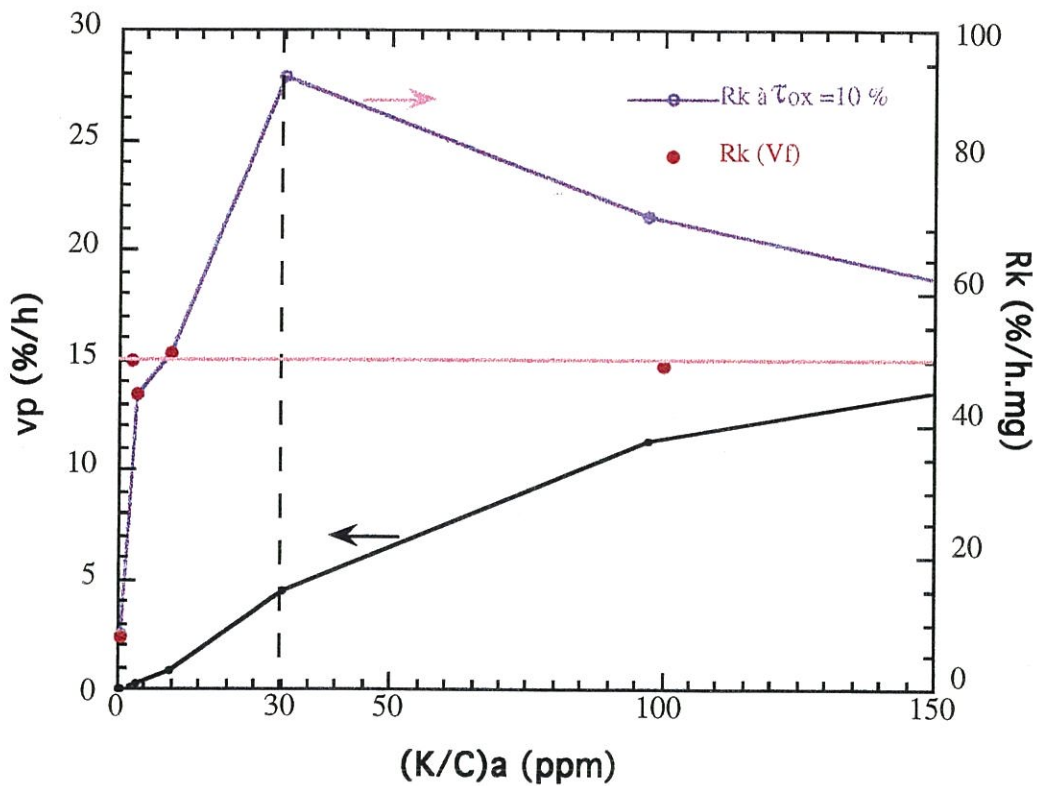
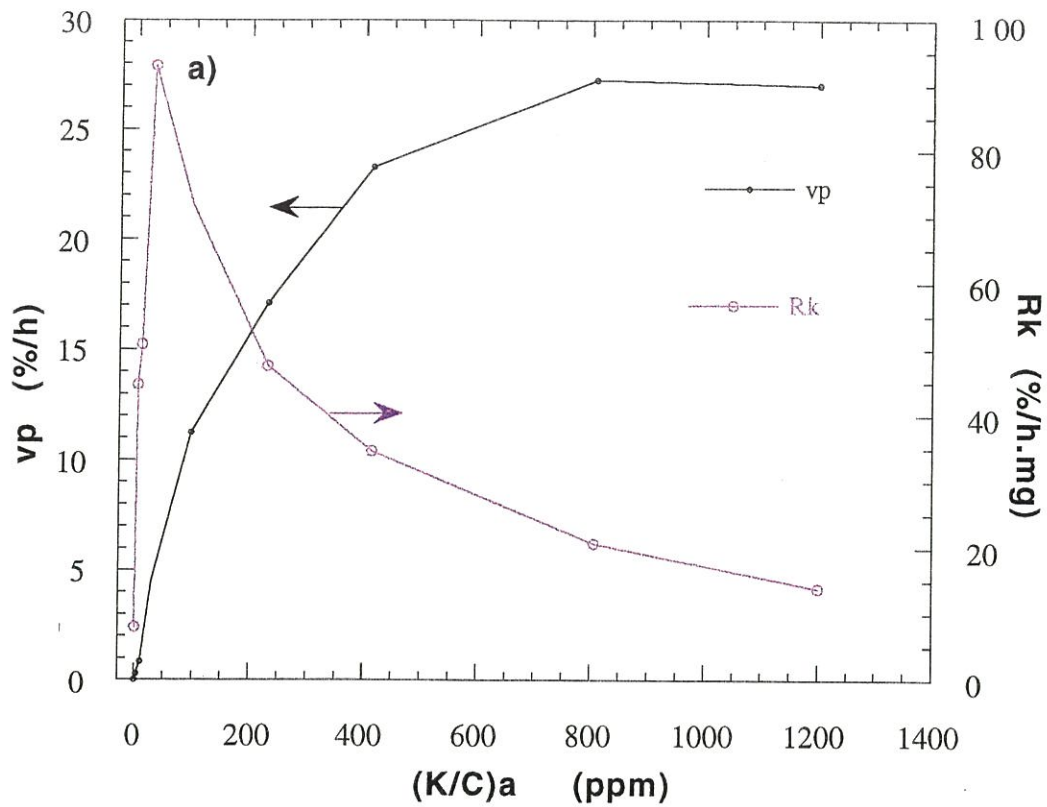
occupée par un atome de potassium est de  $0,06 \text{ nm}^2$  ( $S = \pi R^2$  avec  $R =$  rayon ionique). Une couverture monoatomique est obtenue pour  $Tr = 17 \text{ at/nm}^2$ .

Pour les forts taux, allant de ( $Tr = 80 \text{ at/nm}^2$  à  $Tr = 156 \text{ at/nm}^2$ ) (Fig.III.9a), le régime stationnaire n'est pas atteint même à 10 % d'oxydation. La vitesse globale est proportionnelle à la quantité de carbonate de potassium déposé, jusqu'à  $Tr = 100 \text{ at/nm}^2$ . Au delà, on tend progressivement vers un seuil de saturation. Pour les faibles taux ( $Tr = 0,075$  à  $4,5 \text{ at/nm}^2$ ) (Fig.III.9b), on distingue les 2 régimes (transitoire, puis stationnaire). L'évolution de la vitesse d'oxydation de l'échantillon MHT (absence de catalyseur) en fonction du taux d'oxydation n'a pas été comparée à celle des échantillon MHTc pour un problème d'échelle. En effet, la vitesse d'oxydation du matériau MHT à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  est relativement proche d'une valeur nulle ( $v_p = 0,023 \text{ \%}/\text{h}$  à  $\tau_{\text{OX}} = 5 \text{ \%}$ ).

La figure III.10a représente à 10 % d'oxydation, la vitesse d'oxydation globale  $v_p$  et la réactivité intrinsèque du potassium  $R_k$  en fonction du rapport  $\left(\frac{K}{C}\right)$ . La réactivité intrinsèque  $R_k$  est définie comme le rapport de la vitesse globale  $v_p$  (exprimée en  $\%/h$ ) à la quantité de potassium déposée sur l'échantillon (en mg). Elle traduit l'activité catalytique de chaque atome de potassium présent sur le matériau.

La figure 10b est un agrandissement de la courbe précédente pour les faibles quantités de potassium. On constate que la vitesse globale d'oxydation du matériau composite en fonction du rapport  $\left(\frac{K}{C}\right)$ , en première approximation, peut s'apparenter à une sigmoïde. Une telle relation entre la vitesse et la quantité de potassium a déjà été mentionnée par Kaptjein et al [74] pour des charbons actifs. Bien que la vitesse globale d'oxydation soit une fonction croissante du rapport atomique  $\left(\frac{K}{C}\right)$  et qu'elle tende vers un seuil de saturation pour les valeurs de  $\left(\frac{K}{C}\right)$  proches de 800 ppm, la réactivité intrinsèque





**Fig.III.10** Evolution de la vitesse d'oxydation et de la réactivité intrinsèque du potassium à 550 °C en fonction du rapport atomique (K/C)a

a) pour  $0 < (K/C)a < 1200$  ppm

b) agrandissement pour les faibles taux :  $0 < (K/C)a < 150$  ppm





en potassium à 10 % d'oxydation, passe par un maximum pour  $\left(\frac{K}{C}\right) = 5,8$  at/nm<sup>2</sup> puis diminue ensuite pour des taux de potassium plus importants.

La figure III.10b montre également qu'en régime stationnaire, la réactivité intrinsèque atteint une valeur d'environ 50 %/h.mg à partir de  $\left(\frac{K}{C}\right) = 2,3$  et au moins jusqu'à  $\left(\frac{K}{C}\right) = 100$  ppm. Il apparait donc que la réactivité par atome de potassium présent sur le carbone durant le régime stationnaire est constante à partir d'une certaine quantité de potassium. Ce résultat va dans le même sens que celui obtenu par Meijer et al. [76] sur des charbons actifs.

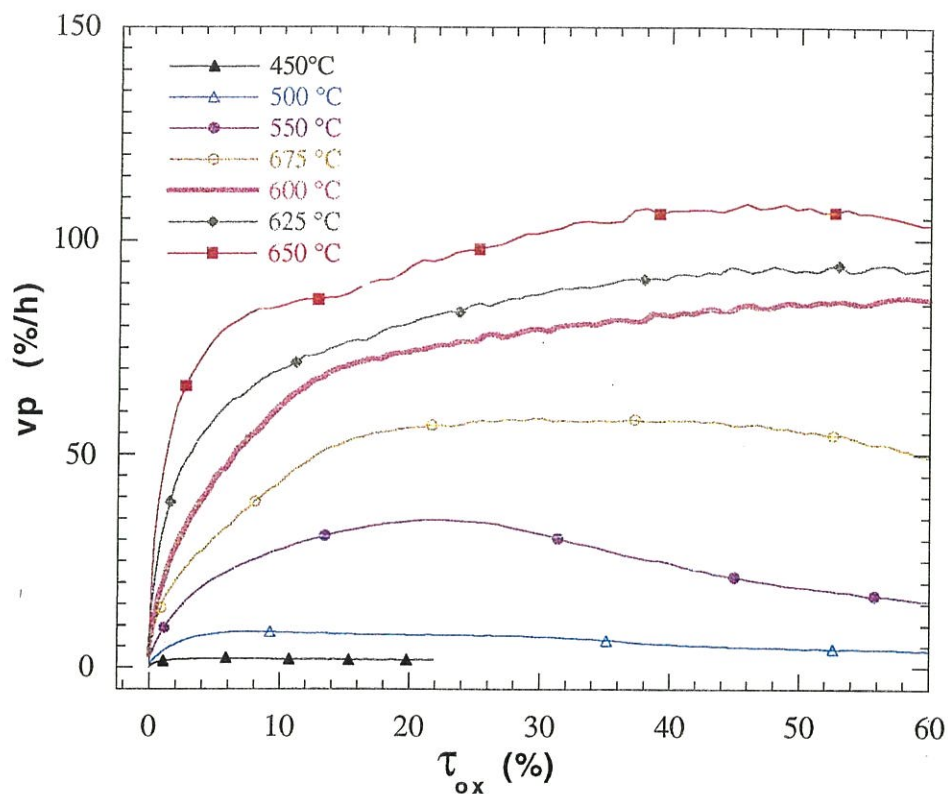
#### a2- Influence de la température

L'influence de la température sur l'évolution de la vitesse d'oxydation a été étudiée avec un fort taux et un faible taux de catalyseur (matériau MHTc(800 ppm) et MHTc(20 ppm) (Fig.III.11 et III.12). L'élévation de la température d'oxydation, conduit à une augmentation du régime transitoire. Les résultats sont rassemblés dans le diagramme d'Arrhenius  $\ln(vp) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (Fig.III.13). Ils ont été tracés pour deux taux d'oxydation (5 % et 20 %) et comparés avec ceux du matériau MHT. La présence de carbonate de potassium permet d'obtenir un effet catalytique considérable ( la vitesse à 550°C à 5 % d'oxydation est multiplié par un facteur 900 en présence d'un dépôt de l'ordre de 800 ppm).

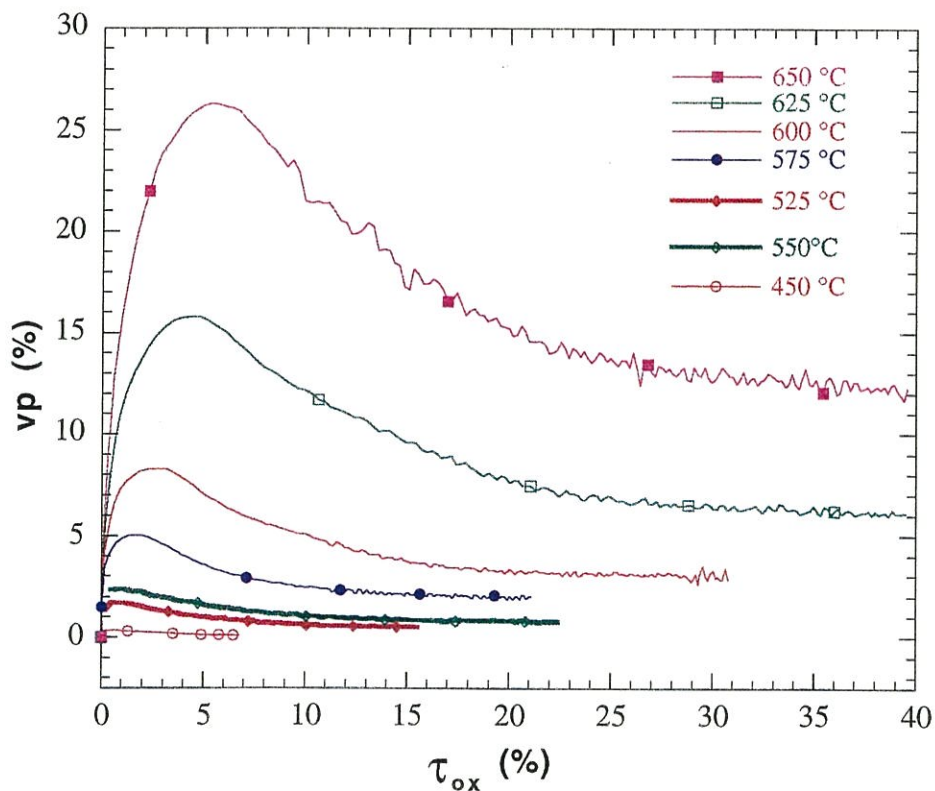
Pour le matériau MHTc(20 ppm), quel que soit le taux d'oxydation considéré, on trouve une énergie d'activation de l'ordre de 145 kJ/mol.

Pour le matériau MHTc(800 ppm), l'énergie d'activation à 5 % d'oxydation est de 100 kJ/mol. A 20 % d'oxydation, il y a une rupture de pente





**Fig.III.11 Influence de la température sur la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(800 ppm)**



**Fig.III.12 Influence de la température sur l'évolution de la vitesse du matériau MHTc(20 ppm) en fonction du taux d'oxydation**





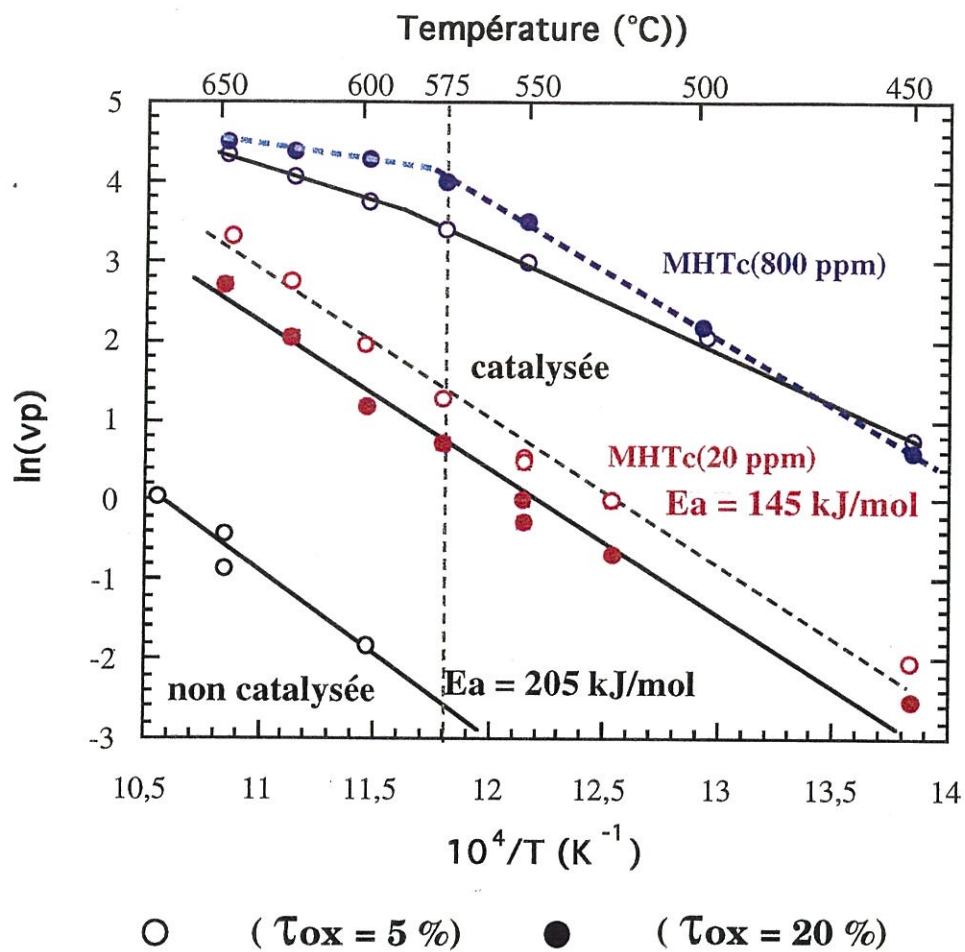


Fig.III.13 Diagramme  $\ln(vp) = f(1/T)$  pour les matériaux MHTc (à fort taux et faible taux) et le matériau MHT de référence



à  $575^\circ C$ , indiquant un changement de régime. L'énergie d'activation apparente pour les basses températures, est de  $140 \text{ kJ/mol}$ . A partir de  $575^\circ C$ , elle passe à  $31 \text{ kJ/mol}$  traduisant la présence d'un régime diffusionnel.

Les expériences précédentes ont permis de montrer que la présence de carbonate de potassium se traduisait par un effet catalytique. La vitesse d'oxydation augmente avec la quantité de carbonate de potassium jusqu'à un seuil de saturation pour  $(\frac{K}{C})_a = 800 \text{ ppm}$ . Pour les faibles taux de  $K_2CO_3$ , l'évolution de la vitesse, en fonction du temps ou du taux d'oxydation, est composée d'un régime transitoire (phénomène d'activation-désactivation) et d'un régime stationnaire, quelle que soit la température étudiée (entre  $450^\circ C$  et  $650^\circ C$ ). La présence de catalyseur entraîne un abaissement de l'énergie d'activation apparente et une augmentation du facteur préexponentiel.

#### b) Etude du phénomène d'activation-désactivation

Afin d'étudier l'influence des autres paramètres susceptibles de jouer un rôle sur la vitesse d'oxydation ainsi que sur le phénomène d'activation-désactivation présent pour les faibles quantité de catalyseur, un taux de référence de potassium a été choisi. Il correspond au dépôt caractérisé par  $(\frac{K}{C}) \approx 20 \text{ ppm}$ ,  $Tr = 4 \text{ at/nm}^2$  (imprégnation par la solution à  $0,7 \text{ g/l}$  de  $K_2CO_3$ ). Ce choix se justifie pour les raisons suivantes:

- c'est un dépôt d'ordre catalytique ( $(\frac{K}{C}) \approx 20 \text{ ppm}$ ),
- il correspond au domaine où l'activité par atome de potassium est maximale (en régime stationnaire) (Fig.III.10),
- il permet d'étudier les 2 types de régime (transitoire et stationnaire) (Fig.III.8).



## b1- Evolution du taux de catalyseur au cours de l'oxydation

L'évolution du taux de potassium au cours de l'oxydation du matériau MHTc(0,7 g/l) a été étudiée par A.E.S. . Les analyses ont porté sur plusieurs échantillons à différents stades de l'oxydation. Les résultats, sont rassemblés au tableau III.2 :

|                                   | $\tau_{ox}$<br>(%) | $(\frac{K}{C})_a$<br>(ppm) | dépôt K<br>(mg) | Tr<br>(at/nm <sup>2</sup> ) | vp<br>(%/h) | Rk<br>(%/h.mg) |
|-----------------------------------|--------------------|----------------------------|-----------------|-----------------------------|-------------|----------------|
| après imprégnation                | 0                  | 20                         | 0,0339          | 4,06                        | 0           | 0              |
| 1/2 h sous N <sub>2</sub> à 550°C | 0,1                | 14                         | 0,0229          | 2,73                        | 0           | 0              |
| puis oxydation à 550 °C           | 1,2                | 16                         | 0,0257          | 3,06                        | 3,92        | 152            |
| -                                 | 3,1                | 15                         | 0,0236          | 2,80                        | 2,80        | 119            |
| -                                 | 7,4                | 15                         | 0,0226          | 2,60                        | 1,44        | 64             |
| -                                 | 10,1               | 10                         | 0,0163          | 2,57                        | 0,83        | 51             |
| -                                 | 23                 | 11                         | 0,0153          | 2,20                        | 0,78        | 42             |

Tableau III.2 : Evolution du taux de potassium en fonction de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(0,7 g/l) à 550 °C

Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

- 30 % du potassium est éliminés de la surface de l'échantillon MHTc(0,7 g/l) lors de la montée et de la stabilisation à 550°C sous azote,

- la variation de la quantité de potassium déposé sur l'échantillon durant le régime transitoire est faible.

La réactivité intrinsèque Rk après un passage par un maximum vers les premiers pourcents ne cesse de diminuer en passant respectivement de 152 %/h.mg à 42 %/h.mg quand le taux d'oxydation passe de  $\approx 1\%$  à 23%. Malgré une certaine dispersion sur la valeur absolue de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(0,7 g/l), le rapport des vitesses Vmax et Vf définies à la figure

III.8, i.e.  $\frac{V_{max}}{V_f}$  reste égal à 3 et la réactivité intrinsèque du potassium en régime stationnaire est de l'ordre de 50-60 %/h.mg. En régime stationnaire, la vitesse  $V_f$  est donc gouvernée par la quantité de potassium présente à la surface du matériau.

#### b2- Evolution de la température au sein de l'échantillon

D'autre part, l'évolution de la température au sein du matériau a été suivie (Fig.III.14). La température globale de l'échantillon sous air, par rapport à la température de consigne, augmente rapidement de 6 °C , lors de la commutation azote → air sec et reste en régime stationnaire à plus de 4°C. Son évolution au cours du temps est comparable à celle de la vitesse au cours du temps. Elle met en valeur le caractère exothermique de la réaction carbone-oxygène mais sa baisse au cours du temps ne permet pas d'expliquer une diminution si importante de la vitesse d'oxydation. En outre, on peut penser que la température au sein de l'échantillon est bien plus faible que celle à proximité d'une particule catalytique. En effet, elle est limitée par la conductivité thermique (uniformisation de la température de l'échantillon) et par le rayonnement thermique.

#### b3- Influence de la pression partielle d'oxygène

Dans l'optique de caractériser le mécanisme global de l'action du catalyseur au cours de l'oxydation, nous avons analysé, d'une part, l'influence de la pression partielle d'oxygène sur l'évolution de la vitesse.



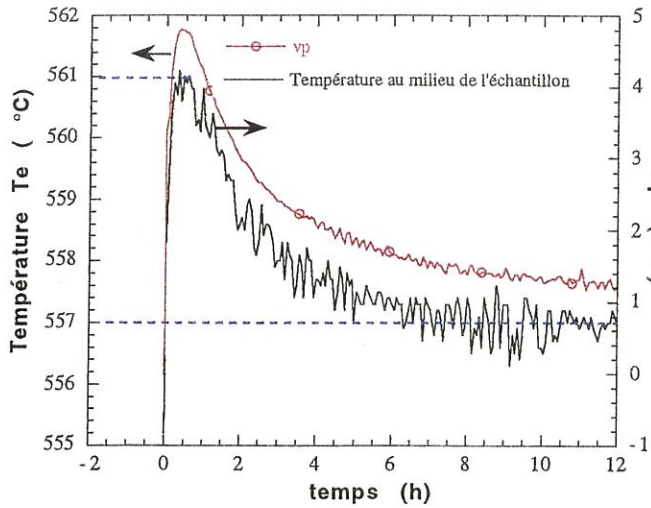


Fig.III.14 Evolution de la vitesse au milieu de l'échantillon au cours de l'oxydation à 550°C

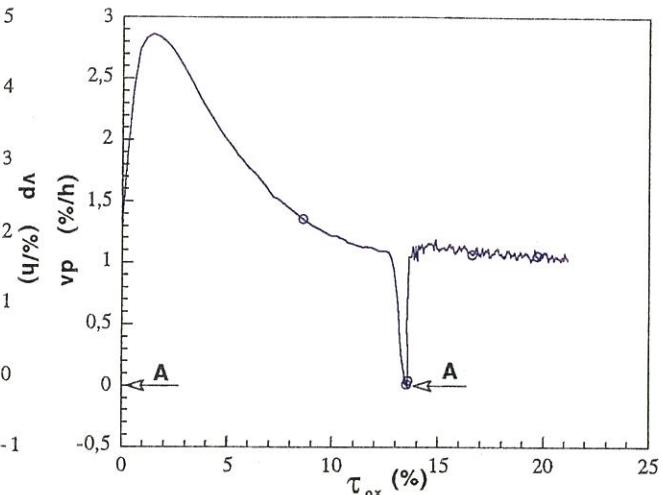


Fig.III.15a Influence d'un dégazage sur la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) à 550 °C ( A = dégazage à Tamb, montée et stabilisation à T=550 °C sous N<sub>2</sub>)

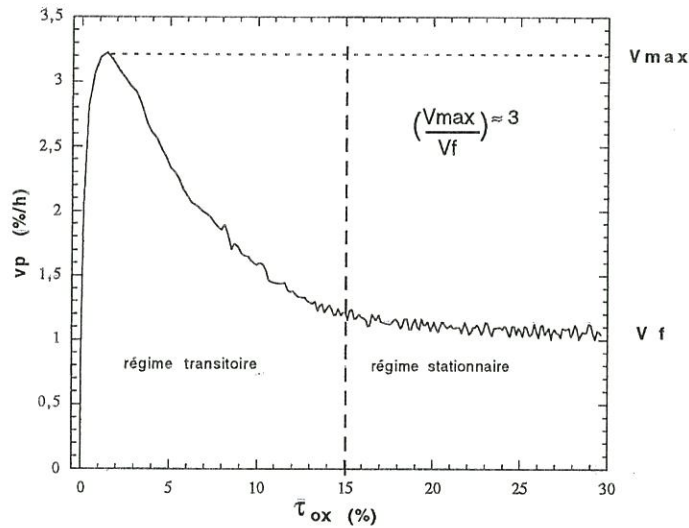


Fig.III.8 Evolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) à 550 °C en fonction du taux d'oxydation

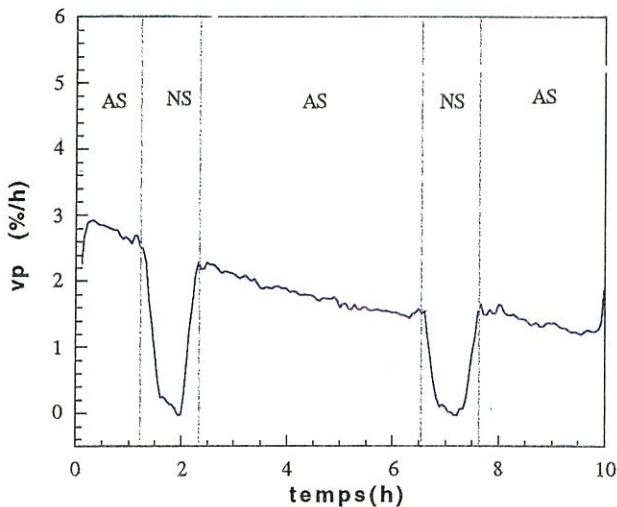


Fig.III.15b Influence des variations de composition gazeuse sur la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) à 550 °C  
AS air sec, AH air humide  
NS azote sec, NH azote humide

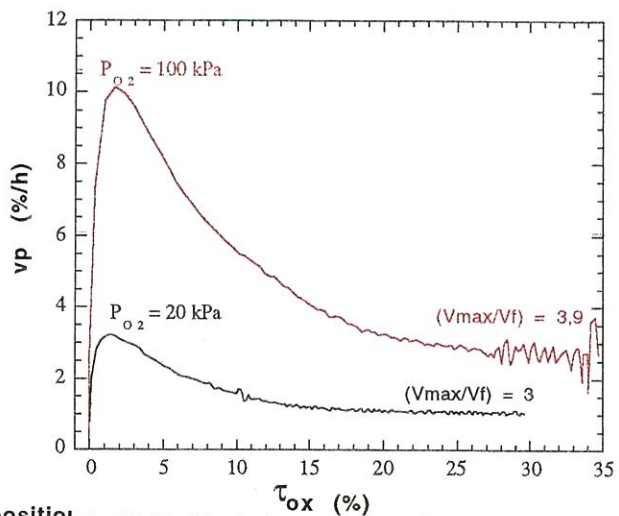


Fig.III.16 Evolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) à 550°C en fonction de P(O<sub>2</sub>)





Dans un premier temps, le cycle classique d'oxydation a été volontairement perturbé soit par des interruptions (Fig.III.15a) soit par des commutations de gaz au cours de l'oxydation ( $air \rightarrow N_2 \rightarrow air$ )(Fig.III.15b). L'objectif était de voir si la désactivation est un phénomène transitoire lié au protocole expérimental. On constate que les perturbations apportées n'ont aucune influence sur l'évolution de la vitesse. Sous gaz inerte, l'oxydation est devenue nulle. Après la perturbation, la valeur de la vitesse est identique à la valeur précédente comme si le passage sous azote n'avait pas modifier l'état chimique du catalyseur. Ainsi la vitesse d'oxydation apparaît comme une fonction dépendant du taux d'oxydation ou de la quantité d'oxygène vue par l'échantillon au cours du temps. L'azote ne semble pas modifier chimiquement la forme active du catalyseur.

Dans un deuxième temps, des oxydations ont été réalisées sous oxygène (Fig.III.16). Elles se traduisent par une augmentation de la vitesse d'oxydation. Le phénomène d'activation-désactivation demeure.

D'autre part, l'évolution de la vitesse a été mesurée en faisant varier la nature du gaz oxydant ( $CO_2$ , air,  $O_2$ ) afin de voir si ce phénomène d'activation-désactivation était lié à la présence d'oxygène. Les expériences ont alors montré que : (i) le pic d'activation-désactivation existe également sous  $CO_2$ , (ii) il est suivi d'un second pic lorsque l'on passe sous air ou sous oxygène, (iii) le fait de modifier ensuite le pouvoir oxydant du gaz, ne permet plus de reproduire ces pics d'activation-désactivation.

Les mesures thermiques et en A.E.S. ont montré que le phénomène d'activation-désactivation ne pouvait s'expliquer ni par l'exothermicité de la réaction carbone-oxygène en présence de catalyseur ni par une diminution du taux de potassium ( $\frac{K}{C}$ )<sub>a</sub> au cours de l'oxydation. Les variations de composition gazeuse du mélange réactionnel ont mis en évidence

que ce phénomène sur le composite C/C était fonction du taux d'oxydation et que la vitesse d'oxydation catalysée augmentait avec la pression partielle en oxygène.

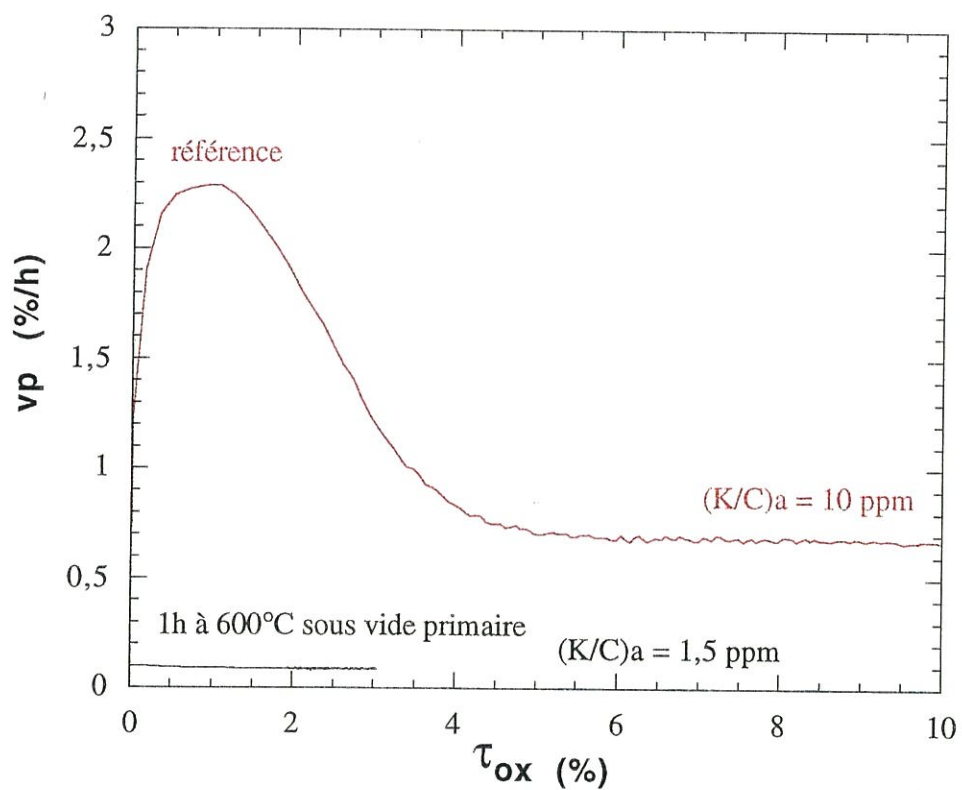
### c) Influence du prétraitement

En catalyse, la connaissance de l'état chimique et physique du catalyseur avant l'initiation de la réaction est fondamentale pour comprendre ensuite l'évolution des vitesses. Il existe, dans la littérature, de nombreuses disparités au niveau des oxydations catalysées suite à des prétraitements différents. Le prétraitement peut en effet développer les formes les plus actives du catalyseur ou le rendre totalement inactif. Il permet également de mesurer la force des interactions qui se développent entre le substrat et le catalyseur. Ainsi les dépôts de carbonate de potassium ont subi différents prétraitements avant oxydation et leur influence sur l'oxydation à  $550^\circ C$  a été mesurée et comparée vis à vis d'un échantillon témoin.

#### c1- Prétraitement thermique du catalyseur

Différents prétraitements thermiques ont été réalisés sous vide primaire et sous azote. Les résultats sont rassemblés aux figures III.17 et III.18. Ils sont comparés à la vitesse d'oxydation d'un matériau MHTc(0,7 g/l) ayant subi aucun prétraitement.

- Un traitement **sous vide** à  $600^\circ C$  (Fig.III.17) conduit à une chute brutale de la vitesse d'oxydation. Les analyses en A.E.S. indiquent que le rapport atomique  $\left(\frac{K}{C}\right)$  et la réactivité intrinsèque  $R_K$  passent respectivement de 20 à 1,5 et de 50 à 30 %/h.mg. Les conditions de prétraitement ont donc provoqué



**Fig.III.17** Influence du prétraitement thermique sur l'évolution de la vitesse d'oxydation du du matériau MHTc(0,7 g/l) à 550°C





le départ du potassium (qui est passé sous forme non identifiée dans la phase gazeuse et/ou s'est déposé sur le porte-échantillon en alumine).

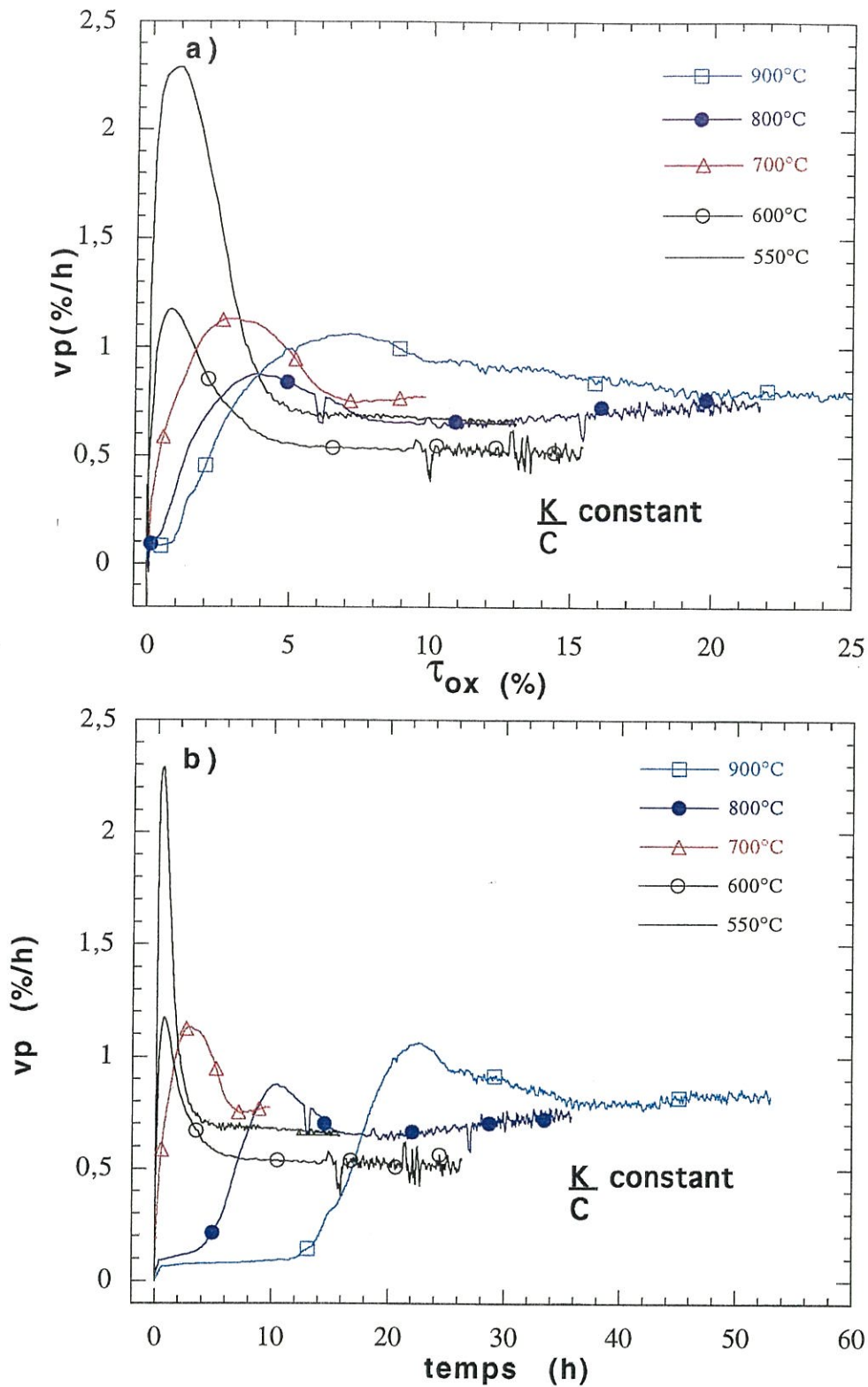
- Une série de prétraitements thermiques, d'une durée d'une heure, **sous pression d'une atmosphère d'azote** (100 kPa) a été réalisée pour des températures allant de 600°C à 900°C (Fig.III.18). L'augmentation de la température de prétraitement se traduit par la diminution de  $V_{max}$  et le déplacement du pic de vitesse vers des taux d'oxydation plus élevés (Fig.III.18a). La valeur  $V_f$ , en régime stationnaire reste inchangée en première approximation. Les prétraitements thermiques à partir de 800 °C génèrent une période durant laquelle la vitesse est très lente comme si le catalyseur était inactif. A 900°C, la durée de cette période de moindre activité est augmentée (Fig.III.18b). Les analyses par A.E.S. réalisées après oxydation, montrent que le rapport  $(\frac{K}{C})_a$  en régime stationnaire est sensiblement le même pour les différents échantillons. Les prétraitements thermiques (1h sous azote, pour  $600^\circ C \leq T \leq 900^\circ C$ ) n'ont donc pas d'influence sur la teneur en potassium mais sur l'évolution de son activité.

## c2- Influence du traitement pré-imprégnatif

En catalyse hétérogène, les interactions du catalyseur vis-à-vis du substrat réactionnel sont fortement dépendantes des fonctions chimiques qui sont présentes à la surface de ce dernier. Dès lors, différents traitements pré-imprégnatifs ont été réalisés et leurs effets ont été caractérisés par le biais de la vitesse d'oxydation. Le but est, d'une part, de regarder l'influence des changements des complexes de surface sur l'activité du catalyseur, d'autre part, de reproduire l'action d'une pollution catalytique sur un matériau préalablement oxydé.







**Fig.III.18** Influence de la température du pretraitement thermique sur l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) à 550°C en fonction de :

a) du taux d'oxydation

b) du temps



Ainsi deux échantillons ont-ils été oxydés à 5 % sous des conditions d'oxydation distinctes, de manière à créer des surfaces différentes, au moins sur le plan chimique. Un échantillon MHTc(0,7 g/l) a subi une oxydation catalysée sous air sec à 550°C tandis que l'autre a été oxydé en absence de catalyseur à 650°C (MHT). Les deux échantillons, ont été ensuite imprégnés avec une solution à 0,7 g/l de  $K_2CO_3$  après avoir été lavés plusieurs fois à l'eau distillée (ces lavages permettent d'éliminer la quasi-totalité du catalyseur puisque la vitesse d'oxydation sous air de ces échantillons s'apparente à la vitesse de ceux de référence, exempts de  $K_2CO_3$ ). L'évolution de leur vitesse d'oxydation est décrite en fonction du taux d'oxydation et du temps aux figures III.19a et III.19b. On constate que :

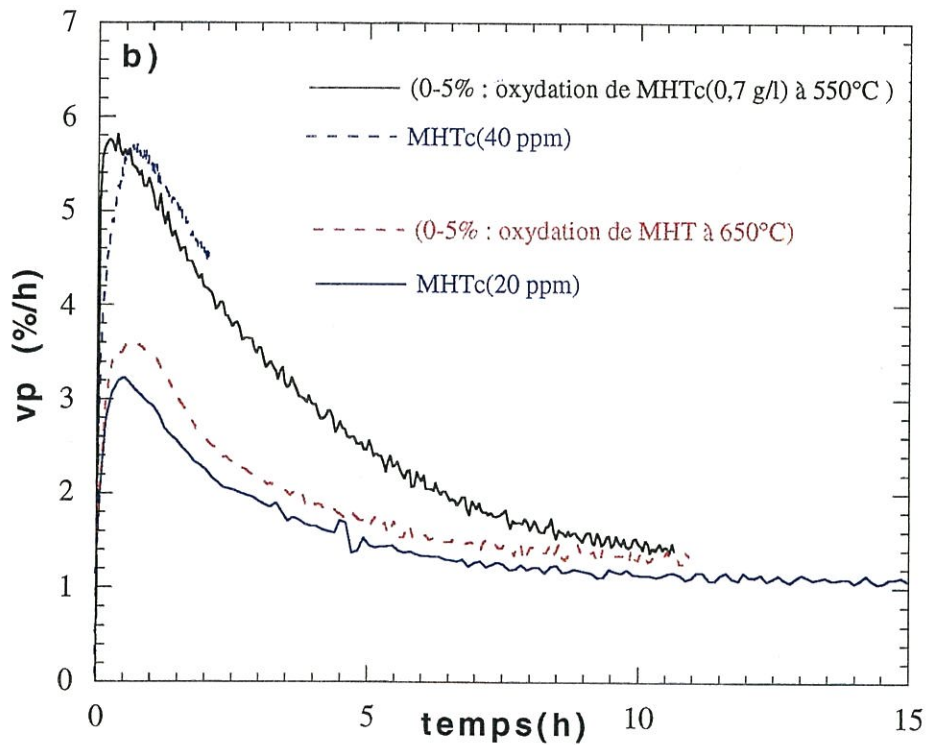
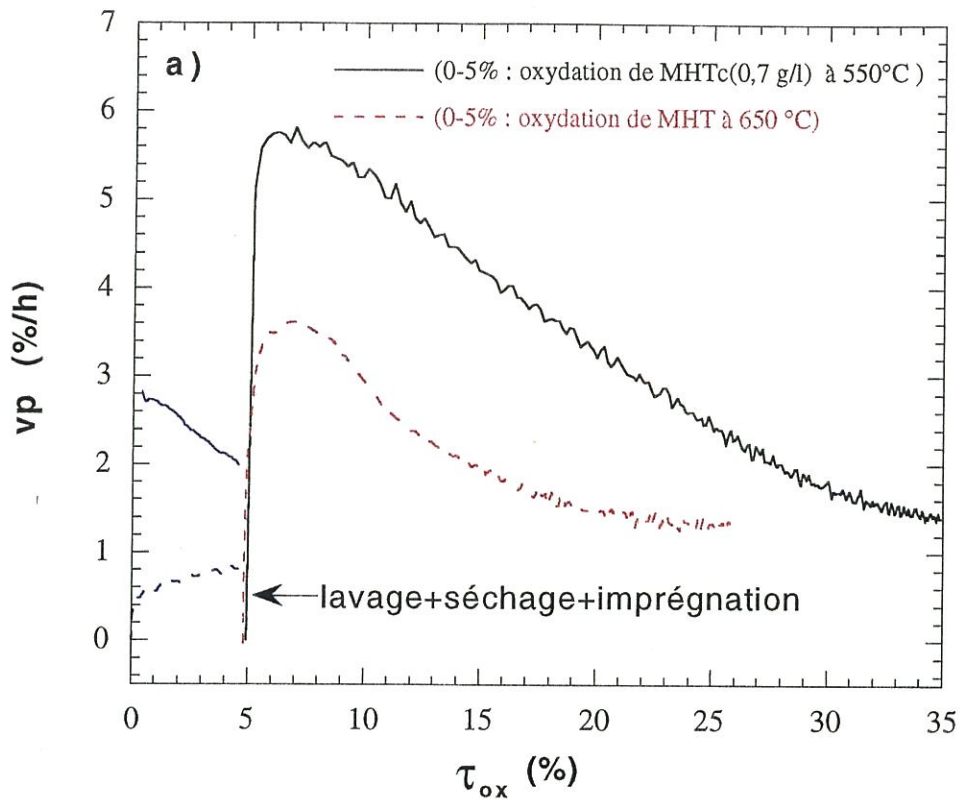
- la vitesse d'oxydation du matériau ayant subi précédemment une oxydation à 650°C, suit la même évolution que celle du matériau MHTc(20 ppm) 'neuf' et se différencie par une valeur légèrement plus importante ( $\times 1,2$ ),
- la vitesse d'oxydation du matériau ayant subi préalablement une oxydation en présence de catalyseur, se rapproche de celle d'un matériau MHTc(40 ppm). Ce fait est confirmé par les analyses A.E.S qui indiquent que le taux de potassium en surface vis à vis du matériau initial MHTc(20 ppm) a doublé. L'oxydation initiale en présence de catalyseur a donc modifié la surface chimique du catalyseur en créant des ancrages privilégiés pour le carbonate de potassium.

### c3- Influence du traitement thermique du composite

La figure III.20 montre l'évolution de la vitesse d'oxydation des matériaux MHTc et MBTc après imprégnation avec un solution de 0,7 g/l de  $K_2CO_3$ . Les analyses en A.E.S. montrent que la quantité de potassium déposé est similaire pour les deux matériaux ( $(\frac{K}{C})_a = 20$  ppm). Le matériau non traité thermiquement MBTc(20 ppm) a une réactivité plus importante d'un





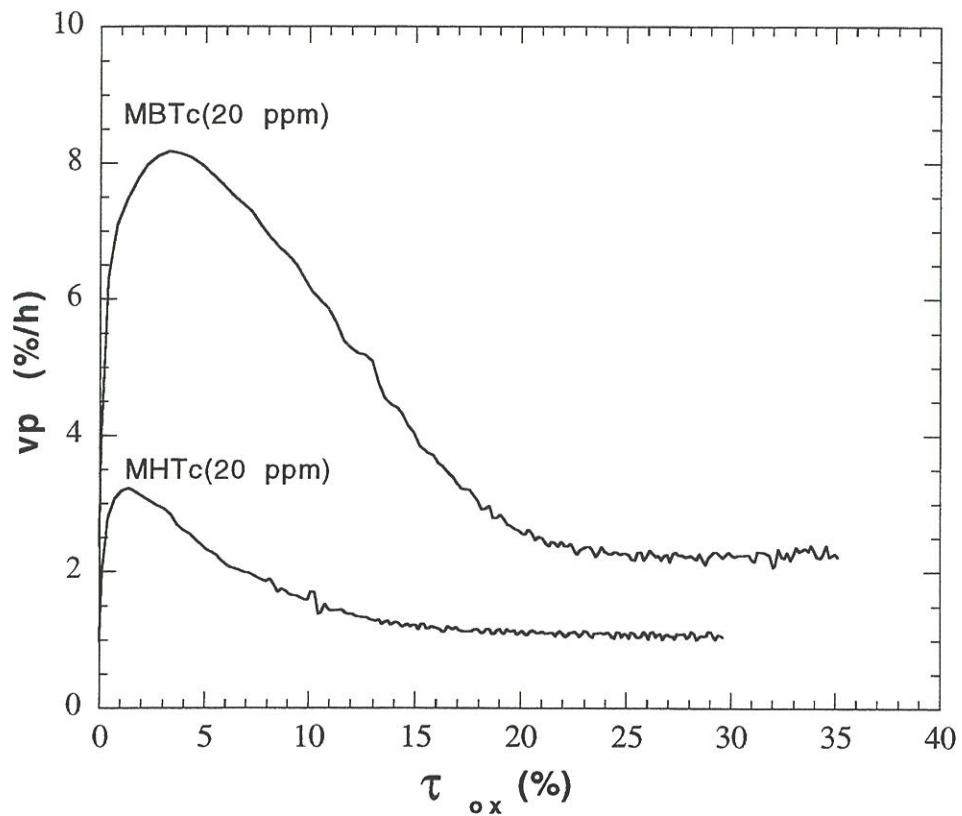


**Fig.III.19 Influence du traitement pré-imprégnatif sur l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(0,7 g/l) à 550°C en fonction :**

**a) du taux d'oxydation**

**b) du temps**





**Fig.III.20 Influence du THT sur la vitesse d'oxydation d'un composite C/C avec un dépôt de  $K_2CO_3$  à 550°C en fonction du taux d'oxydation**

facteur 2 à 3 et la réactivité intrinsèque est deux fois plus élevée ( $R_k = 120 \text{ \%/h.mg}$  pour MBTc(20 ppm) contre 50 - 60 pour le matériau MHTc(20 ppm)).

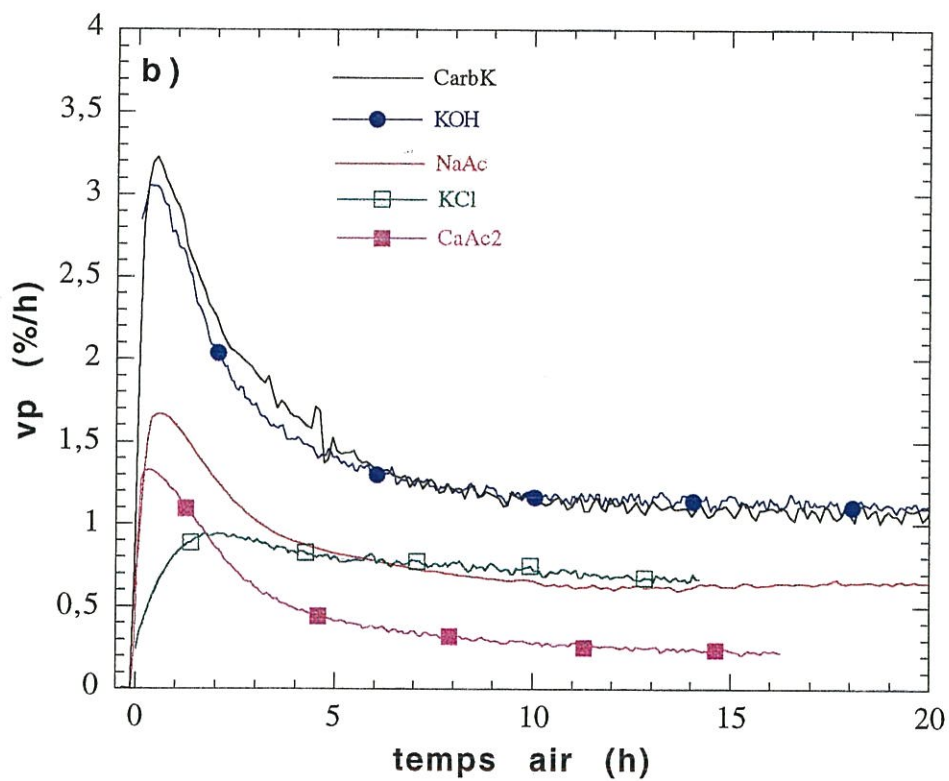
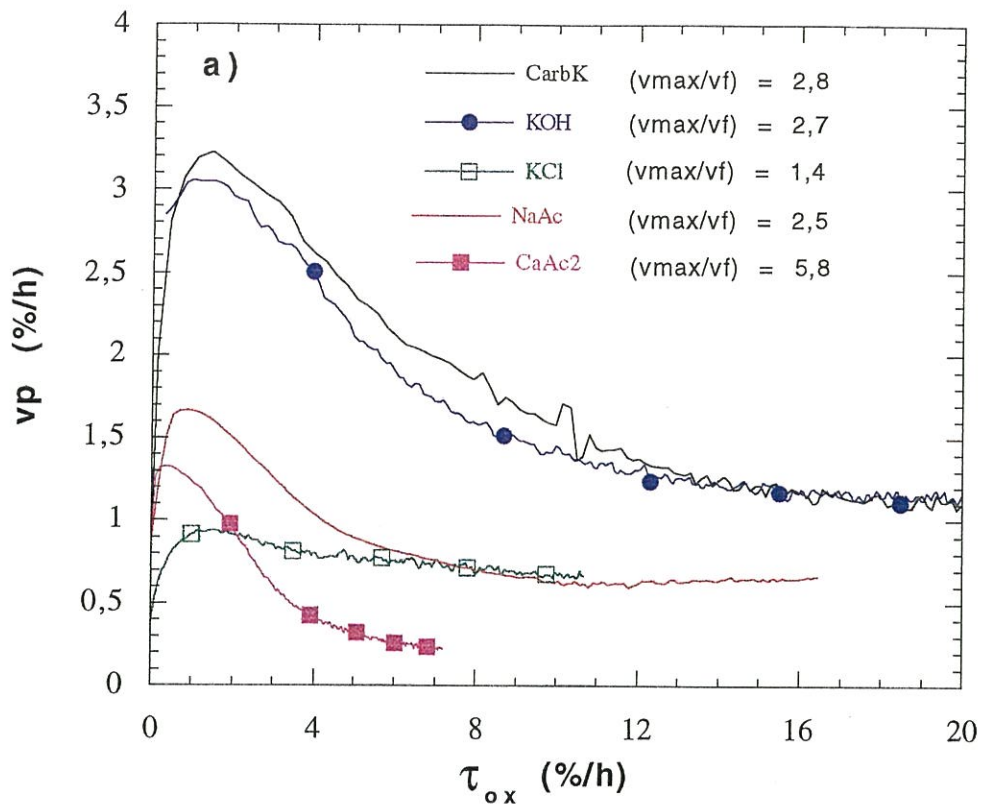
#### d) Influence de la nature du catalyseur

Pour voir, si l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(0,7 g/l) était spécifique à la présence de  $K_2CO_3$ , des dépôts ont été effectués avec des catalyseurs des anions ou les cations étaient de natures différentes. Les figures III.21a et III.21b présentent les vitesses d'oxydation en fonction du taux d'oxydation et du temps à 550°C. Des expériences ont montré que l'activité catalytique de l'acétate et du carbonate de potassium étaient identiques. Les dépôts à base d'hydroxyde de potassium donnent lieu à des vitesses d'oxydation analogues à celle obtenue avec le carbonate de potassium. On obtient ainsi un classement des espèces suivant l'ordre croissant de la vitesse d'oxydation.



L'influence du cation a été étudiée en utilisant des solutions de carbonates équimolaires en alcalin ou alcalino-terreux pour les imprégnations ( $C_M = 0,7 \text{ g/l}$ ) (Fig. III.21). Le classement des espèces suivant les vitesses croissantes est le suivant  $Ca < Na < K$ . On retrouve un résultat analogue à ceux d'Amariglio [42] et de McKee [43] qui avaient travaillé sur de la poudre de graphite. On constate également que le phénomène de désactivation existe avec le sodium et le calcium et qu'il est plus marqué avec ce dernier:

$$\left(\frac{v_{max}}{v_f}\right)_{Ac_2Ca} = 5,8 \equiv 2 \times \left(\frac{v_{max}}{v_f}\right)_{AcNa} = 2 \times \left(\frac{v_{max}}{v_f}\right)_{AcK}$$



**Fig.III.21** Influence de la nature du catalyseur sur l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(0,7 g/l) à 550°C en fonction :  
 a) du taux d'oxydation  
 b) du temps





Les expériences précédentes, réalisées sous air sec ont souligné l'influence des prétraitements du solide carboné sur l'évolution de la vitesse d'oxydation sous air sec :

- les traitements thermiques sous vide primaire sont susceptibles d'éliminer le catalyseur à la surface du matériau. Par contre, les traitements thermique sous gaz inerte ( 1h sous  $N_2$  entre 600 et 900 °C avec  $P_{totale} = 100$  kPa) provoquent une diminution de l'activité initiale du catalyseur lors du régime transitoire sans influencer sur le taux de potassium ( $\frac{K}{C}$ ) qui demeure constant en régime stationnaire.
- Les traitements pré-imprégnatifs ont mis en évidence que l'oxydation catalysée vis à vis de l'oxydation en absence de catalyseur, modifient la surface chimique du matériau en créant des ancrages privilégiés pour le carbonate de potassium.
- La hiérarchie établie en absence de catalyseur entre les matériaux MBT et MHT est conservée en présence de  $K_2CO_3$
- Enfin, les résultats ont permis d'obtenir deux classements suivant la nature des anions et des cations permettant d'obtenir les vitesses d'oxydation les plus rapides :  
 $KCl < CarbK \equiv AcK \equiv KOH$  et  $Ca < Na < K$ . Ils ont également souligné que le phénomène d'activation-désactivation n'était pas propre au carbonate de potassium.

### ***2.1.3- Evolution de la vitesse d'oxydation catalysée sous air humide***

L'étude précédente a porté sur l'évolution de la vitesse d'oxydation sous air sec. Elle a permis de mettre en évidence les paramètres principaux influant sur la vitesse d'oxydation (taux de carbonate de potassium, température, prétraitement thermique) et de quantifier leurs effets sur l'évolution de la vitesse.

Ce premier travail étant réalisé, nous nous sommes intéressés à l'influence de la pression partielle de la vapeur d'eau dans le mécanisme de l'oxydation catalysée. Dans un premier temps, des oxydations ont été effectuées sous une pression donnée de vapeur d'eau à la température de 550 °C. Puis des variations de composition gazeuse ont été introduites lors du traitement d'oxydation.

#### a) Influence du taux d'humidité

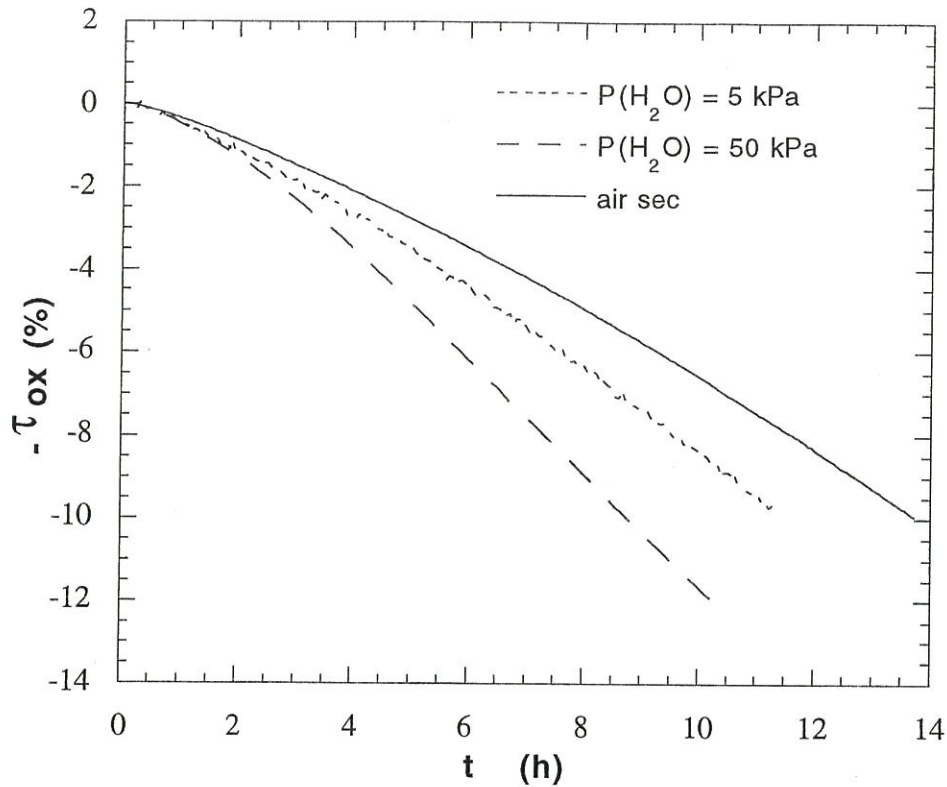
##### a1- Influence de l'humidité sur le matériau MHT

L'influence de l'humidité sur la cinétique d'oxydation à 650°C a été étudiée sur le matériau MHT en faisant varier la pression partielle de vapeur d'eau (0; 5 ; 50 kPa) tout en maintenant la pression partielle d'oxygène à une valeur de l'ordre de 20 kPa ( pression partielle d'oxygène dans l'air sec) (Fig.III.22). On constate que l'oxydation du matériau est plus rapide lorsque la pression partielle de vapeur d'eau augmente.

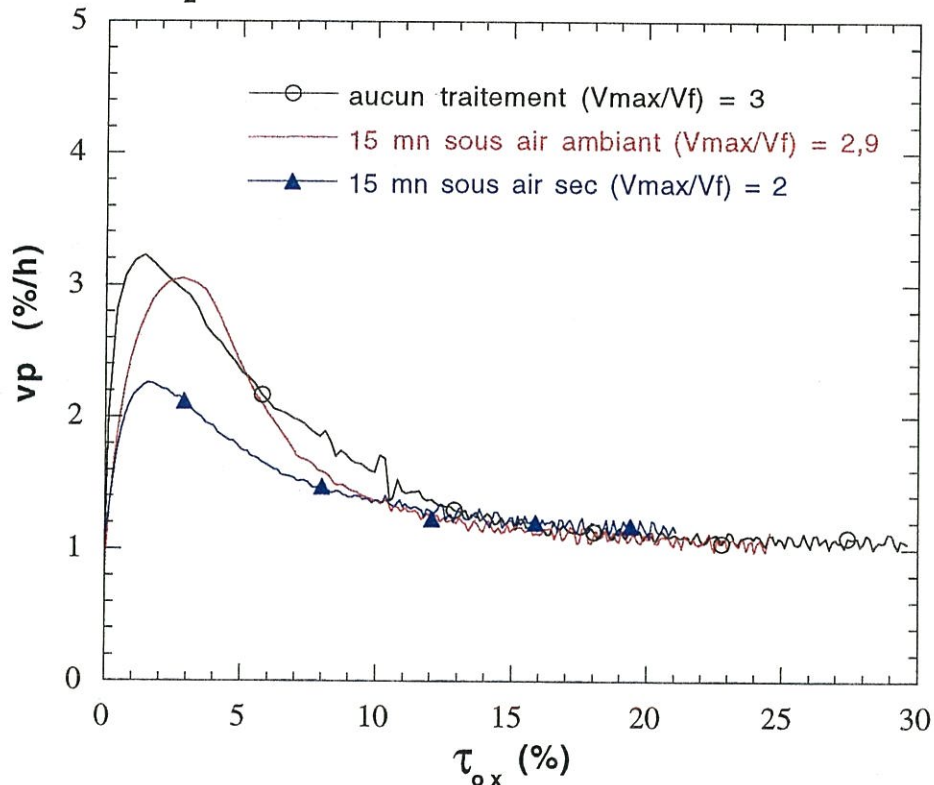
##### a2- Influence du taux d'hydratation du catalyseur

Les expériences montrent qu'un traitement à 600°C durant 1 heure sous azote conduit essentiellement à une diminution du rapport  $(\frac{v_{max}}{v_f})$  qui passe de 3 à 2,5. La **remise à l'air sec** de l'échantillon à température ambiante, avant le traitement d'oxydation, n'apporte pas de modification notable au comportement précédent (Fig.III.23).

Par contre, la **remise à l'air ambiant**, durant une quinzaine de minute, suffit pour retrouver le comportement du matériau MHTc(20 ppm) témoin. Au



**Fig.III.22** Influence du taux d'humidité sur l'oxydation du composite MHT à 650 °C pour  $P(O_2) = 20$  kPa



**Fig.III.23** Influence d'une remise à l'air sur l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) à 550 °C en fonction du taux d'oxydation après un traitement d'une heure à 600 °C sous  $N_2$





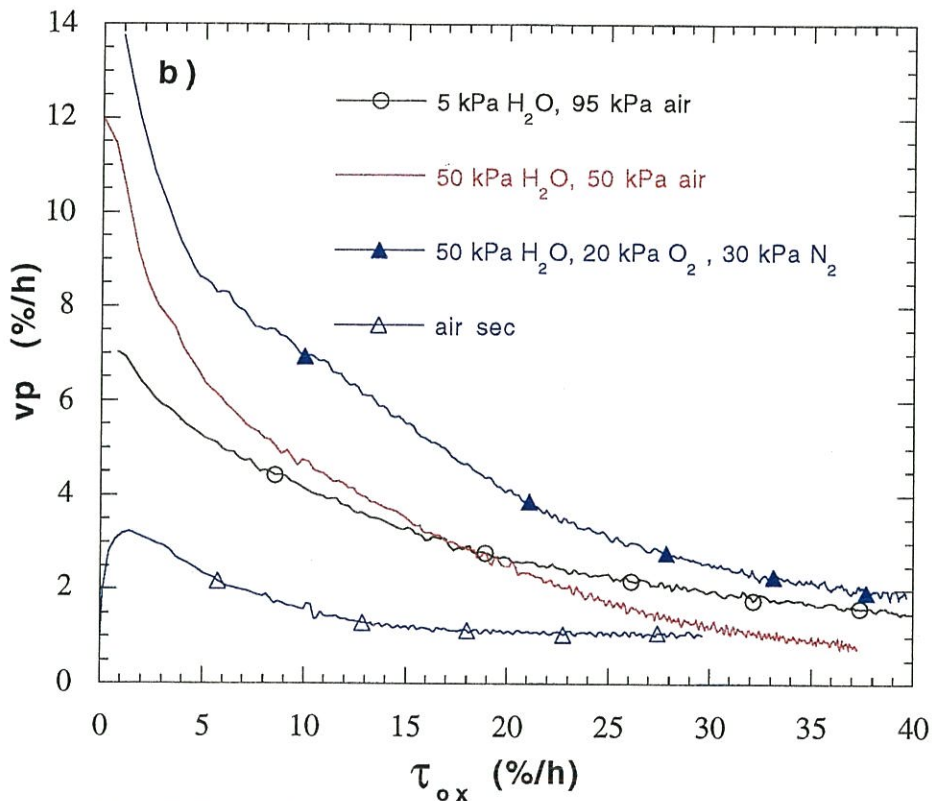
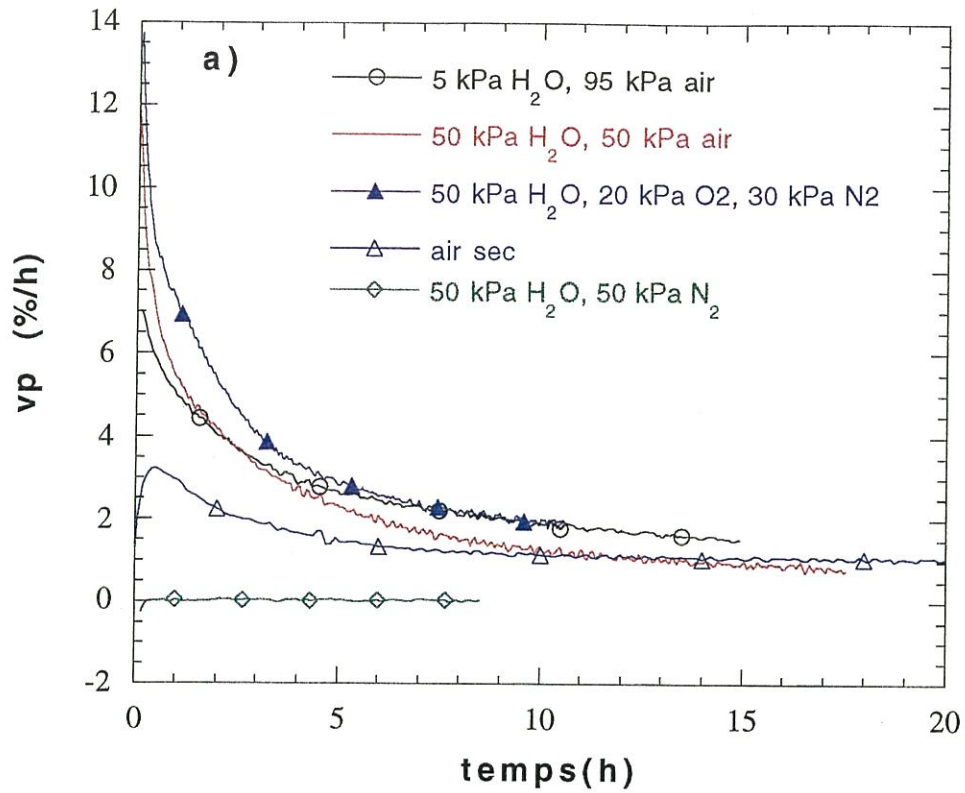
delà de cette durée d'exposition, le comportement demeure le même. L'humidité contenue dans l'atmosphère ambiante pourrait être responsable de cette réactivation du catalyseur. Comme l'humidité n'a pas d'influence notable sur la vitesse d'oxydation du matériau de référence, on peut penser que la réactivation du catalyseur est liée à de l'eau chimisorbée par le potassium.

### a3- Influence de l'humidité sur le matériau MHT

Les oxydations ont été réalisées sous 2 taux d'humidité ( $P_{H_2O} = 5; 50$  kPa) avec des pressions partielles d'oxygène variables (20; 10; 0 kPa) sur le matériau MHTc(20 ppm). L'évolution des vitesses d'oxydation est décrite en fonction du temps et du taux d'oxydation. (Fig.III.24a et 24b) . On constate que:

- le matériau s'oxyde très lentement en absence d'oxygène (50 %,  $H_2O$ , 50%  $N_2$ ) malgré la présence de catalyseur (Fig.III.24a).
- l'augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau pour une même pression partielle d'oxygène conduit à une forte activation du catalyseur en début d'oxydation (air sec/ 50  $H_2O$  - 20  $O_2$  - 30  $N_2$ ).
- au bout de 7 heures environ, il y a convergence des vitesses d'oxydation des matériaux oxydés sous air à fort taux et faible taux d'humidité ( $P_{O_2} = 20$  %) vers une valeur qui reste supérieure à celle sous air sec (Fig.III.24a).
- en début d'oxydation, la réactivité du matériau est plus grande en présence d'un débit de gaz composé de 50 % d'air et de 50 % de vapeur d'eau que sous air sec. Mais cette tendance s'inverse par la suite (i.e. pour  $t > 18$  h).





**Fig.III.24** Influence du taux d'humidité sur l'évolution de la vitesse d'oxydation du composite MHTc(20 ppm) à 550 °C en fonction :

a) du temps

b) du taux d'oxydation



Suite à ces premiers résultats, la forte activation observée en présence de vapeur d'eau ne peut pas s'expliquer par une action de l'eau comme gaz oxydant secondaire [127].

Les autres résultats mettent en évidence que l'activité du catalyseur est fortement contrôlée par la présence de vapeur d'eau en début d'oxydation puis par la pression partielle d'oxygène pour le reste de la réaction.

### b) Influence de la température

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur le matériau MHTc(20 ppm) à différentes températures pour  $P_{H_2O} = 5$  kPa. Ces résultats sont rassemblés dans le diagramme  $\ln(vp) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  de la figure.III.25 et comparés avec ceux obtenus sous air sec. La présence d'humidité conduit à abaisser légèrement l'énergie d'activation qui passe de 145 kJ/mol à 120 kJ/mol à 5 % d'oxydation et à augmenter le facteur préexponentiel.

Les expériences précédentes ont montré que la vapeur d'eau dans l'air conduisait à un accroissement de la vitesse d'oxydation en présence de catalyseur. Des essais ont été alors menés de manière à :

- dissocier les rôles joués par l'oxygène et la vapeur d'eau sur l'activité du catalyseur,
- caractériser les modifications engendrées par l'air humide sur le catalyseur lors de son activation (modification physique, chimique,...).





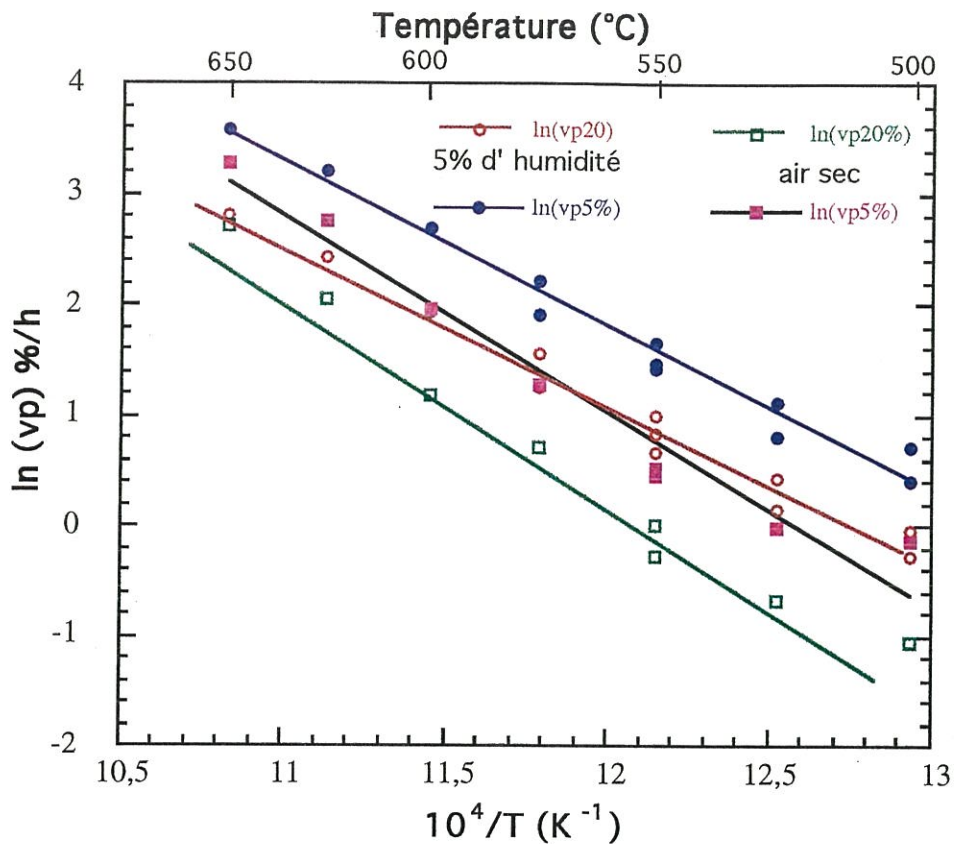


Fig.III.25 Diagramme  $\ln(vp)=f(1/T)$  sous air sec et sous air à 5 % d'humidité pour le composite C/C MHTc(20 ppm)

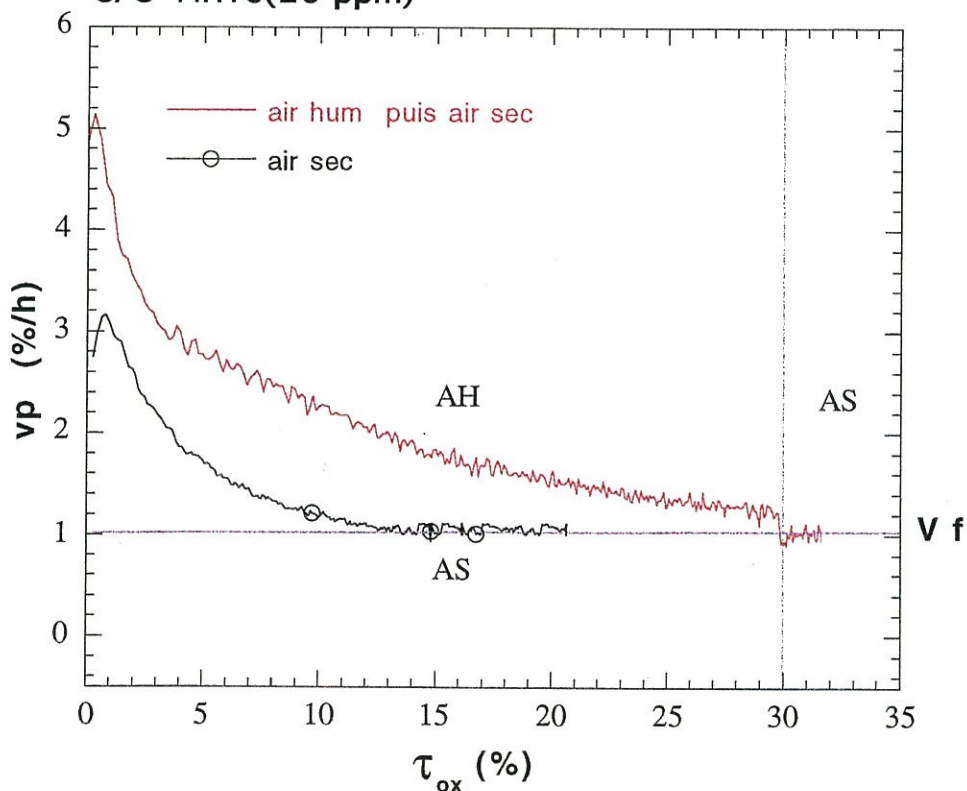


Fig.III.26 Influence du taux d'humidité sur la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) à 550°C



c) Influence des variations de composition gazeuse ( $P(O_2)$ ,  $P(H_2O)$ )

Les essais ont consisté à étudier l'influence des changements de composition de la phase gazeuse sur la vitesse d'oxydation à 550 °C du matériau MHTc(20 ppm), une fois le régime stationnaire atteint. La composition de la phase gazeuse est caractérisée par la présence ou l'absence d'oxygène et/ou de vapeur d'eau. Les résultats sont décrits aux figures III.26, III.27 et III.28. On constate que :

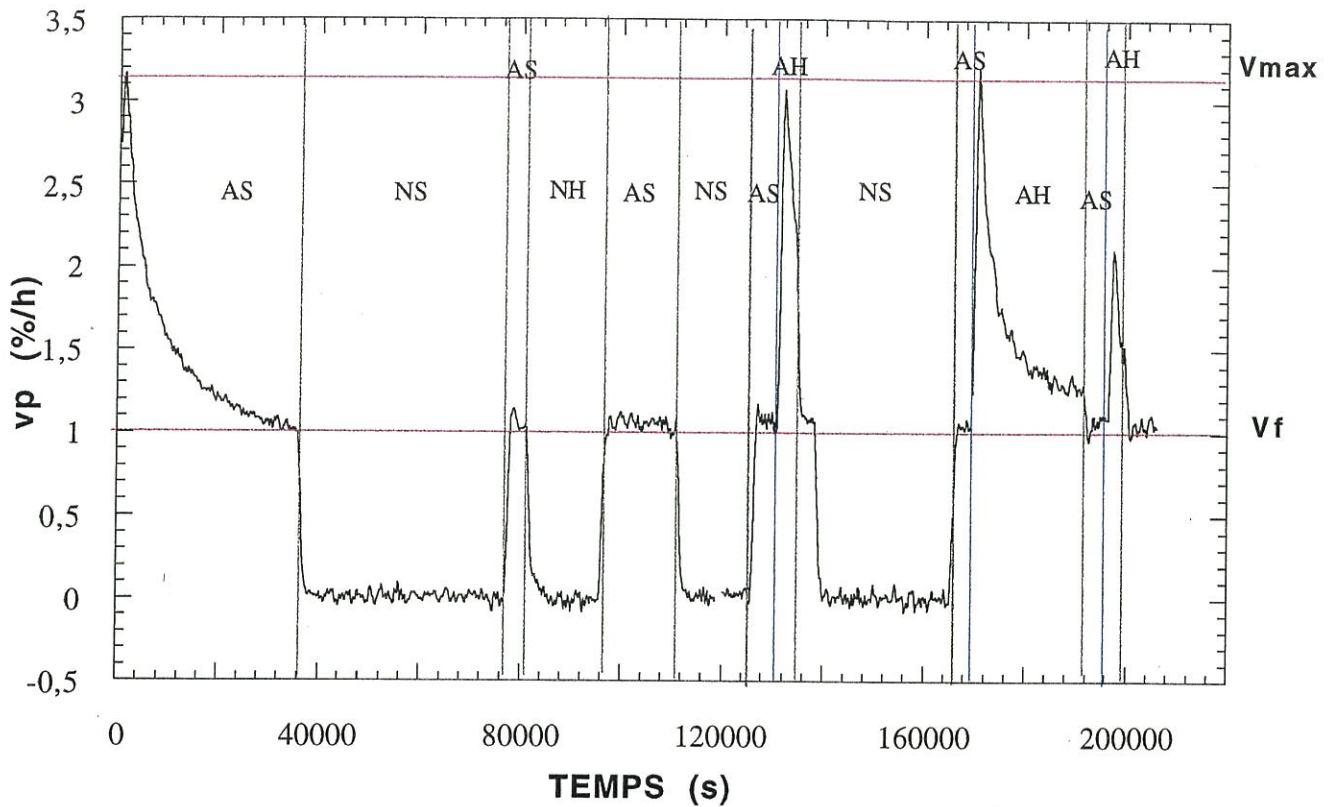
- le passage air humide → air sec pour un échantillon en régime quasi-stationnaire permet de retrouver très rapidement la vitesse  $V_f$  d'un échantillon placé constamment sous air sec (Fig.III.26). L'activité du catalyseur est donc une fonction croissante de la pression partielle de vapeur d'eau dans la phase gazeuse. Les changements d'état (forme active, forme moins active) se font rapidement à la température considérée (550 °C).

- La présence d'humidité dans l'air permet de reformer le pic de vitesse observé en début d'oxydation (Fig.III.27). De retour sous air sec, la vitesse d'oxydation reprend rapidement une valeur  $V_f$  (air sec). Ce résultat permet de confirmer que **l'activité du catalyseur** à l'instant  $t$  est **fortement dépendante de la pression partielle de vapeur d'eau** contenue dans le mélange réactionnel.

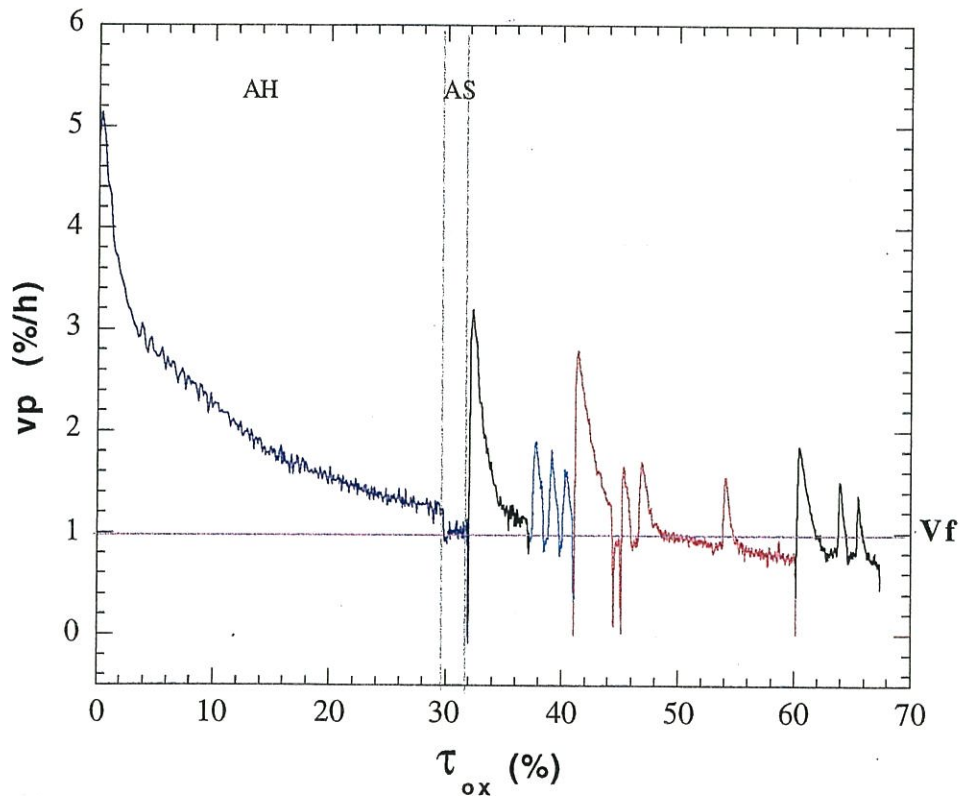
Les nombreuses expériences menées sur ce thème ont également montré que ce pic de vitesse est **reproductible** plusieurs fois de manière qualitative et quantitative s'il est précédé de passage sous atmosphère sèche (air ou azote) de durée équivalente. De même, comme sous atmosphère sèche, le passage air humide → azote humide provoque une convergence rapide de la vitesse vers une valeur nulle. En effet, le transfert de l'oxygène vers la surface du matériau [76] n'est plus assuré faute d'oxygène. Comme le retour sous air sec en atmosphère sèche, le retour sous air humide sous atmosphère humide permet de retrouver







**Fig.III.27 Influence des variations du taux d'humidité sur la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) (AS: air sec; NS: azote sec; AH: air humide; NH: azote humide)**



**Fig.III.28 Influence des variations du taux d'humidité sur l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) à 550°C en fonction du taux d'oxydation**



la valeur initiale de la vitesse avant commutation. On peut donc penser que l'azote humide n'affecte pas la forme active du catalyseur sous air humide.

La figure III.28 décrit l'évolution de la vitesse d'oxydation à 550 °C d'un échantillon MHTc(20 ppm) soumis à des cycles air humide-air sec jusqu'à des taux d'oxydation élevés. Chaque passage air sec→air humide se traduit par une **réactivation du catalyseur** jusqu'à des taux d'oxydation importants (allant jusqu'à 70%). Cependant l'intensité de ce phénomène a tendance à diminuer au fur et à mesure de la consommation du matériau.

Les différentes expériences en atmosphère humide sur les matériaux composites MHT et MHTc montrent que **la présence de vapeur d'eau dans le milieu réactionnel favorise l'activation du catalyseur** et permet de reproduire le pic d'activation-désactivation observé sous air sec lors des premiers pourcents d'oxydation. Ce pic est reproductible mais son intensité a tendance à diminuer avec l'avancée de la réaction. L'augmentation de la vitesse sous air humide se traduit par une diminution de l'énergie apparente d'activation de la réaction d'oxydation catalysée avec une légère augmentation du facteur préexponentiel.

Suite aux différentes oxydations réalisées sur le matériau MHTc, nous nous sommes tournés vers l'oxydation de chacun des constituants afin de mieux comprendre le mécanisme d'action du catalyseur.

### ***2.1.4- Evolution de la vitesse d'oxydation catalysée des constituants du composite***

En 1989, Louys [95] avait étudié l'influence des interfaces sur l'oxydation de composites C/C en l'absence de catalyseur en caractérisant l'oxydation du composite C/C et de ses constituants. Il avait montré, que suite au traitement thermique, le composite MHT avait un comportement à l'oxydation différent de celui modélisé à partir de la connaissance expérimentale de chacun de ses constituants. Ainsi, le travail s'est orienté directement sur l'étude du matériau final en l'absence et en la présence de catalyseur en s'appuyant sur les résultats de Louys.

Dans un deuxième temps, une étude a également été réalisée sur l'oxydation catalysée de chacun des constituants afin de mieux comprendre le mécanisme de l'oxydation catalysée par le potassium sur le composite MHTc. L'objectif de ces expériences a été de voir si l'action du catalyseur sur le composite était :

- similaire sur chacun des constituants et de valider ainsi les résultats précédents,
- à attribuer plus particulièrement à l'un des composants (fibres ou matrice).

Dès lors des oxydations sous air humide et sous air sec ont été effectuées sur du pyrocarbone et des fibres de carbone.



a) Pyrocarbone

Du pyrocarbone a été prélevé sur les parois internes des fours d'infiltration<sup>(\*)</sup>. Il se présente sous forme de plaquettes que l'on a réduites en petits morceaux ( $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ ) puis lavées. Un pyrocarbone de ce type avait déjà été caractérisé par Louys [95] en étudiant le rôle joué par les interfaces dans l'oxydation non catalysée de composites C/C. Les surfaces spécifique et active du pyrocarbone sont respectivement de  $0,07 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0,023 \text{ m}^2/\text{g}$ . Des imprégnations par une solution aqueuse de catalyseur ( $K_2CO_3$ ) ont été réalisées dans une grande gamme de concentration allant de  $0,00028$  à  $4,4 \text{ g/l}$ . Les échantillons ont été ensuite oxydés de manière à voir l'influence de la quantité de potassium déposée sur la vitesse d'oxydation à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  (Fig.III.29). Les analyses thermogravimétriques n'ont pas permis d'observer le phénomène de désactivation. Le domaine pour lequel la vitesse n'augmente plus malgré des dépôts croissants de catalyseur, est atteint pour des concentrations comprises entre  $0,7 \text{ g/l}$  et  $4,4 \text{ g/l}$ .

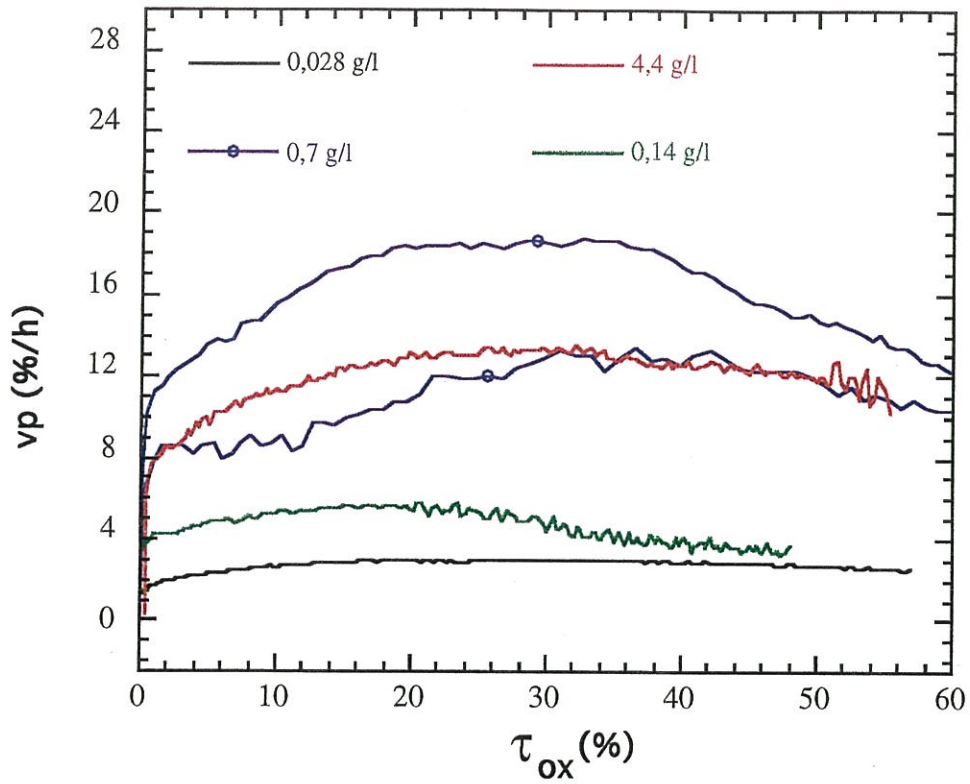
Comparativement au matériau MHTc( $0,7 \text{ g/l}$ ), des analyses thermogravimétriques ont été réalisées en faisant varier le taux d'humidité dans le mélange réactionnel. On constate de même **aucun phénomène d'activation** en présence d'**air humide**. Les passages sous air humide ont même tendance à diminuer légèrement la vitesse d'oxydation du pyrocarbone.

---

<sup>(\*)</sup> fours industriels de la SEP







**Fig.III.29** Influence du titre de la solution aqueuse de  $K_2CO_3$  sur la vitesse d'oxydation du pyrocarbone à 550 °C en fonction du taux d'oxydation



## b) Fibres

Les recherches ont porté dans un premier temps sur l'oxydation catalysée de la fibre ex-PAN en étudiant les paramètres susceptibles de modifier l'évolution de la vitesse d'oxydation (taux de potassium, présence d'humidité) en s'appuyant sur des études effectués par ailleurs [95,128]. Puis des essais comparatifs ont été réalisés avec une fibre ex-brai (P55<sup>(\*)</sup>), pour établir l'influence de la microtexture sur les interactions entre le catalyseur et la fibre.

### b1- Présentation des fibres étudiées

L'oxydation des fibres a été réalisée essentiellement sur deux types de préforme fibreuse PFHT et PFBT. Ces deux préformes sont constituées de la même fibre ex-PAN. La première est utilisée pour l'élaboration des matériaux MHT et MBT. Elle a subi un THT après élaboration. L'autre préforme est issue d'une préforme fibreuse plus dense. Elle a été caractérisée en détail par Labruquère dans son étude sur l'amélioration des matériaux à renfort carbone par modification de la zone interfaciale [128]. Afin d'observer, les modifications apportées par un changement microtextural de la fibre sur l'évolution de la vitesse d'oxydation catalysée, une fibre de brai, la fibre P55<sup>(\*)</sup> a été employée.

---

<sup>(\*)</sup> la P55 est une fibre ex-brai de Union Carbide

### b2- Influence du taux de potassium

L'évolution de la vitesse d'oxydation pour des fibres imprégnées avec des solutions aqueuses de concentrations croissantes en catalyseur  $K_2CO_3$  est décrite à la figure III.30. On obtient des faisceaux de courbes de formes équivalentes à celles observées avec le matériau MHT à la différence près que :

- le phénomène de désactivation est plus marqué,
- la quantité de catalyseur à déposer est plus faible pour obtenir des formes de courbe analogues,
- les vitesses d'oxydation  $V_f$  sont plus rapides à isoforme de courbe.

### b3- Influence de la température

Une série d'oxydations a été réalisée sur la préforme PFBTc(0,14 g/l) en faisant varier la température. Les résultats sont résumés à la figure III.31 et comparés avec ceux obtenus en l'absence de catalyseur [126]. Comme pour le matériau composite, on observe une importante augmentation de la réactivité de la fibre en présence de carbonate de potassium (activité multiplié par un facteur 370). L'énergie apparente d'activation d'oxydation de la fibre en présence de catalyseur chute également comme pour le matériau composite en passant respectivement de 190 kJ/mol à 165 kJ/mol ( pour le composite , elle passait de 200 kJ/mol à 150 kJ/mol).



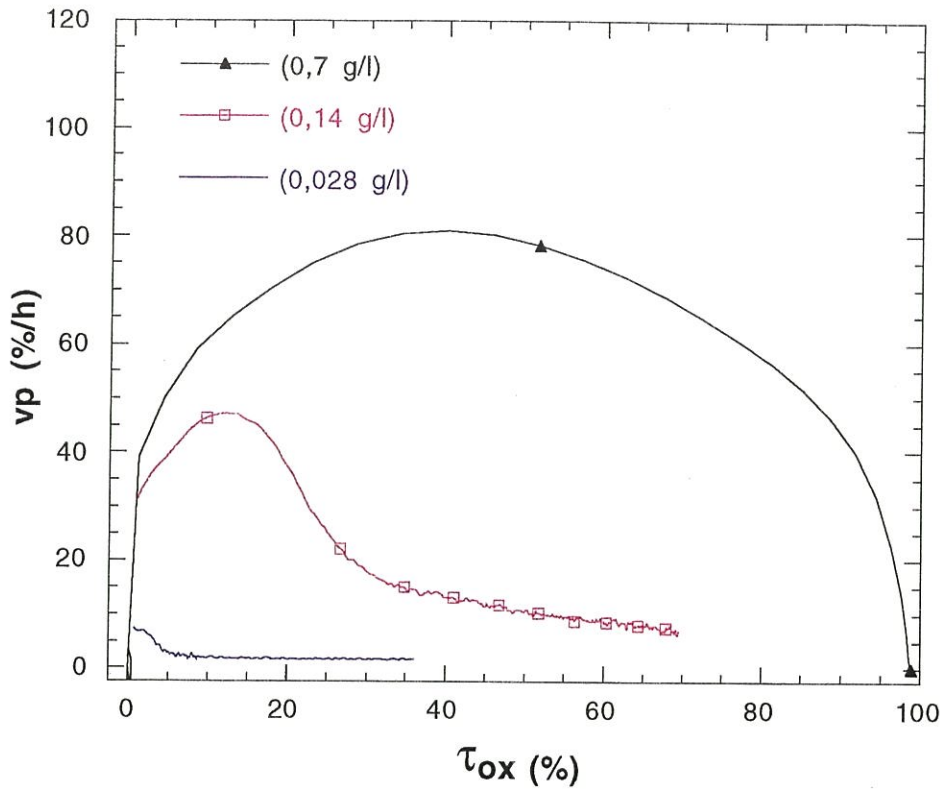


Fig.III.30 Evolution de la vitesse d'oxydation de préforme fibreuse PFHT à 550 °C imprégnées avec des solutions de concentrations différentes en  $K_2CO_3$

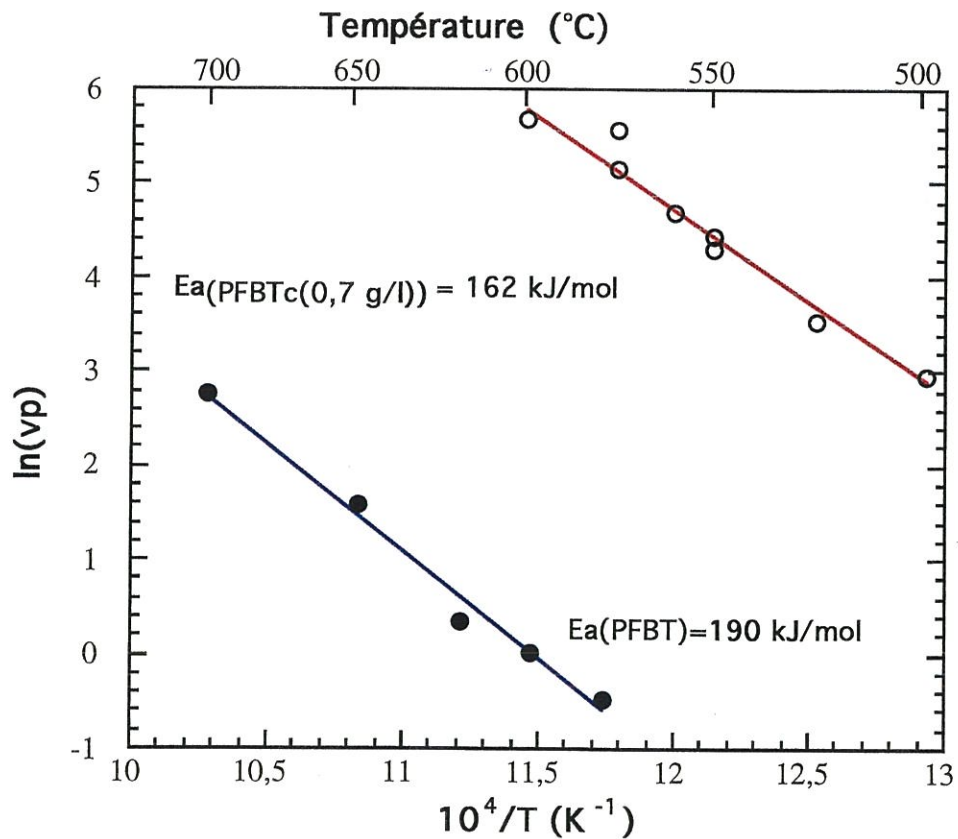


Fig.III.31 Diagramme  $\ln(vp) = f(1/T)$  pour la préforme fibreuse PFBT avec et sans catalyseur à  $\tau_{ox} = 5\%$



#### b4- Influence de l'humidité

Les vitesses d'oxydation des préformes PFHTc sous air sec et en présence d'humidité ont été comparées aux figures III.32 et III.33. Elles soulignent que :

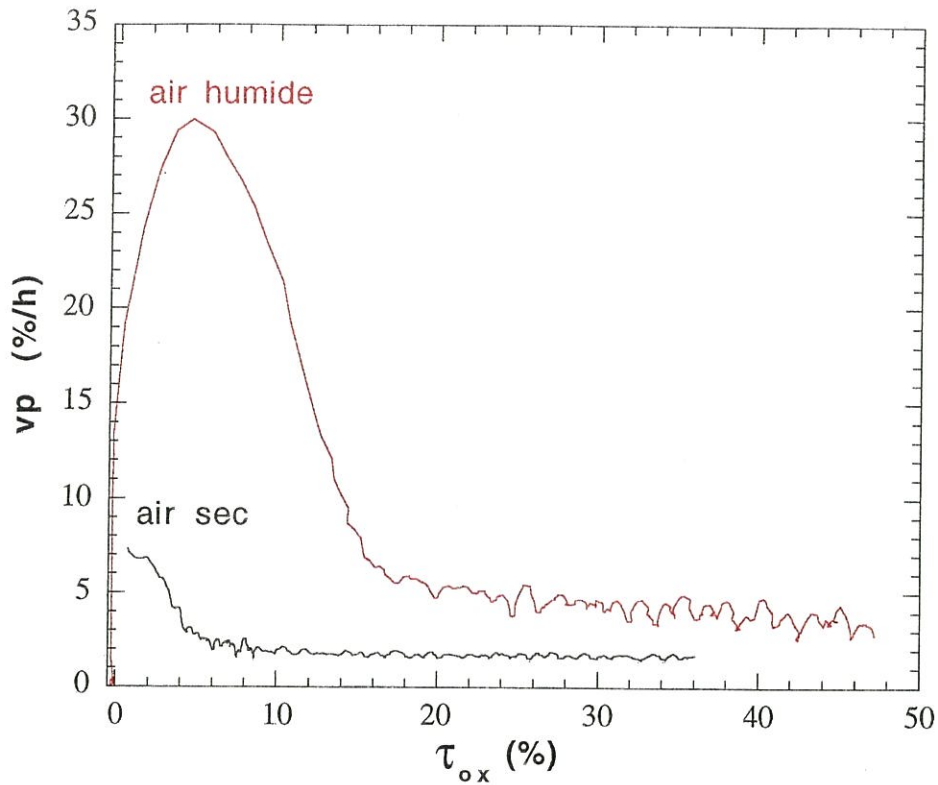
- le phénomène de désactivation est présent sous air sec et sous air humide. Il reste d'ailleurs présent même si la stabilisation à la température de palier est faite sous azote humide. Ce phénomène n'est donc pas à rattacher à un problème de déshydratation de la forme active du catalyseur.

- le régime transitoire et la vitesse maximale atteinte sont plus importants en présence d'humidité.

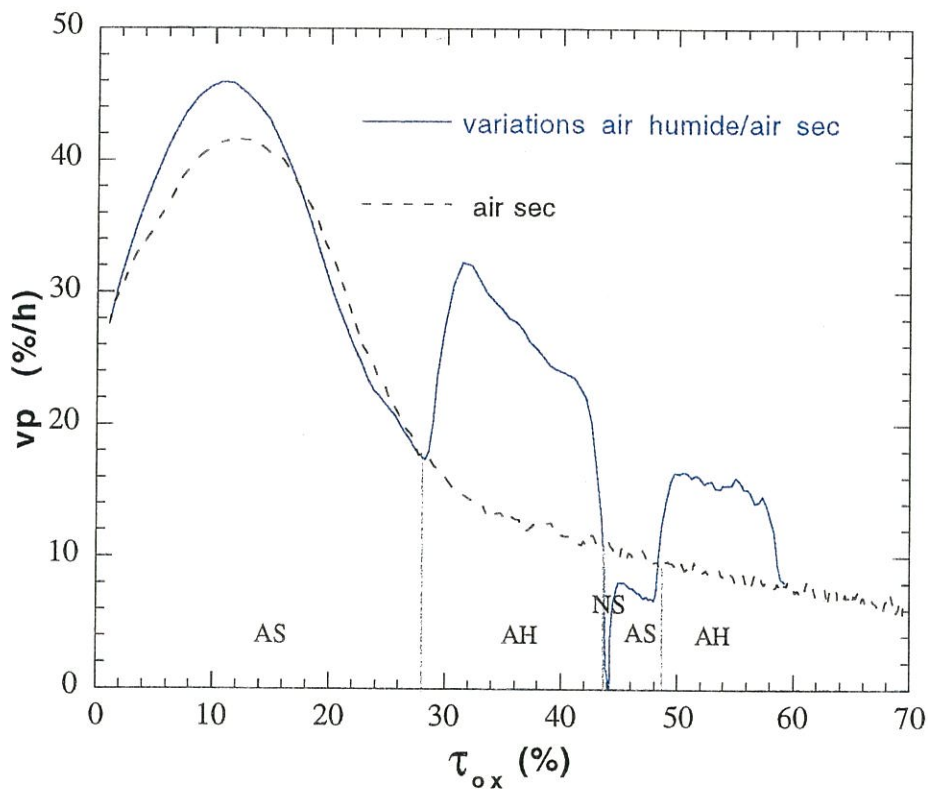
- le passage air sec→air humide provoque une augmentation de la valeur de la vitesse d'oxydation de la préforme fibreuse. Cependant, contrairement au matériau composite, elle n'est pas suivie par une désactivation apparente du catalyseur. Son évolution est analogue à celle observée sous air sec à un facteur correctif près, supérieur à 1. Les expériences montrent que ce facteur correctif est fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et du taux de catalyseur.

De manière analogue aux expériences menées sur le composite, des variations du taux d'humidité ont été volontairement introduites lors de l'oxydation des préformes PFHTc (Fig.III.34). Les différentes combinaisons existantes entre les gaz lors des commutations indiquent que :





**Fig.III.32 Influence de l'humidité sur l'oxydation à l'air de la préforme fibreuse PFHTc(0.028 g/l) à 550 °C**



**Fig.III.33 Influence des variations du taux d'humidité sur l'évolution de la vitesse d'oxydation de la préforme fibreuse PFHTc(0,14 g/l) à 550 °C**





- la présence de vapeur d'eau entre deux passages sous azote sec entraîne une légère activation lors du retour sous une atmosphère oxydante. Ceci souligne que le catalyseur est affecté par la seule vapeur d'eau sous gaz inerte (chimiquement ou physiquement) et que cette modification peut avoir des effets ultérieurs sur la vitesse d'oxydation.

- on observe, en présence de vapeur d'eau dans l'air, et dans les conditions considérées, un palier de vitesse dont la valeur est supérieure à celle du pic obtenu sous air sec .

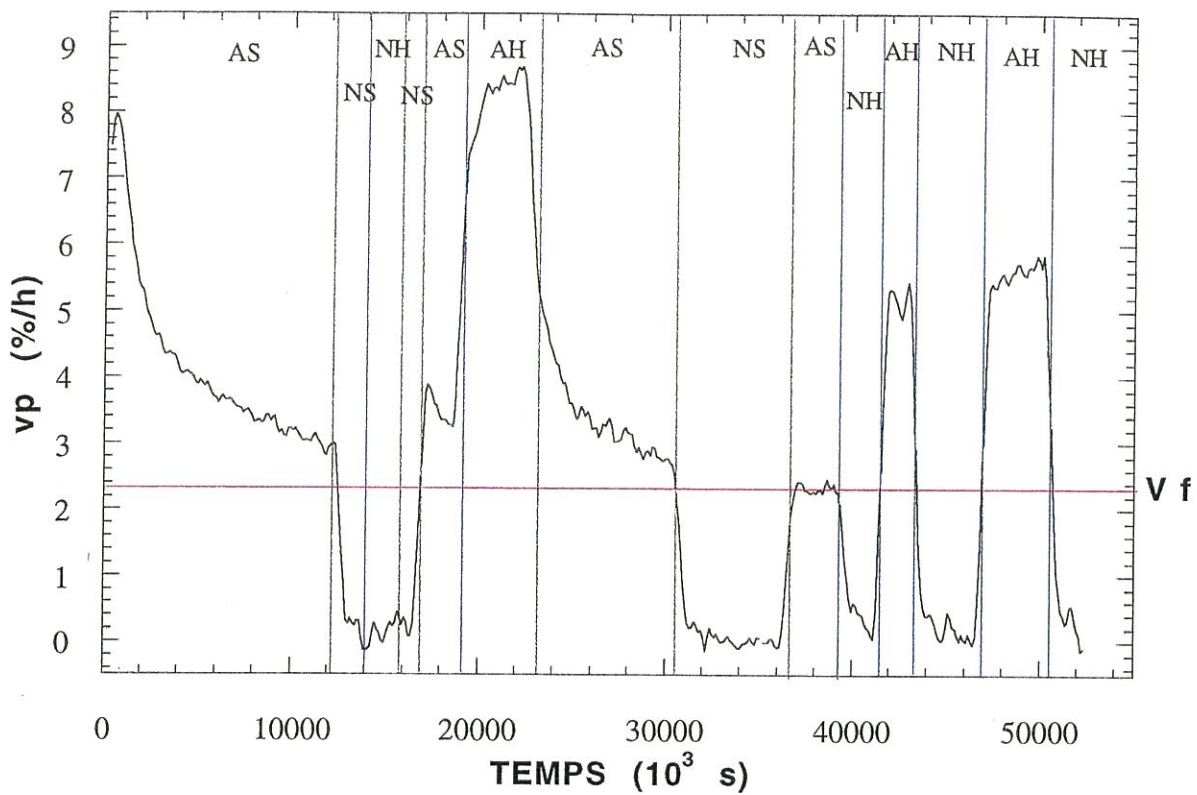
- la vitesse sous air sec est plus importante après un passage sous atmosphère humide que celle qui le précédait.

L'ensemble de ces résultats montrent que la présence d'eau affecte différemment et **de manière plus marquée** le comportement de la préforme PFHTc vis à vis du matériau composite MHTc.

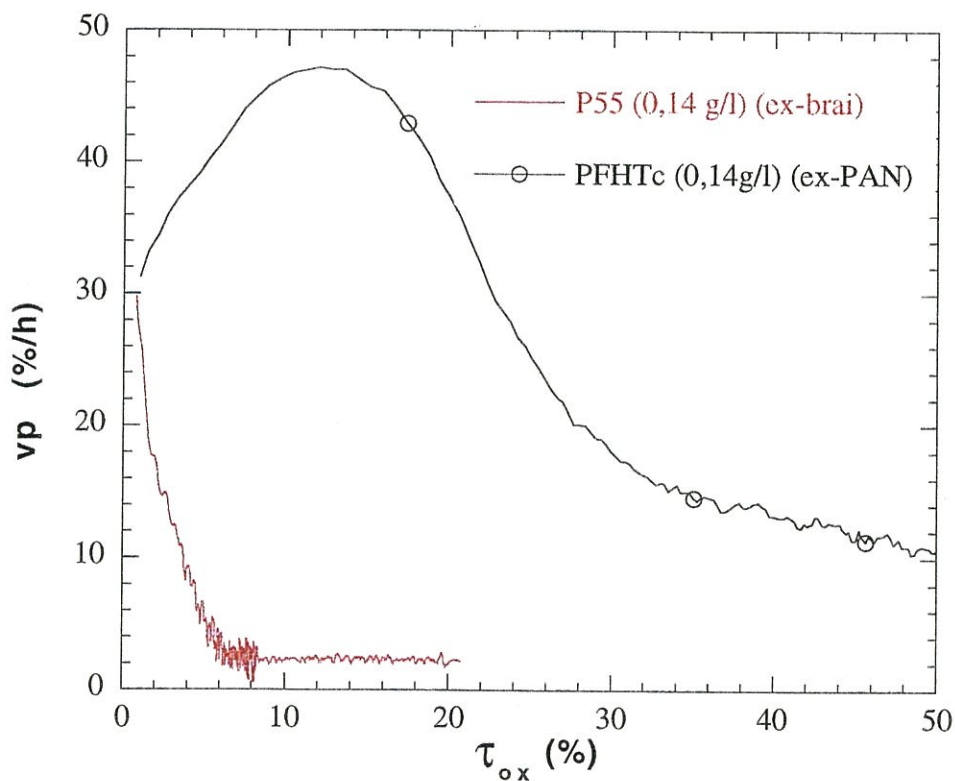
#### *b5- Influence de la texture*

Les résultats précédents montrent que **le comportement de la fibre ex-PAN est proche de celui du composite**. Des imprégnations ont été ensuite réalisées sur une fibre différente dans le but de voir si ce comportement était particulier à la fibre ex-PAN. L'évolution comparative des vitesses d'oxydation est décrite à la figure III.35. Le fait de retrouver un phénomène de désactivation sur une fibre complètement différente, permet de conclure que celui-ci n'est pas lié d'une part au mode de fabrication et d'autre part à nature de la fibre. On constate également que la différence de microtexture de la fibre P55 vis à vis de celle de la fibre ex-PAN induit une désactivation plus marquée et beaucoup plus rapide avec une vitesse  $V_f$  plus faible (d'un facteur 5).





**Fig.III.34 INfluence des variations du taux d'humidité sur la vitesse d'oxydation de la préforme PFHTc(0,028) à 550 °C en fonction du temps**



**Fig.III.35 Evolution de la vitesse d'oxydation sous air sec selon la nature de la fibre pour un dépôt de  $K_2CO_3$  donné à 550 °C**





Des dépôts de catalyseur par voie liquide ont été réalisés sur les constituants du composite. Ces imprégnations ont été réalisées dans les mêmes conditions que le matériau composite et en utilisant également des solutions de  $K_2CO_3$  de concentrations différentes de manière à étudier l'influence des quantités de catalyseur déposé sur l'évolution de la vitesse d'oxydation de chaque constituant. L'objectif de cette étude était de mieux comprendre l'évolution de la vitesse d'oxydation catalysée du matériau composite en la comparant à celle de ses constituants. Cette étude reste donc comparative. Ainsi, les analyses quantitatives par AES (relativement lourdes) n'ont pas été menées sur les constituants en présence de potassium.

Ces oxydations comparatives ont permis de montrer que le comportement du composite se rapproche de celui de la fibre. En effet, les phénomènes d'activation-désactivation sous air sec lors des premiers pourcents d'oxydation sous air sec et l'activation sous air humide du catalyseur par la vapeur d'eau sont présents et plus marqués pour la fibre ex-PAN que pour le composite.

## **2.2- Analyses morphologiques**

Après oxydation, les échantillons ont été soumis à des analyses morphologiques de manière à caractériser les conséquences de l'oxydation sur le matériau. Les observations ont été essentiellement réalisées en microscopie électronique à balayage à haute résolution. Cette technique permet de bénéficier à la fois d'une grande profondeur de champ et d'un grand pouvoir de résolution. Les observations ont été menées de manière à :

- caractériser l'oxydation de la fibre et de la matrice,
- localiser les zones d'attaques préférentielles au sein du composite,

- étudier l'évolution morphologique du composite au cours de l'oxydation afin de voir si elle ne pouvait pas expliquer l'évolution des vitesses d'oxydation ,
- comparer, à un taux d'oxydation donné , des échantillons oxydés dans des conditions différentes de manière à établir des corrélations entre les figures d'attaque et les conditions d'oxydation.

Les figures d'attaque provoquées par l'oxydation non catalysée ont été répertoriées puis comparées à celles causées par la présence de potassium.

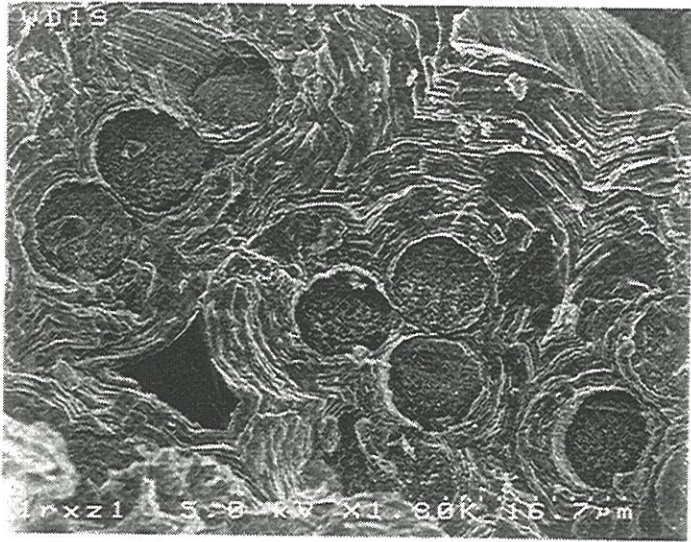
### ***2.2.1- Oxydation non catalysée***

Les observations sur le matériau MHT ont été réalisées à différents taux d'oxydation afin de suivre l'évolution des figures d'attaque.

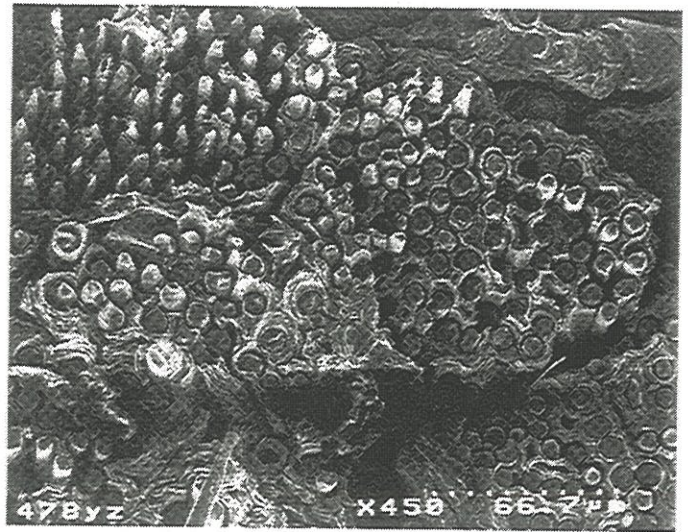
Pour les faibles taux d'oxydation ( $\tau_{ox} = 2,5 \%$ ), les deux sites d'attaque préférentielle sont respectivement dans l'ordre décroissant, la zone interfaciale fibre/matrice et les joints de croissance des gaines de pyrocarbone (Vues 1 et 2). Les observations mettent également en évidence un lissage de la surface transversale de la fibre avec la disparition de quelques feuillets de pyrocarbone. L'oxydation permet de révéler la multiplicité des couches de pyrocarbone qui composent la gaine (Vue 3).

Une dégradation plus importante du composite ( $\tau_{ox} = 5\%$ ) permet d'accroître le nombre des figures d'attaques et la taille de ces dernières. Elle met également en évidence une certaine hétérogénéité des figures d'attaque à l'échelle du fil et des strates. En effet, pour un taux global d'oxydation donné, le matériau peut présenter même à l'échelle d'un fil, des disparités de faciès d'oxydation. Ainsi, indépendamment du faciès observé, certaines zones présentent des dégradations beaucoup plus avancées (Vue 4). Il est ainsi

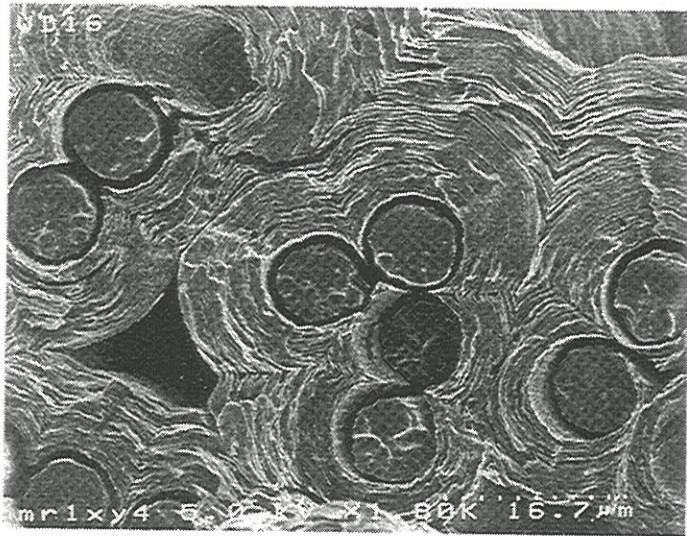




Vue 1 ( $\tau_{ox} = 0\%$ )



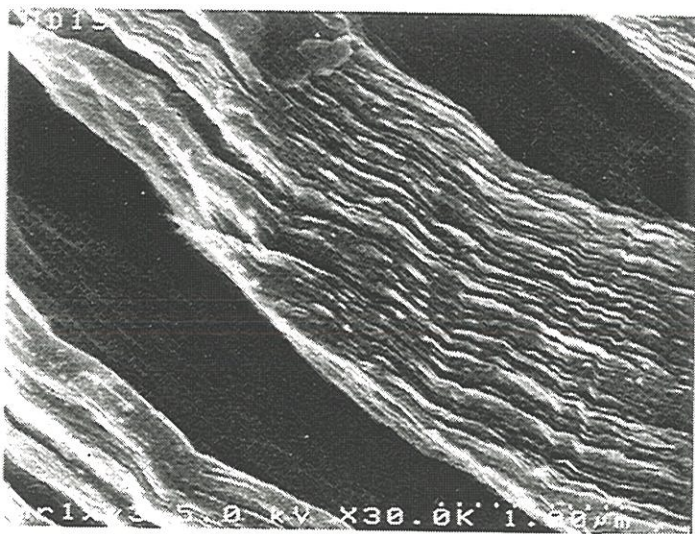
Vue 4



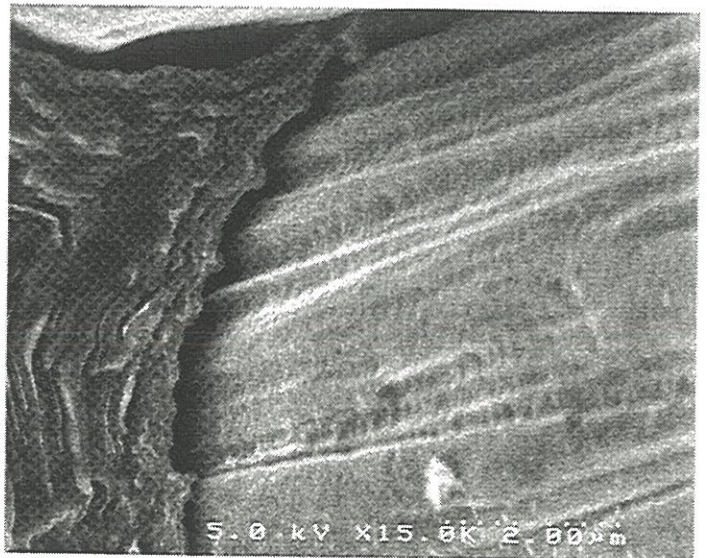
Vue 2 ( $\tau_{ox} = 2,5\%$ )



Vue 5



Vue 3



Vue 6





possible de suivre sur un même faciès l'évolution du matériau au cours de l'oxydation à l'échelle de la fibre et du fil.

L'oxydation commence au niveau de l'interface fibre/matrice qui est constituée du pyrocarbone PFAO de la matrice et de la surface périphérique de la fibre avec éventuellement entre les deux une décohésion. Le diamètre de fibres va diminuer progressivement. Les striures (Vue 5) vont dans un premier temps se transformer en cannelures (Vue 6) qui disparaissent ensuite pour laisser une surface relativement lisse (Vue 7).

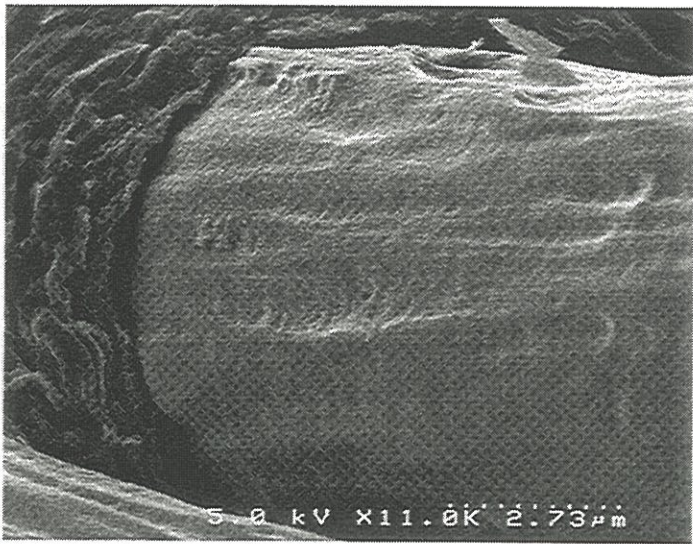
L'extrémité des fibres prend au fur et à mesure de la progression de l'oxydation une forme de pointe (Vues 8,9,10,11,12). Une partie d'entre elles, laisse apparaître un anneau (Vue 9) observé auparavant par Lamouroux sur la fibre T300 [103]. La réduction du diamètre de la fibre peut être régulière sur la périphérie et former un cône très effilé (Vue 11) ou avoir une orientation préférentielle et donner lieu à des méplats (Vue 12).

Les figures d'attaque observées sur le pyrocarbone sont également très variées. Elles sont dépendantes de la localisation du pyrocarbone. En effet, il faut considérer le pyrocarbone PFAO autour des fibres et le pyrocarbone lamellaire rugueux localisée entre les fibres et celui qui forme la gaine d'un fil ou de quelques fibres isolées (Vue 13).

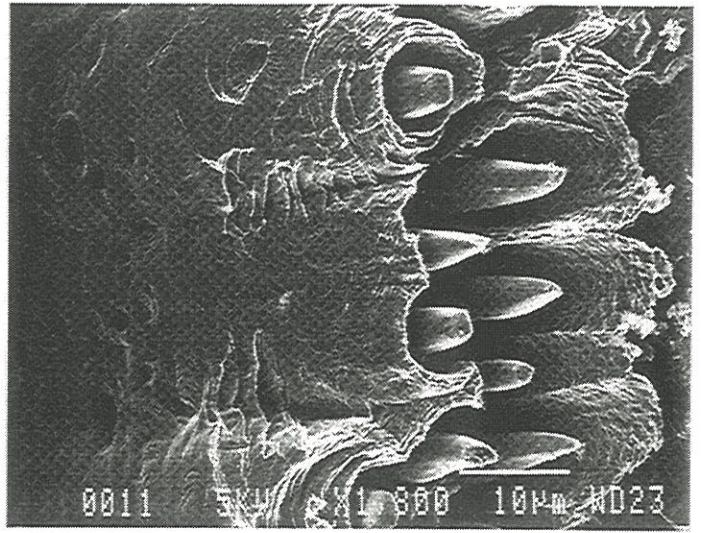
Le pyrocarbone PFAO s'oxyde préférentiellement, suivi des premières couches de pyrocarbone lamellaire rugueux. L'intérieur de ces gaines de pyrocarbone laisse apparaître de nombreuses piqûres. Le pyrocarbone interfibre est alors le second à disparaître au niveau de la surface. Les feuillets de pyrocarbone formant une gaine autour d'une ou de plusieurs fibres isolées



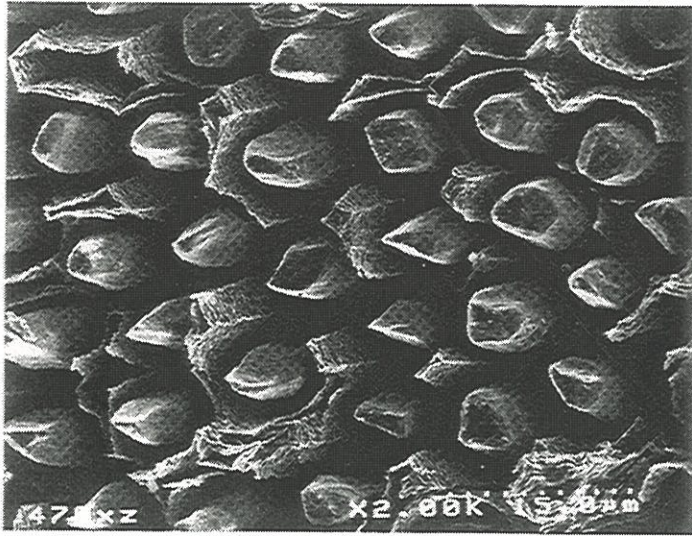




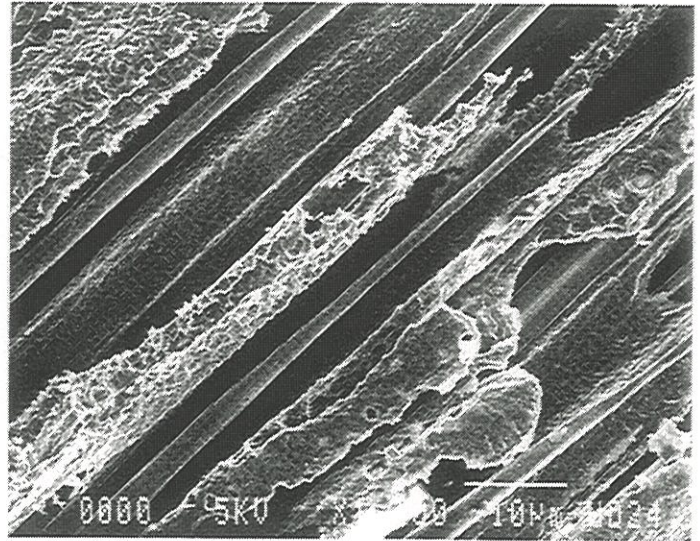
Vue 7



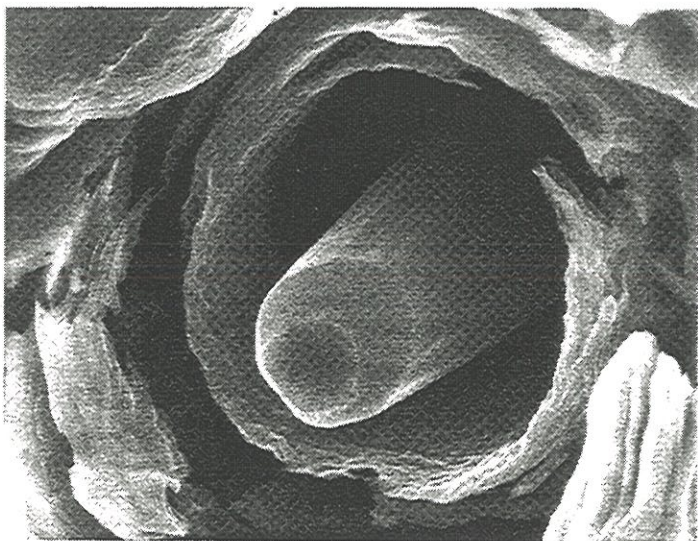
Vue 10



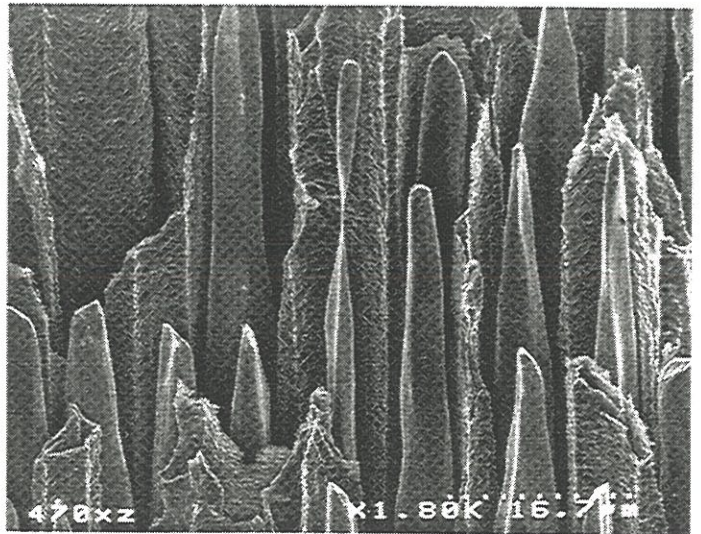
Vue 8



Vue 11



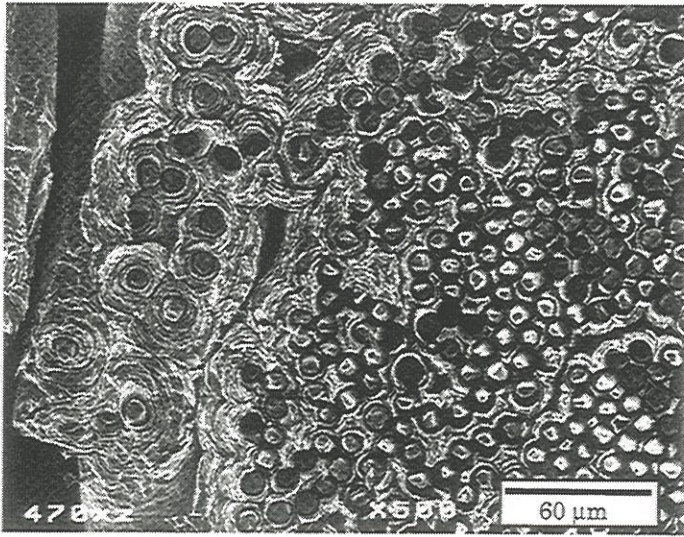
Vue 9



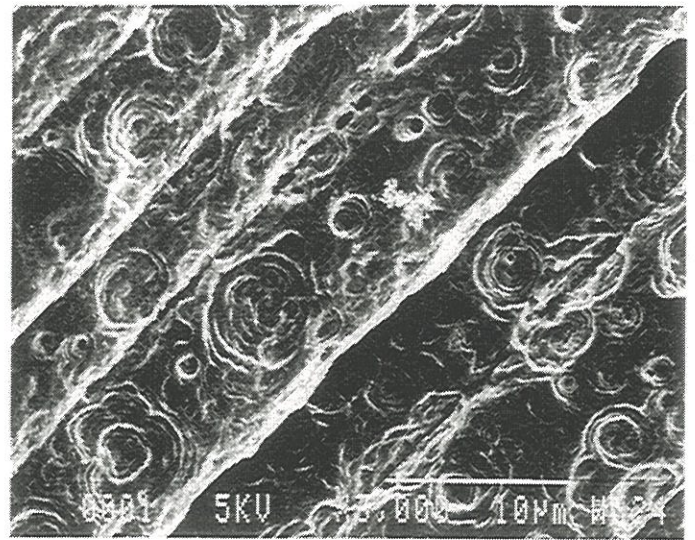
Vue 12



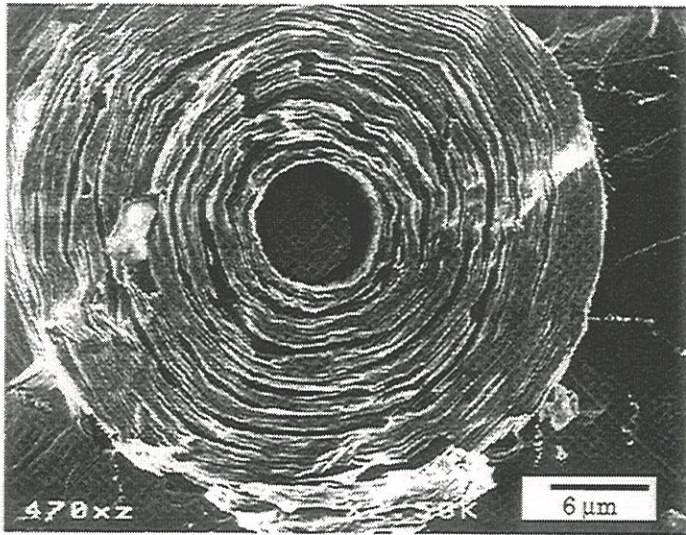




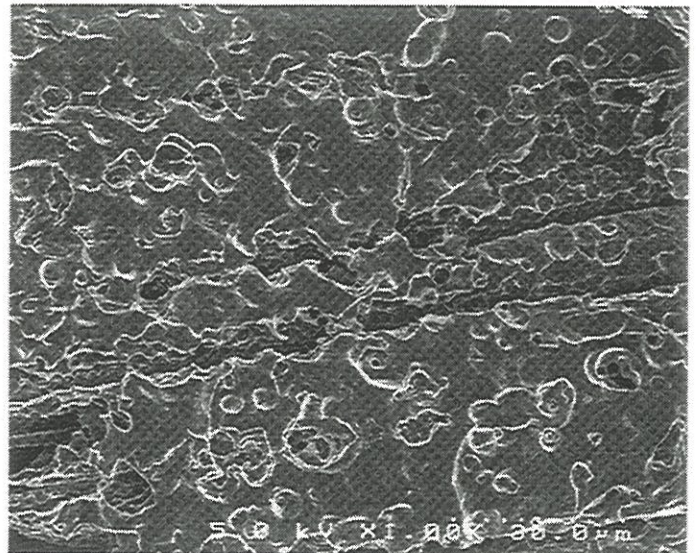
Vue 13



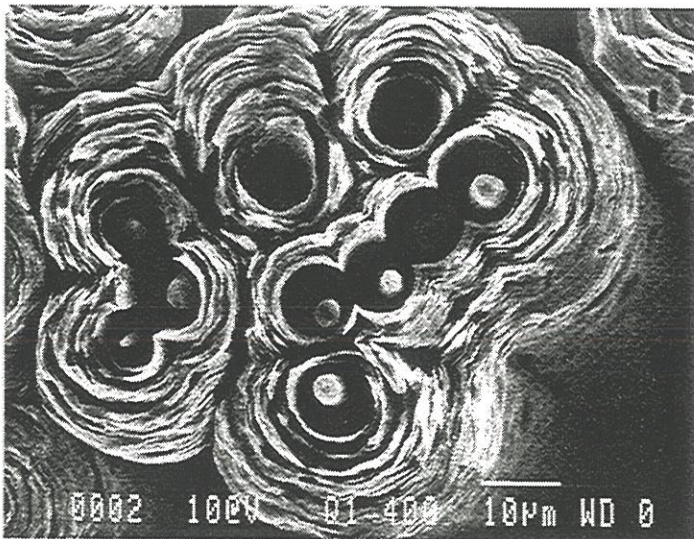
Vue 16



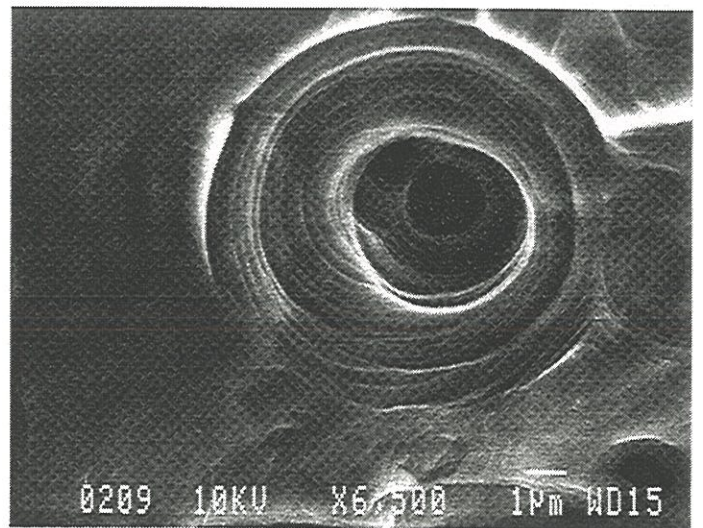
Vue 14



Vue 17



Vue 15



Vue 18







disparaissent progressivement dans la direction longitudinale et radiale (Vues 14,15).

Le démarrage des attaques périphériques est souvent situé au niveau des joints de croissance des feuillettes de pyrocarbone, là où les contraintes thermiques sont les plus fortes et où apparaissent des zones décohésives provenant de la relaxation de ces contraintes.

La surface extérieure des gaines de pyrocarbone présente quelques cratères (Vues 16,17). Ces cratères sont de formes concentriques. Leur nombre et leur diamètre augmentent avec l'oxydation, on peut apercevoir quelques "pitting" (Vue 18) et parfois un peu de "channeling" qui résultent des d'impuretés catalytiques à l'état de trace.

Des oxydations jusqu'à des taux d'oxydation importants ont été réalisées dans le but de dégager les maillons faibles du matériau (Vue 19, 20). A 70% d'oxydation, la fibre et la matrice de pyrocarbone sont encore présentes (Vues 20, 22). Comme aucun des constituants principaux n'a disparu, on peut considérer qu'ils ont des réactivité relativement proches. Les porosités inter-nappes se sont également développées mettant en valeur l'architecture 2.5 D du matériau (Vues 19,20).

Les observations du matériau oxydé sous air humide sont similaires à celles observées sous air sec à la différence près que les attaques catalytiques (pitting, channeling) sont plus importantes.

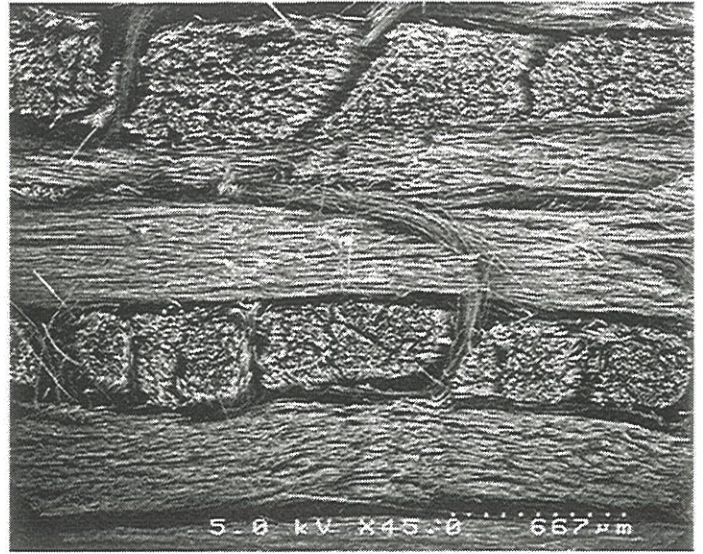
Le matériau MBT oxydé a été également étudié et comparé afin de mesurer l'influence du THT sur les modifications morphologiques du matériau. L'oxydation permet de révéler les différences structurales entre le



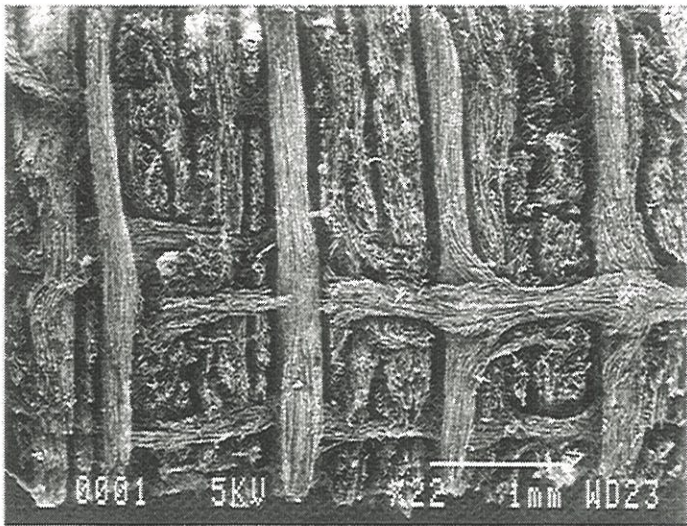




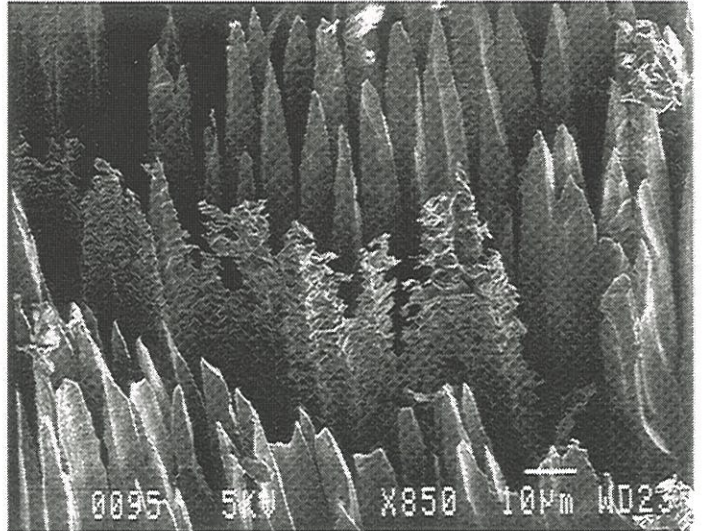
Vue 19



Vue 21



Vue 20



Vue 22



matériau MHT et le matériau MBT. Les premiers pourcents d'oxydation conduisent également à une attaque préférentielle de la zone interfaciale et des joints de croissance (Vue 23) et à l'apparition de l'anneau sur la section droite des fibres (Vue 24).

Cependant comparativement au matériau MHT, des différences apparaissent :

- la surface des pointes de crayon est plus rugueuse (Vue 25),
- l'attaque du pyrocarbone se fait suivant des couches de feuillets plus importantes mais moins nombreuses. Les observations laissent apparaître une structure moins feuilletée sur le plan microscopique (Vue 27).
- certaines fibres présentent des attaques catalytiques sans doute provoquées par la présence de calcium ou de sodium (Vue 27).

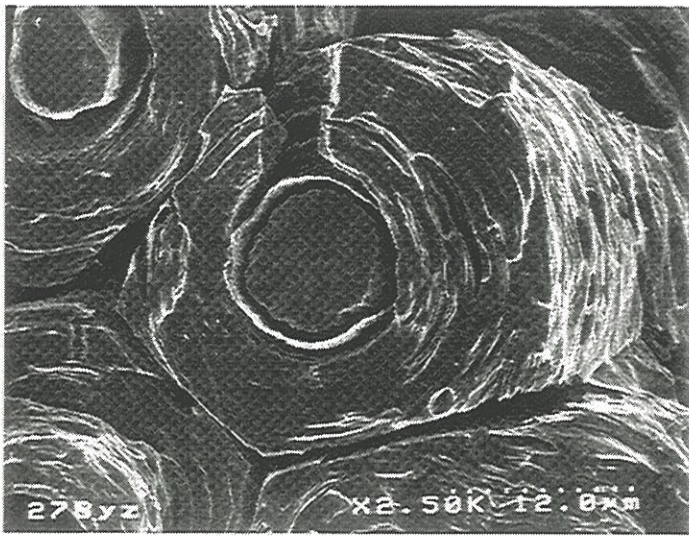
Des observations comparatives entre les deux matériaux à  $\tau_{ox} = 40\%$  ont été réalisées (Vues 20, 22). On constate :

- la disparition en surface du pyrocarbone du matériaux MBT qui apparait donc comme étant plus réactif que la fibre (Vue 22),
- une attaque partagée entre la fibre et la matrice du matériau MHT (Vue 20).

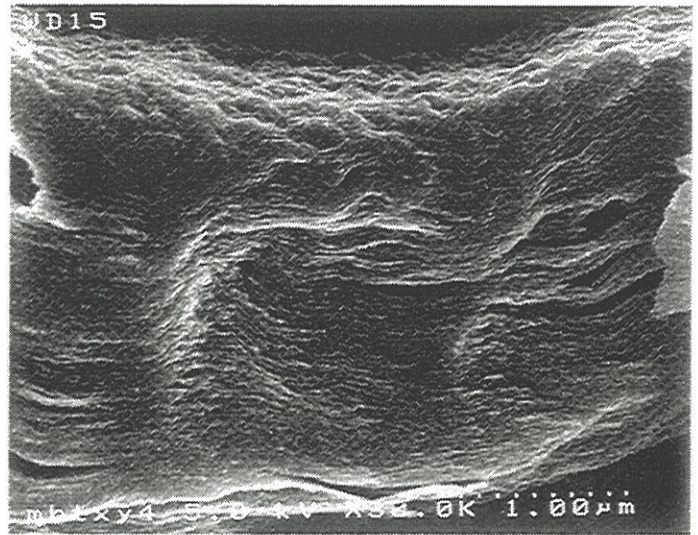
Le traitement thermique sur le matériau composite permet donc d'homogénéiser les réactivités des différents constituants.



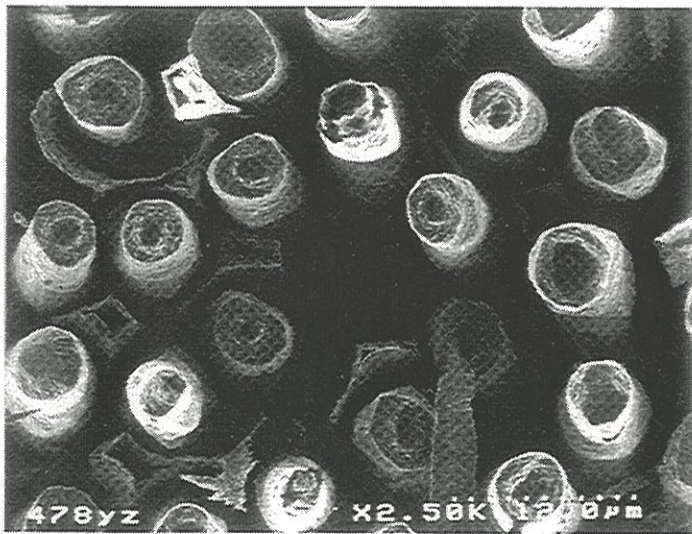




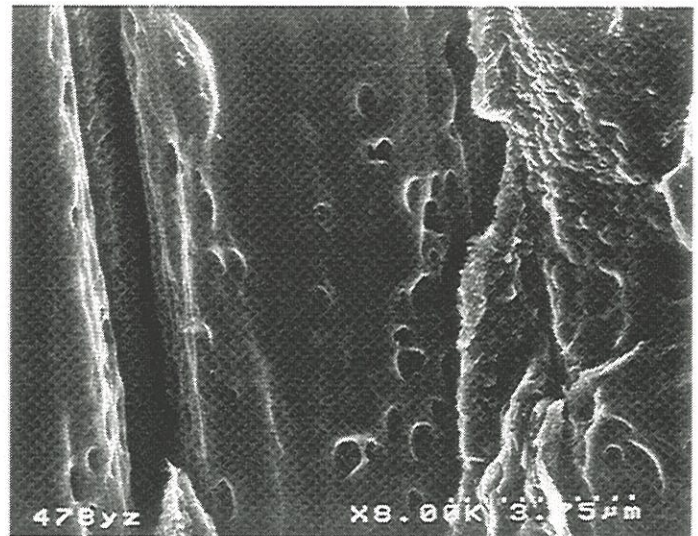
Vue 23



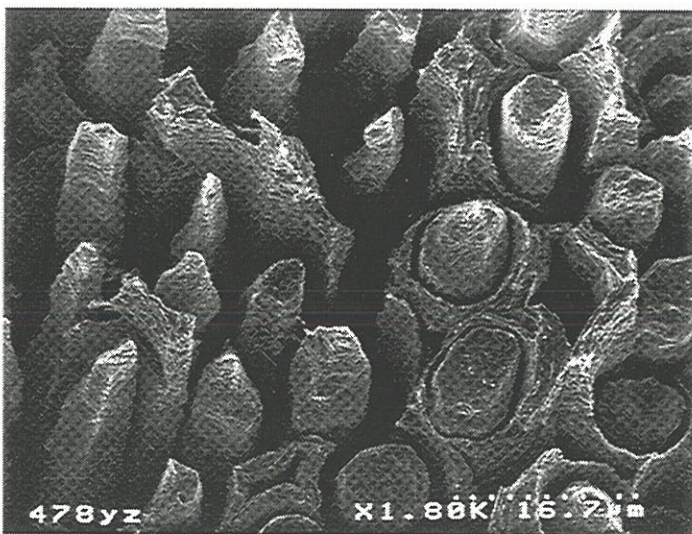
Vue 26



Vue 24



Vue 27



Vue 25





### ***2.2.2- Oxydation catalysée par le carbonate de potassium***

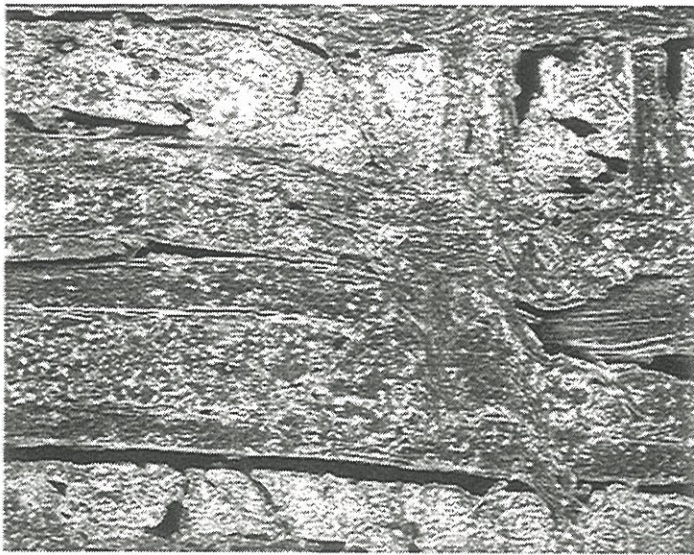
Les observations ont été réalisées sur des échantillons à des stades d'oxydation et des taux de potassium différents. Certains échantillons ont subi un polissage de manière à mieux caractériser le degré d'attaque de chaque constituant (fibre, matrice). Un traitement thermique à  $1000^\circ C$  sous vide secondaire a alors été réalisé afin d'éliminer les impuretés catalytiques apportées par le polissage.

Afin d'amplifier les effets, les observations au stade de l'imprégnation ont du être réalisées avec des dépôts de catalyseur importants de manière à pouvoir localiser le catalyseur sur le matériau.

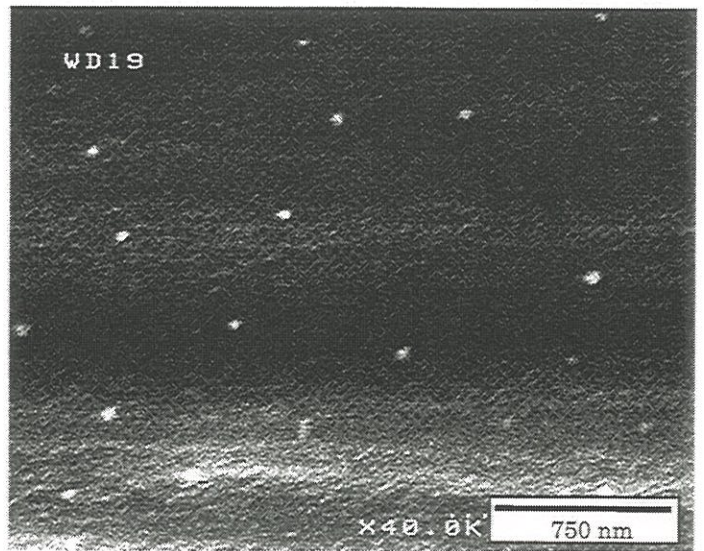
L'utilisation de solution aqueuse à forte concentration de catalyseur lors de l'imprégnation ( $Co = 4,4 \text{ g/l}$ ) conduit à la formation d'un film sur le composite après séchage à l'étuve, à  $600^\circ C$ . Suite à un traitement thermique à  $600^\circ C$  et un retour à la température ambiante sous azote, le catalyseur se présente sous la forme de fines particules, déposées préférentiellement sur les surfaces où les fibres débouchent (Vue 28). La taille de ces particules est fonction du substrat où elles reposent. Elles semblent plus cristallisées (au MEB) et de tailles plus importantes sur les surfaces périphériques des gaines de pyrocarbone (Vue 29) (taille  $\approx 3 \mu m$ ). Sur la surface longitudinale des fibres, elles sont localisées au fond des striures et leur taille peut atteindre  $50 \text{ nm}$  (Vues 30,31). Sur les surfaces polies, elles apparaissent sur les plans de bordure des gaines de pyrocarbone et autour de la fibre à l'interface fibre/matrice (Vue 32). Le faciès des fibres est noir soulignant un accrochage ou une densité de potassium différente. On observe également sur ce dernier, à des grossissements plus importants, des taches de couleur plus foncée (Vue 33)



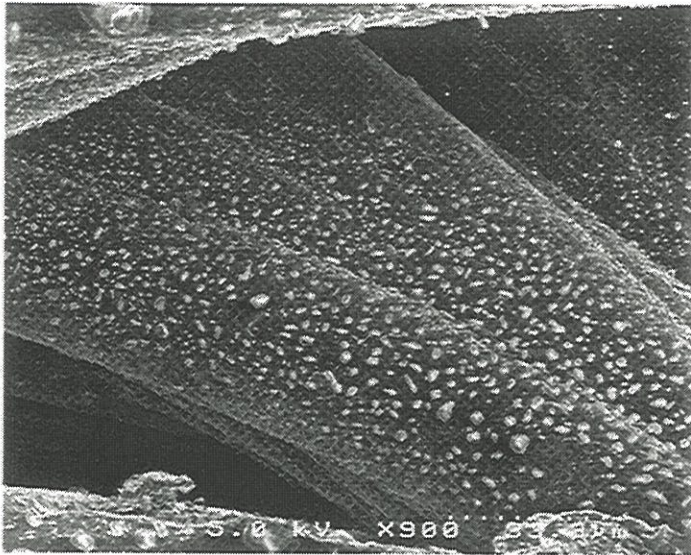




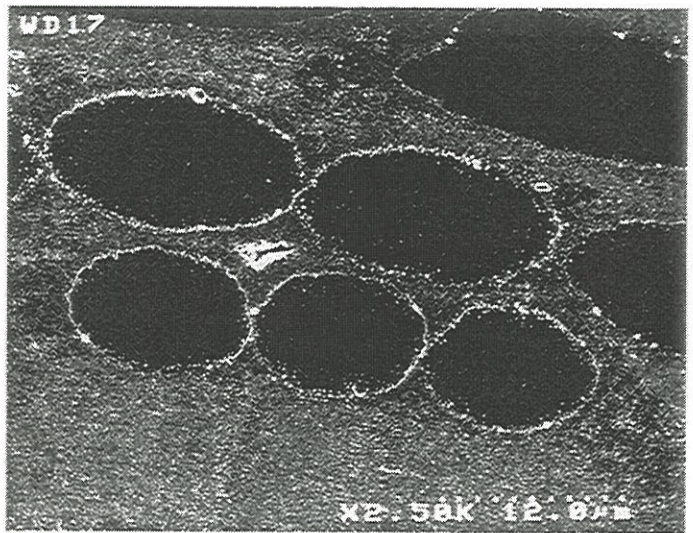
Vue 28



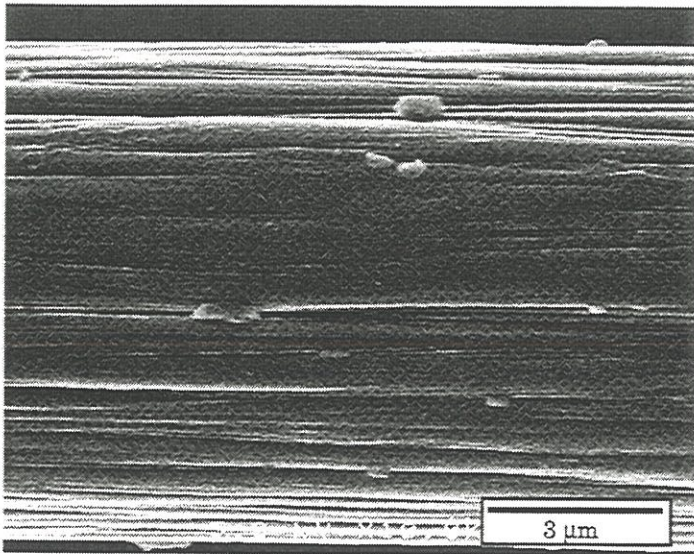
Vue 31



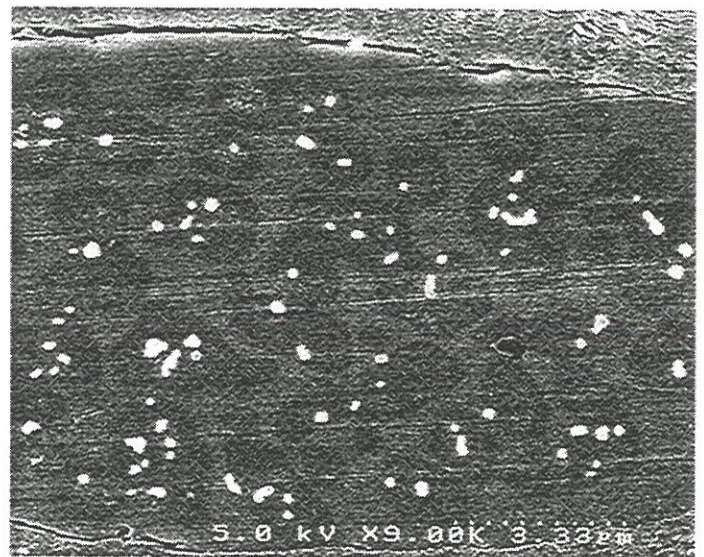
Vue 29



Vue 32



Vue 30



Vue 33





mettant en valeur des différences au niveau des interactions entre le potassium et le carbone ou de l'état chimique du potassium .

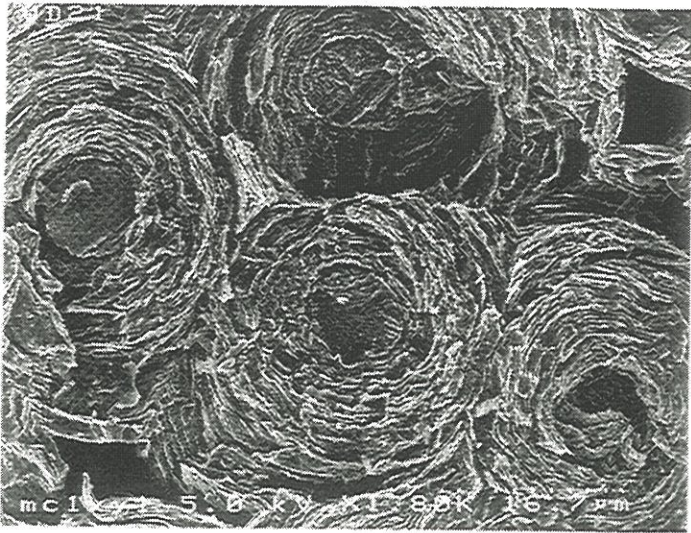
Une oxydation à faible taux ( $\tau_{ox} = 2,5 \%$ ) du même matériau conduit comme pour le matériau MHT, à une dispersion à l'échelle du fil et de la fibre du degré d'attaque (Vues 34,35 et Vue 36). Certaines fibres ne montrent aucunes traces apparentes d'oxydation alors que d'autres ont vu leur diamètre réduit de moitié (Vues 35,36), ou ont même disparu de la surface. Ces constatations soulignent **l'action localisée du catalyseur**. L'oxydation est préférentielle à l'interface fibre/matrice sur la surface débouchante de la fibre. Les taches observées précédemment (vues 37) conduisent à l'apparition progressive de "fines cupules" (vues 38,39,40). Le pyrocarbone n'est pas notablement attaqué (Vue 41). Les résultats observés sur la face polie (échantillon poli puis nettoyé et traité à  $1000^\circ C$  sous vide afin d'éliminer les impuretés du polissage pouvant conduire à des attaques parasites) sont analogues à ceux des surfaces brutes d'usinage. On constate en microscopie électronique à balayage, la présence de potassium dans la porosité interfaciale soulignant que le catalyseur a la possibilité de migrer le long de la fibre lors de l'oxydation.

L'oxydation longitudinale de la fibre en présence de catalyseur se caractérise également par la formation de canaux longitudinaux et de "cupules" (vue 42). La présence plus importante de catalyseur lors de l'oxydation conduit localement à du channelling multidirectionnel (Vue 43) et à des cupules plus importants. (Vue 44).

L'oxydation transversale des pyrocarbones en présence de catalyseur se traduit également par des attaques situées au niveau des joints de croissance et



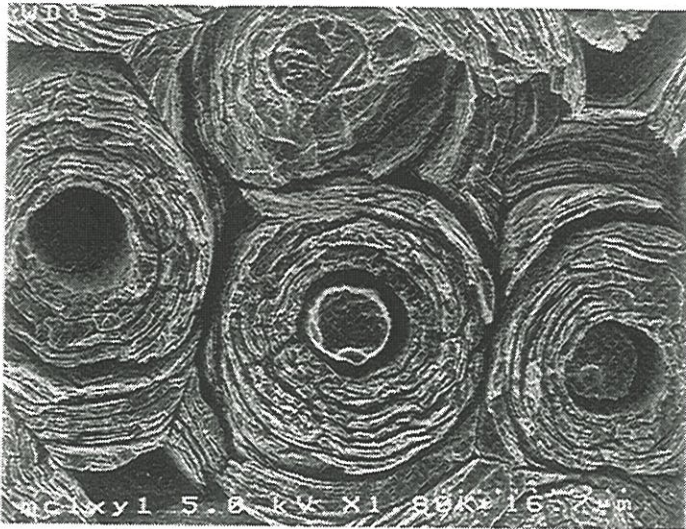




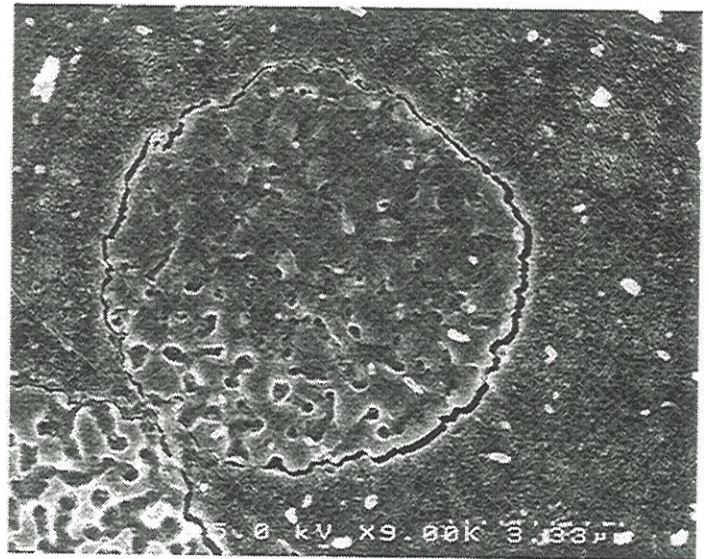
Vue 34 ( $\tau_{ox} = 0\%$ )



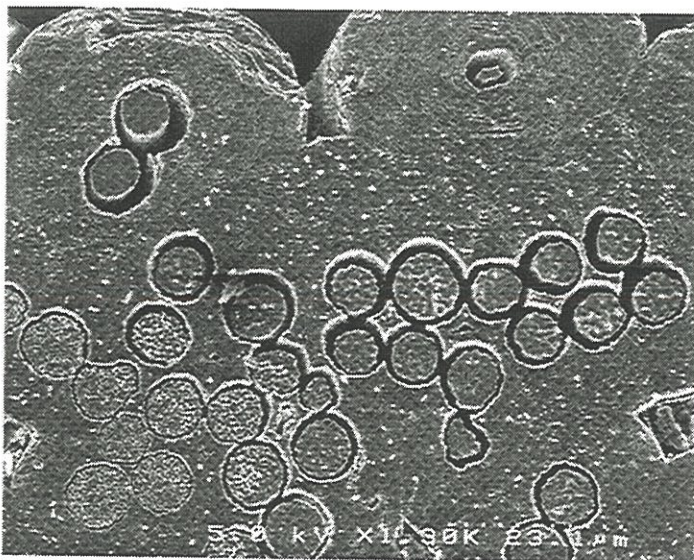
Vue 37 ( $\tau_{ox} = 2,5\%$ )



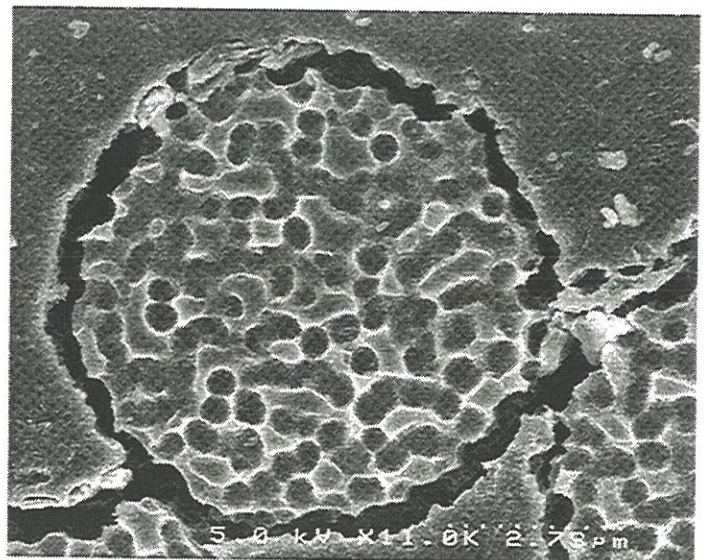
Vue 35 ( $\tau_{ox} = 2,5\%$ )



Vue 38 ( $\tau_{ox} = 2,5\%$ )



Vue 36 ( $\tau_{ox} = 2,5\%$ )

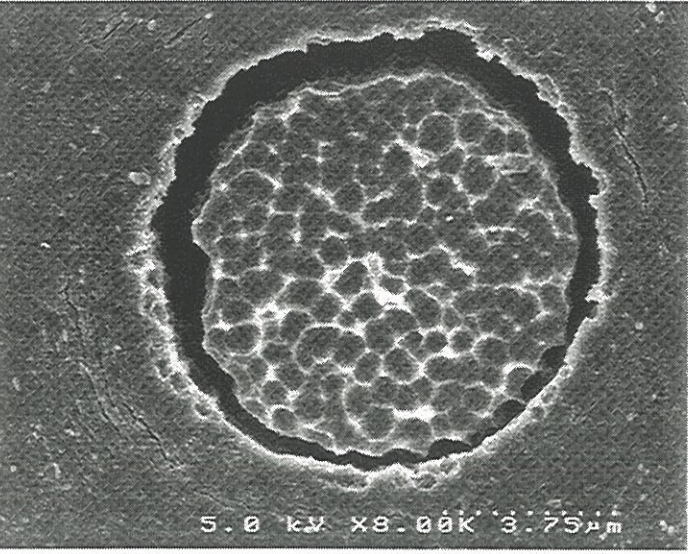


Vue 39 ( $\tau_{ox} = 2,5\%$ )

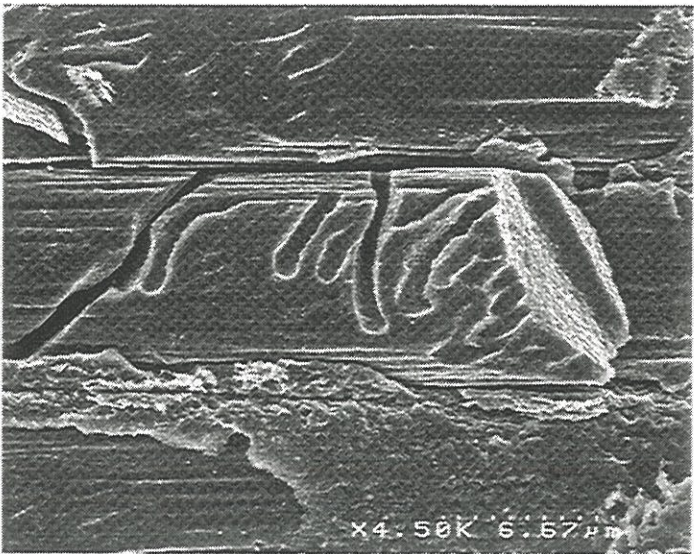




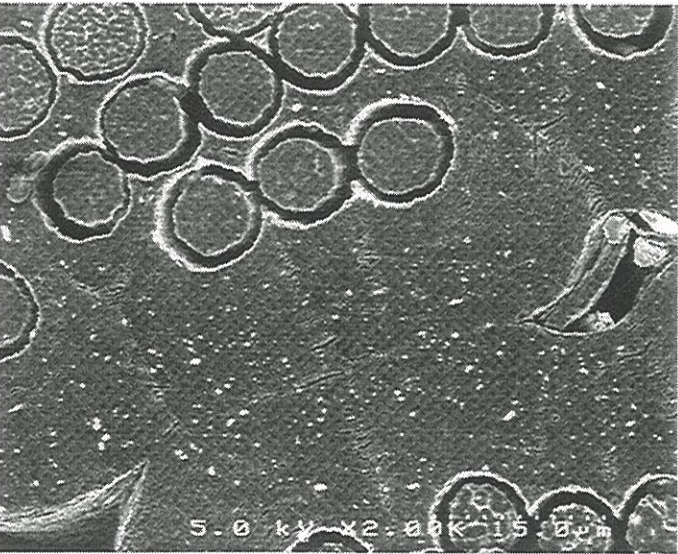




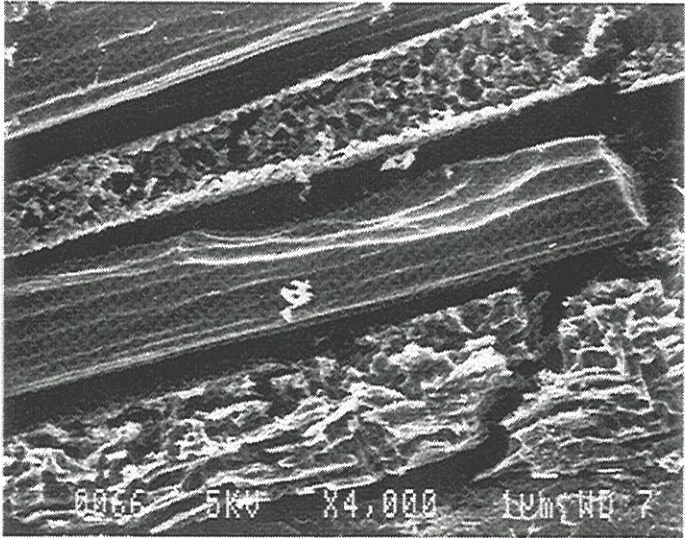
Vue 40 ( $\tau_{ox} = 2,5 \%$ )



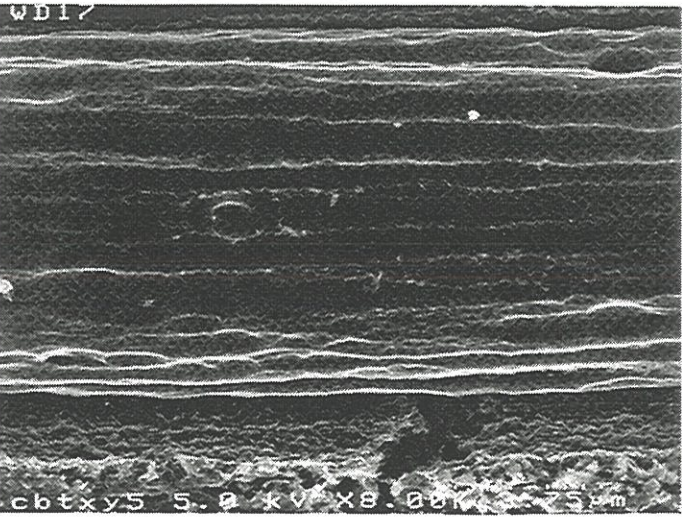
Vue 43



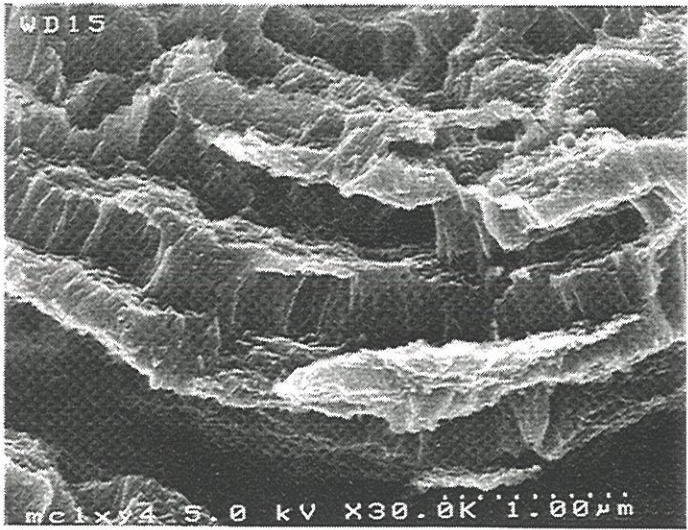
Vue 41 ( $\tau_{ox} = 2,5 \%$ )



Vue 44



Vue 42

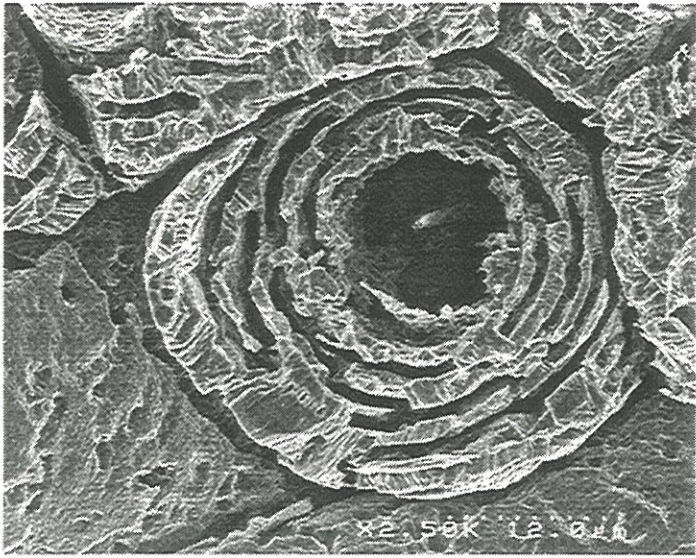


Vue 45

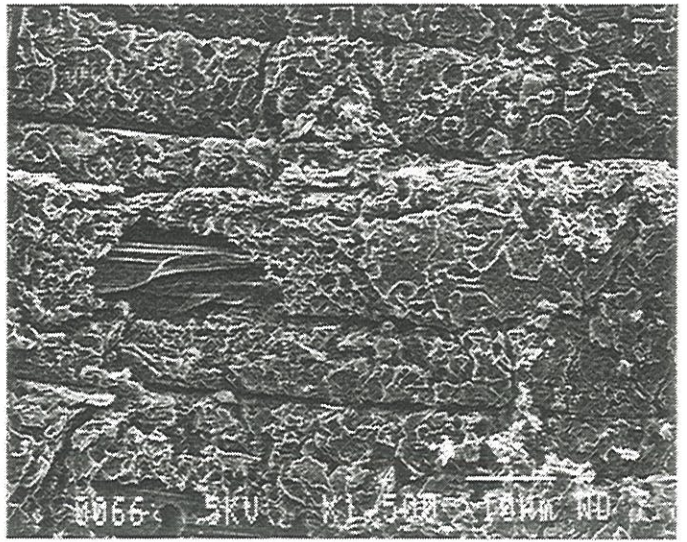








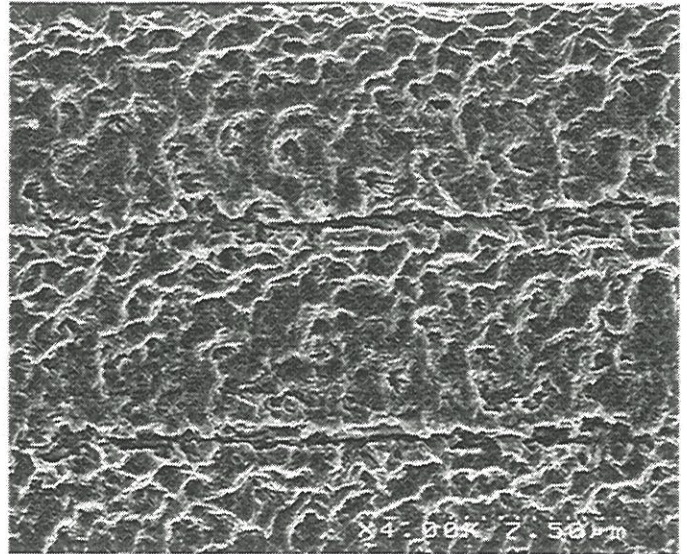
Vue 46



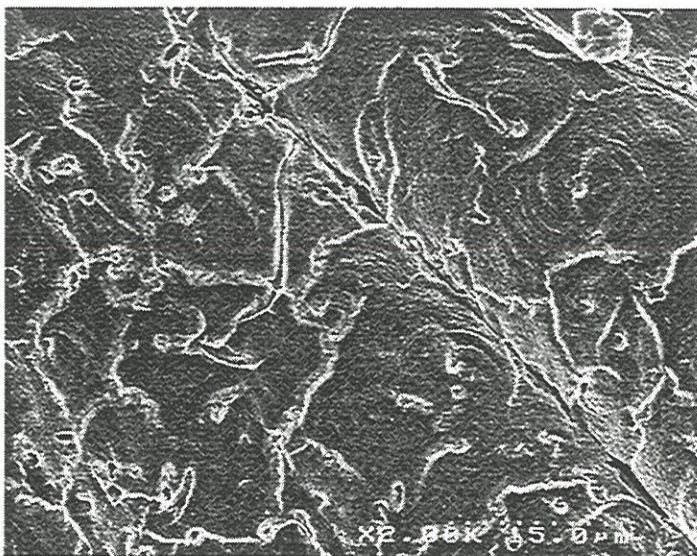
Vue 49



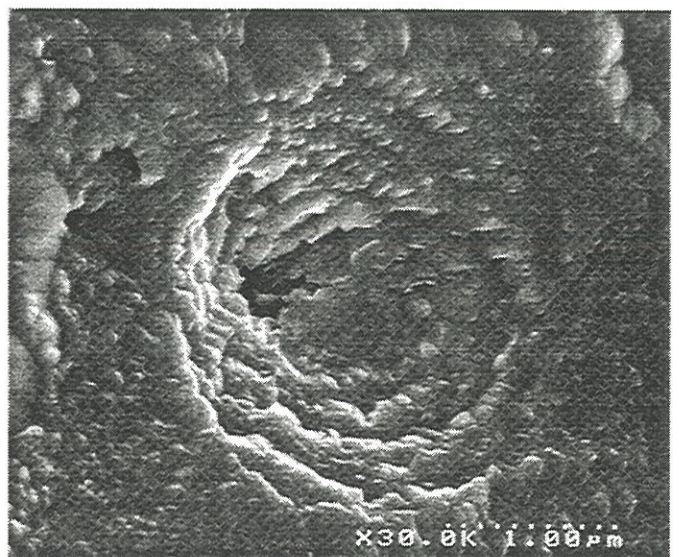
Vue 47



Vue 50



Vue 48



Vue 51







au niveau des feuillets. Ces derniers présentent des attaques caractéristiques (Vues 45, 46) dans la direction radiale.

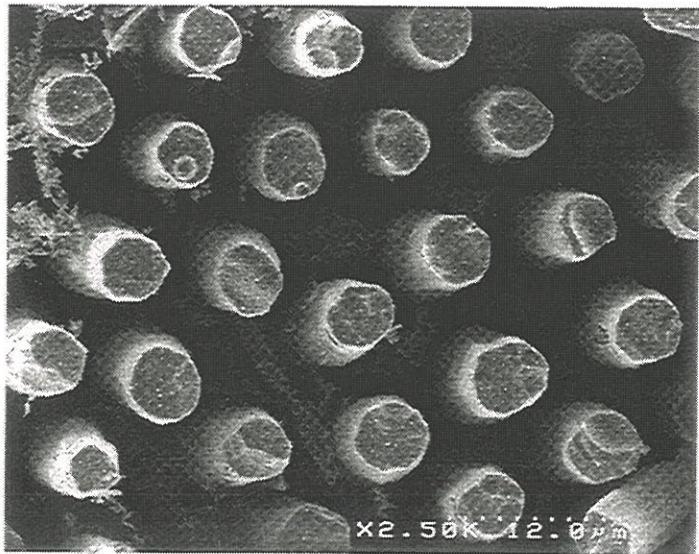
Sur les surfaces périphériques où sont présents les plans basaux, l'oxydation du pyrocarbone est caractérisée par du channelling (Vues 47,48) et de nombreuses figures d'attaque sous forme de cratères (vue 49,50,51). Ces derniers se différencient des cratères observés en oxydation non catalysée. Ils sont moins larges à la base et ils ne laissent pas apparaître la structure sous forme de feuillet du pyrocarbone. Leur densité croît avec la quantité de catalyseur déposé, le taux d'oxydation et le fait qu'on se rapproche de la fibre.

Une oxydation plus importante entraîne :

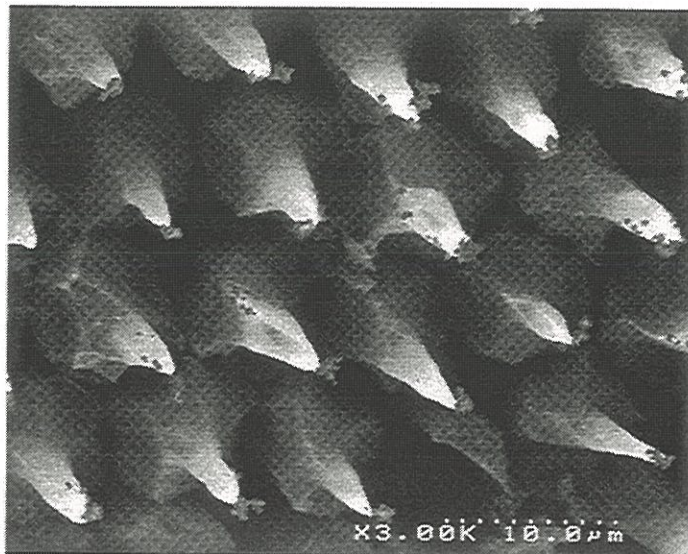
- la disparition du pyrocarbone intra-fil
- la réduction du diamètre de la fibre (Vue 52) préférentiellement en surface (vue 53), conduisant à un profil du type "pointe de critérium" (vue 54) (schéma.III.1).

Les observations microscopiques n'ont pas permis de souligner l'existence de différences notables entre les figures d'attaque des échantillons oxydés sous air sec et sous air humide.

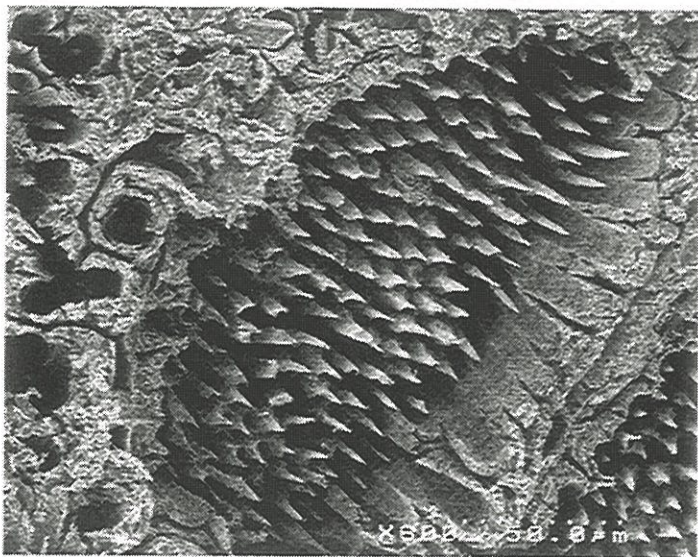




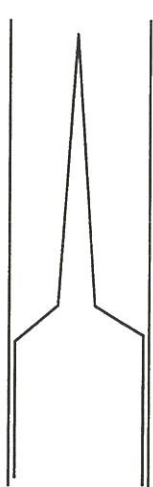
Vue 52



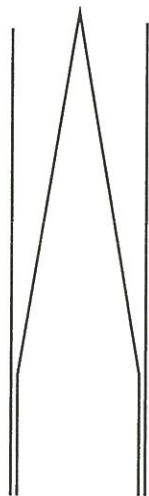
Vue 54



Vue 53



pointe de "critérium"



pointe de craie

schéma III. I morphologie des extrémités des fibres de carbone dans le composite





### ***2.2.3- Oxydation de MHTc(0,7 g/l) par l'acétate de calcium***

Les observations morphologiques mettent en évidence des différences de comportement entre le potassium et le calcium. Pour des dépôts réalisés avec des solutions cationiques équimolaires, le calcium a tendance à moins se disperser et à cristalliser davantage (vue 55).

Cela conduit à une attaque préférentielle au niveau des infractuosités : au sein du fil et des fibres débouchants (Vues 57,58,59,). Les figures d'attaque sont beaucoup moins fines (Vues 56,60). On a l'impression que la forme active du calcium a creusé la matière carbonée.

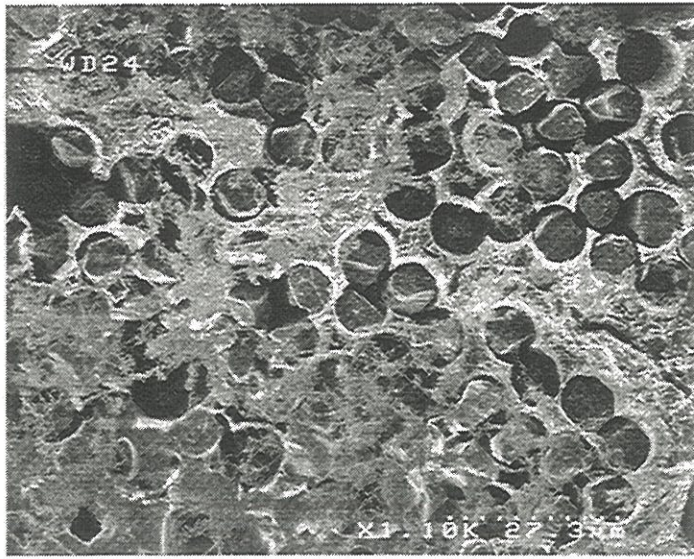
### ***2.2.4- Oxydation des fibres P55 en présence de potassium***

Les vues 61 et 62 présentent les faciès transversaux et longitudinaux de la fibre ex-brai P55 à l'état initial. Les surfaces périphériques sont beaucoup plus lisses que pour la fibre ex-PAN. La coupe transversale met en évidence l'orientation préférentielle des plans graphitiques dans cette fibre (Vue 61).

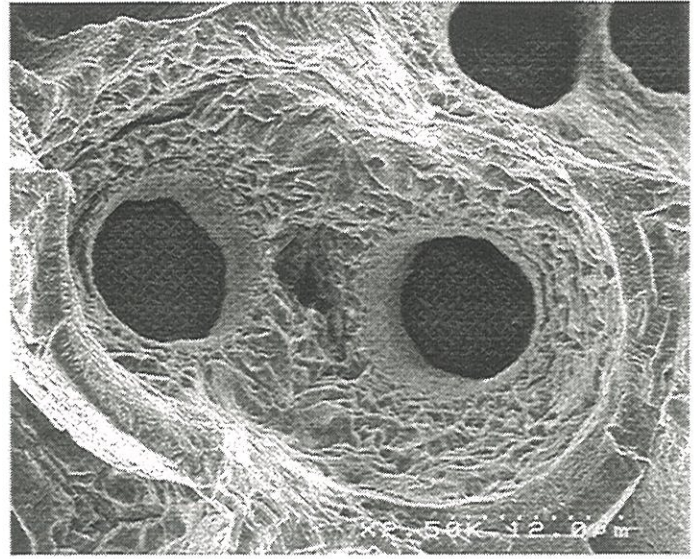
Son oxydation en présence de catalyseur fait apparaître également des attaques sous forme de "cupules allongés " sur la surface longitudinale (Vue 63). Les formes en pointe de crayon sont absentes. La fibre en transverse est attaquée selon le mode "pitting" (Vues 64,65) et de très fins canaux se sont formés suivant l'axe longitudinal (Vue 66).



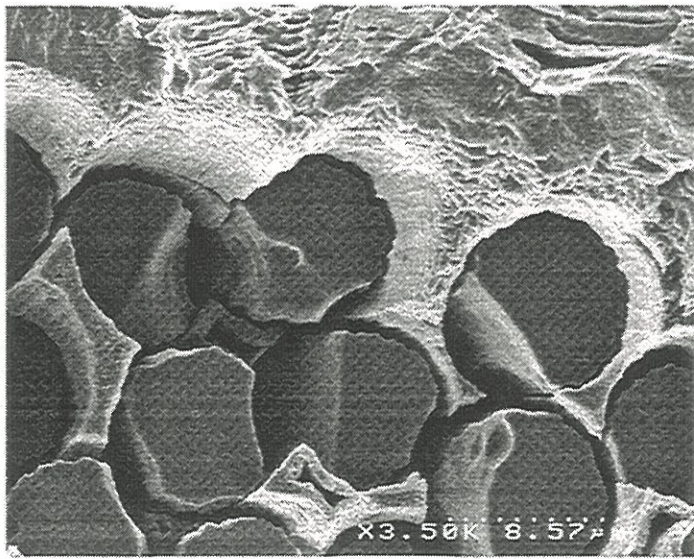




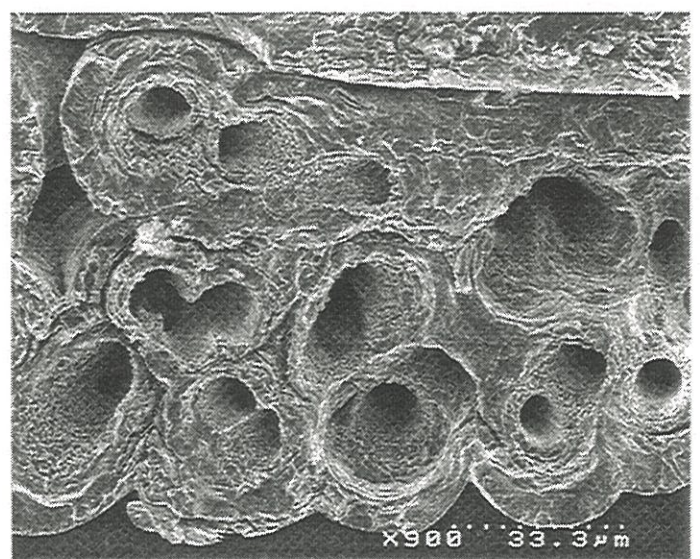
Vue 55



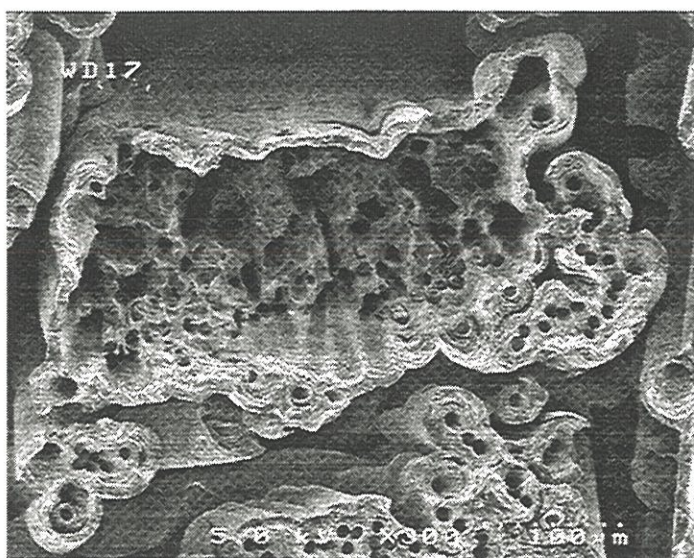
Vue 58



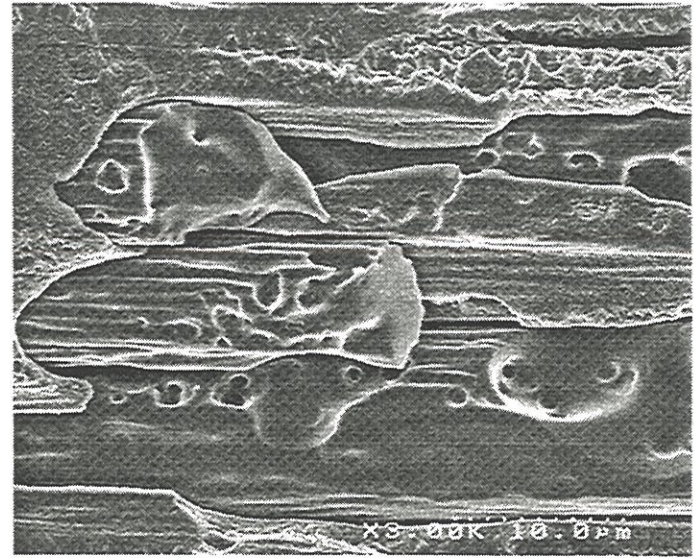
Vue 56



Vue 59



Vue 57

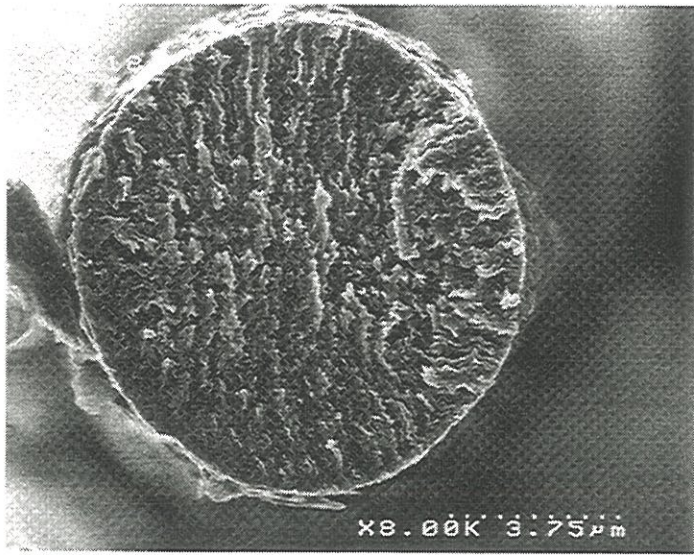


Vue 60

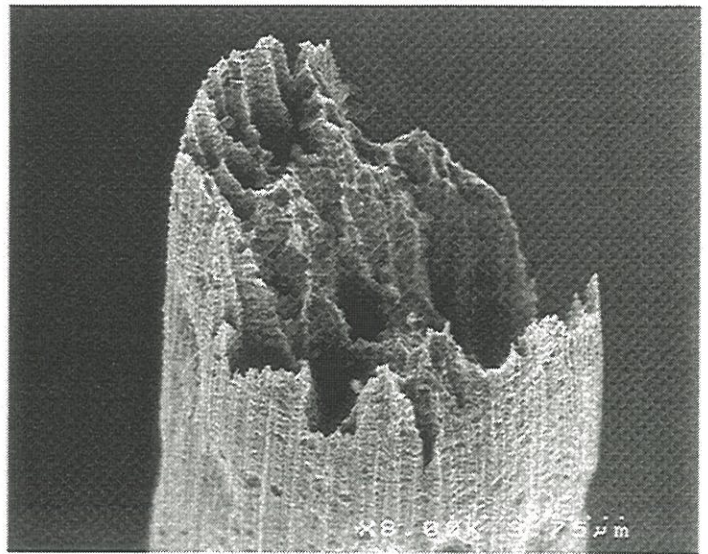




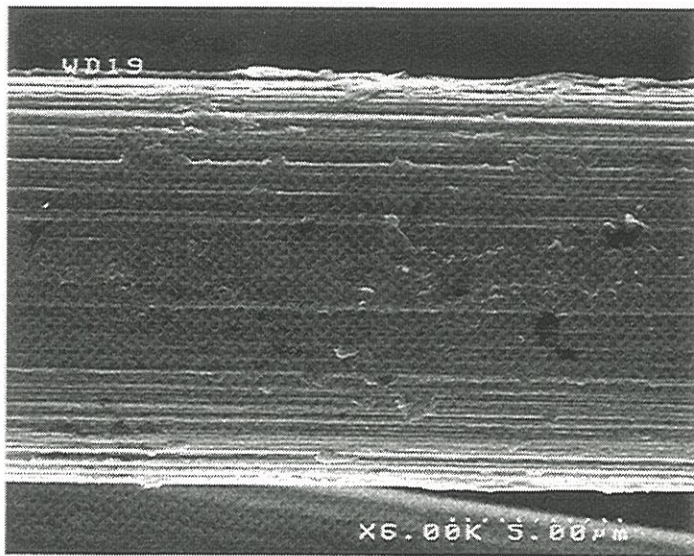




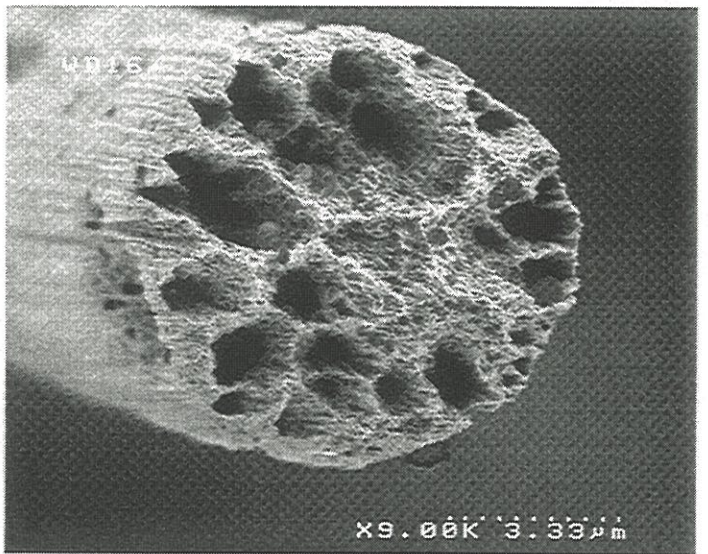
Vue 61



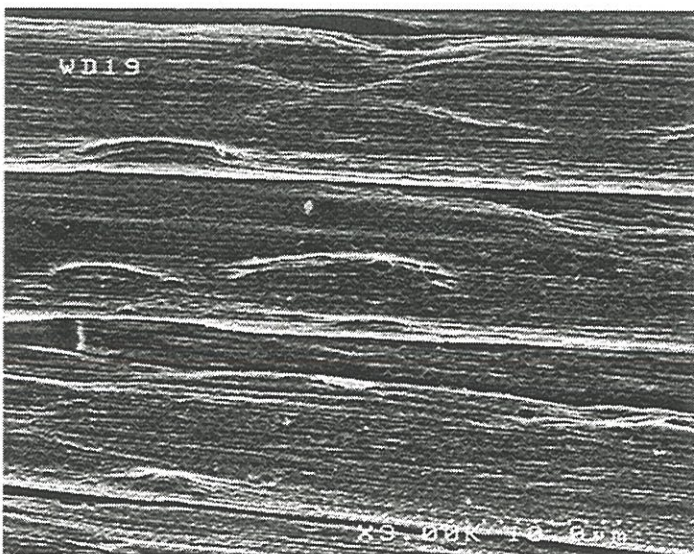
Vue 64



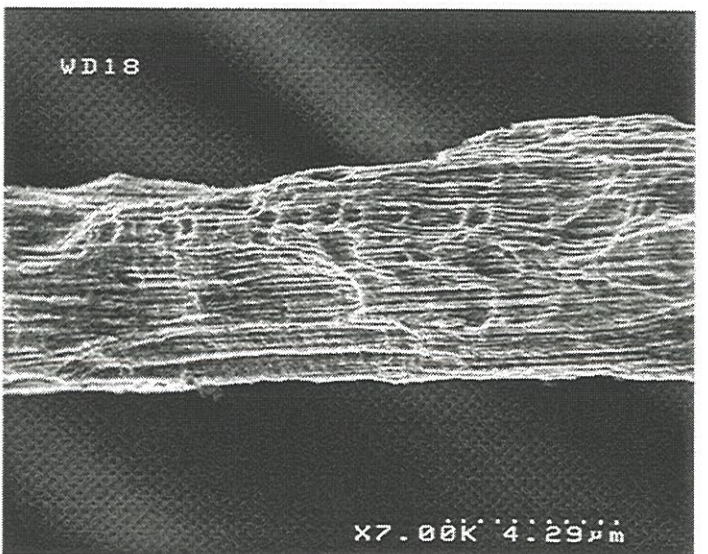
Vue 62



Vue 65



Vue 63



Vue 66





### ***2.2.5- Mesures quantitatives suivant les conditions d'oxydation***

Des observations au microscope à effet de champ ont été réalisées sur les matériaux MHT et MBT avant et après oxydation sous air sec. Ces oxydations se sont déroulées en régime chimique sous air sec :

- à  $T = 600\text{ °C}$  pour les matériaux MHT et MBT,
- à  $T = 500\text{ °C}$  pour les matériaux MHTc(20 ppm) et MBTc(20 ppm).

L'étude a consisté à quantifier sur quelques vues l'évolution du diamètre des fibres et du diamètre des gaines de pyrocarbone (Tableau III.3). L'objectif de cette étude n'est pas de présenter une étude statistique par analyse d'image qui aurait nécessité un investissement beaucoup trop lourd en temps et moyens, mais de donner **des tendances** sur les modifications morphologiques apportées par l'oxydation.

Pour les matériaux MHT et MHTc (Vues 1, 2 et 34, 35), il semble que l'oxydation interfaciale soit préférentielle au niveau de la fibre. Elle se traduit également par le recul dans de nombreux cas de la fibre par rapport au pyrocarbone dans la direction axiale.

Pour les matériaux MBT et MBTc, il semble que l'oxydation interfaciale soit préférentielle au niveau du pyrocarbone.

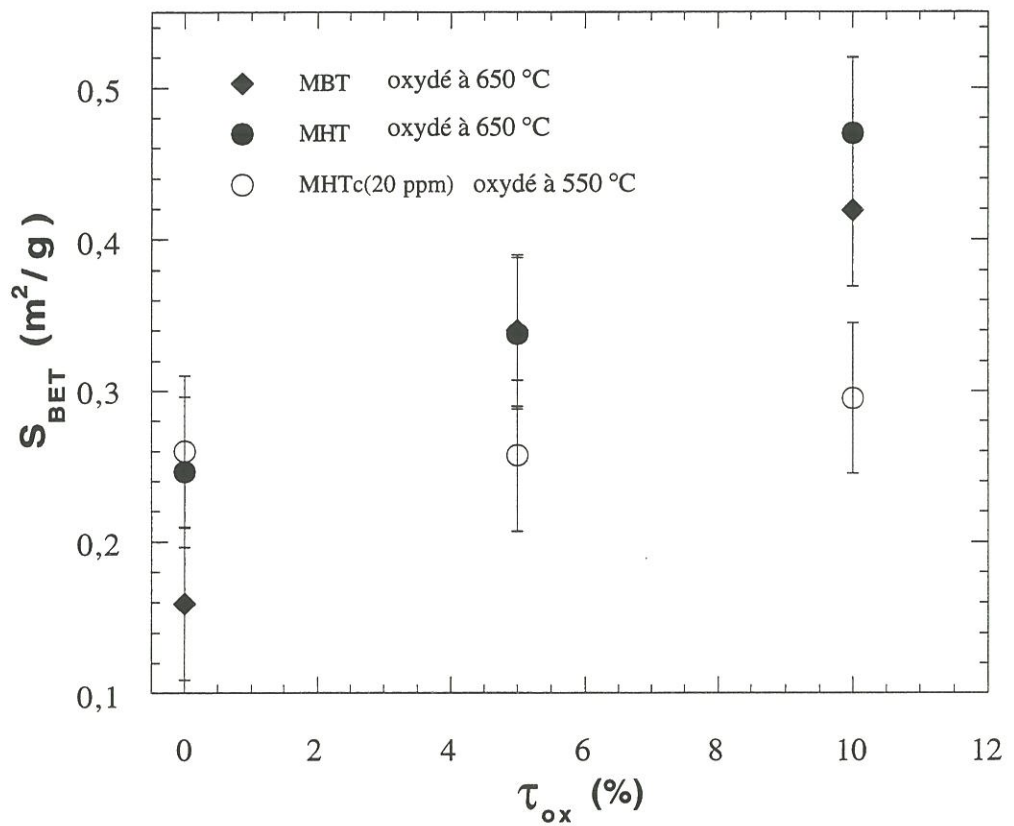
Ces observations tendent à montrer que le catalyseur déposé en faible quantité agit **localement** en favorisant l'oxydation de **l'élément le plus faible**. Lorsque les quantités de potassium deviennent importantes, la densité des figures d'attaque en surface de types "chanelling", cratère et la largeur des canaux provoqués par le "chanelling", augmentent traduisant l'accroissement du nombre de particules catalytiques et leur taille .





| matériau     | variation relative du diamètre des fibres<br>et de l'empreinte du pyrocarbone (%) |       |            |       |
|--------------|---|-------|------------|-------|
|              | centre du fil   |       | périphérie |       |
|              | matrice   | fibre | matrice    | fibre |
| MHT          | 13  | -9    | 9          | -15   |
| MHTc(20 ppm) | 10  | -24   | 9          | -23   |
| MBT          | 11  | -7    | 9          | -6    |
| MBTc(20 ppm) | 11  | -4    | 13         | -2    |

Tableau III.3 : Evolution du diamètre des fibres et de l'empreinte du pyrocarbone pour les matériaux oxydés à 2,5 % oxydé sous air à 600 °C en absence de catalyseur et à 550 °C en présence de catalyseur (P<sub>tot</sub> = 100 kPa)



**Fig.III.36 Evolution de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) en fonction du taux d'oxydation à l'air en absence et en présence de catalyseur**

## 2.3 - Analyses de surface

### 2.3.1- BET

#### a) Matériaux de référence

La surface spécifique du matériau MHT est de l'ordre de  $0.26\text{m}^2/\text{g}$ . Malgré la dispersion des résultats, on peut considérer en s'appuyant sur les résultats de Louys[95] que l'oxydation progressive du matériau conduit à une augmentation de la surface spécifique d'un facteur 1,4 et 1,8 respectivement à 5% et 10% d'oxydation (Fig.III.36).

#### b) Influence du THT

Des mesures ont été réalisées en parallèle sur le matériau MBT issu directement du cycle de densification. Les surfaces spécifiques sont de l'ordre de  $0,16\text{ m}^2/\text{g}$ . Les résultats sont en accord avec ceux de Louys. Le traitement thermique entraîne donc une augmentation de la surface spécifique du composite liée à la présence de décohésions fibre/matrice. Le THT semble limiter l'augmentation de la surface spécifique au cours de l'oxydation puisque celle-ci s'accroît respectivement d'un facteur 1,9 puis 2,6 à 5 % et 10 % d'oxydation pour le matériau MBT.

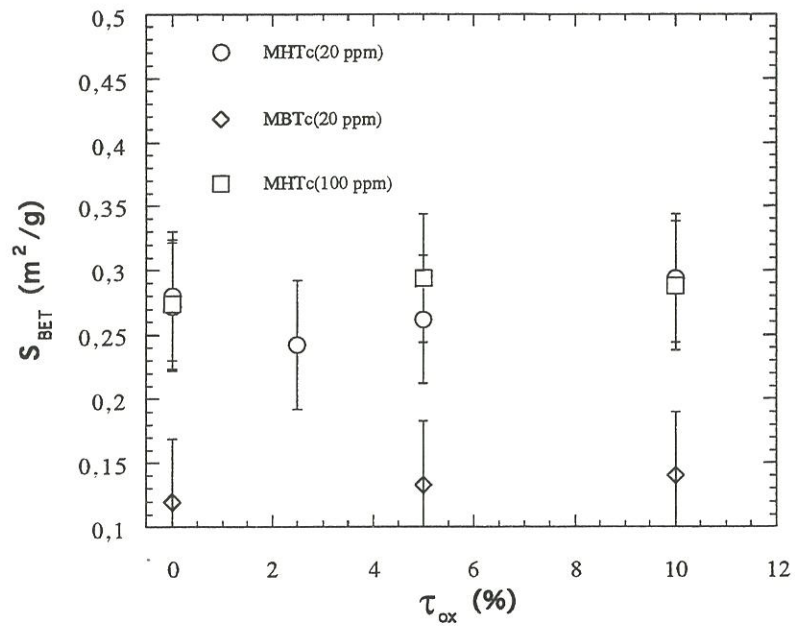


Fig.37 Evolution de la surface spécifique en fonction du taux d'oxydation à 550°C pour les composites C/C en présence de catalyseur

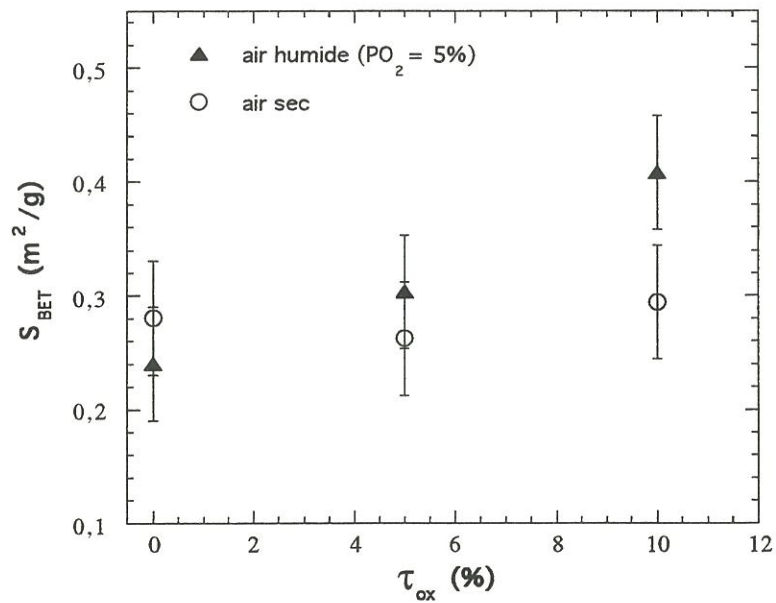


Fig.III.38 Evolution de la surface spécifique à 550°C en fonction du taux d'humidité pour le composite C/C MHTc(20 ppm)

| $\tau_{ox}$ (%) | MHT (m <sup>2</sup> /g) | 3DHT (m <sup>2</sup> /g)      | Fibres HT (m <sup>2</sup> /g) | PycHT (m <sup>2</sup> /g)     | 3DBT (m <sup>2</sup> /g)      |
|-----------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0               | 0,015                   | 0,10                          | 0,034                         | 0,036                         | 0,02                          |
| 10              | 0,02                    | 0,030<br>à $\tau_{ox} = 13$ % | 0,30<br>à $\tau_{ox} = 13$ %  | 0,023<br>à $\tau_{ox} = 12$ % | 0,086<br>à $\tau_{ox} = 15$ % |

Tableau III.4 Surfaces actives du matériau MHT et de ceux étudiés par Louys [97] (3DHT, Fibres HT, PycHT, 3DBT) selon le taux d'oxydation



c) Influence du catalyseur sous air sec

Les oxydations catalysées se sont déroulées, pour l'essentiel, à  $550^\circ C$ . Pour  $\tau_{ox} = 10\%$ , les résultats montrent que :

- quel que soit le matériau considéré (MHTc(20 ppm) ou MBTc(20 ppm)), l'évolution de la surface spécifique avec le degré d'oxydation est très faible à  $550^\circ C$  (Fig.III.37) ou à  $650^\circ C$  (données expérimentales non produites à la Fig. III.37).
- l'accroissement de la quantité de catalyseur déposée n' a pas d'influence notable sur la surface spécifique (Fig.III.37).

d) Influence de l'humidité

L'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) sous air humide ( 5% d'humidité) conduit à une augmentation de la surface spécifique de l'ordre de 70% à 10% d'oxydation (Fig.III.38). On peut penser que cette augmentation de la surface spécifique est liée à une meilleure dispersion du catalyseur. La taille des agrégats de potassium est alors plus petite, ce qui conduit à des attaques plus fines.

**2.3.2- Surface active**

Les mesures des surfaces actives du matériau MHT à l'état initial et à 10% d'oxydation sont rassemblées et comparées aux résultats de Louys au tableau III.4. Elles indiquent que les surfaces mises en jeu sont très faibles. La surface active du matériau MHT ainsi que son évolution au cours de l'oxydation (  $\tau_{ox} = 10\%$ ) restent faibles devant les mesures de Louys [95] qui avait travaillé sur un matériau similaire.



### 2.3.3- XPS

Les spectres de l'oxygène O1s ont été désommés pour l'ensemble des échantillons présentés dans cette étude à savoir:

**1:** le composite de référence brut et oxydé

**2:** le composite imprégné à partir d'une solution de KOH ou  $K_2CO_3$

**3:** les composites imprégnés par le catalyseur puis oxydés sous air et présentant soit une vitesse d'oxydation maximale ( $V_{max}$ ) en début d'oxydation, soit une vitesse d'oxydation asymptotique ( $V_f$ ) après oxydation prolongée.

Il est apparu qu'une séquence de 7 composantes de largeur à mi-hauteur (FWHM) comprise entre 1.35 et 1.40 eV convenait à la désomation de l'ensemble des spectres O1s (fig. 39).

|          | <b>Énergie <math>E_b</math> en eV</b><br><b>(<math>\pm 0.15</math> eV)</b> |
|----------|--|
| <b>A</b> | 535.5  |
| <b>B</b> | 534.4  |
| <b>C</b> | 533.5  |
| <b>D</b> | 532.7  |
| <b>E</b> | 531.7  |
| <b>F</b> | 530.7  |
| <b>G</b> | 529.9  |

Les spectres du potassium K2p ( $K2p_3$  et  $K2p_1$  avec un décalage dû au spin de 2.7 à 2.8 eV) et du carbone C1s (recalé à 284.15 eV) figurent également dans cette étude avec le repérage des maxima sur le spectre  $K2p_3$  et la localisation des fonctions oxydées du carbone sur le spectre C1s.

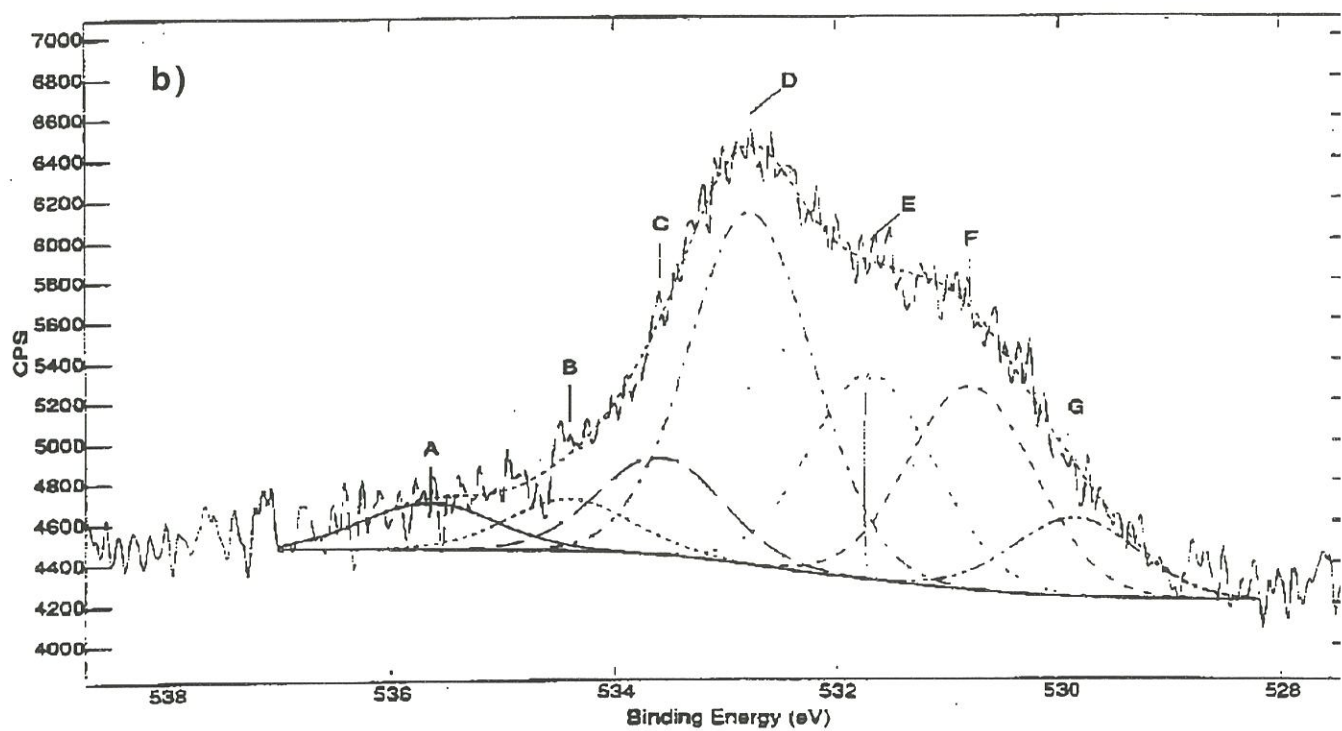
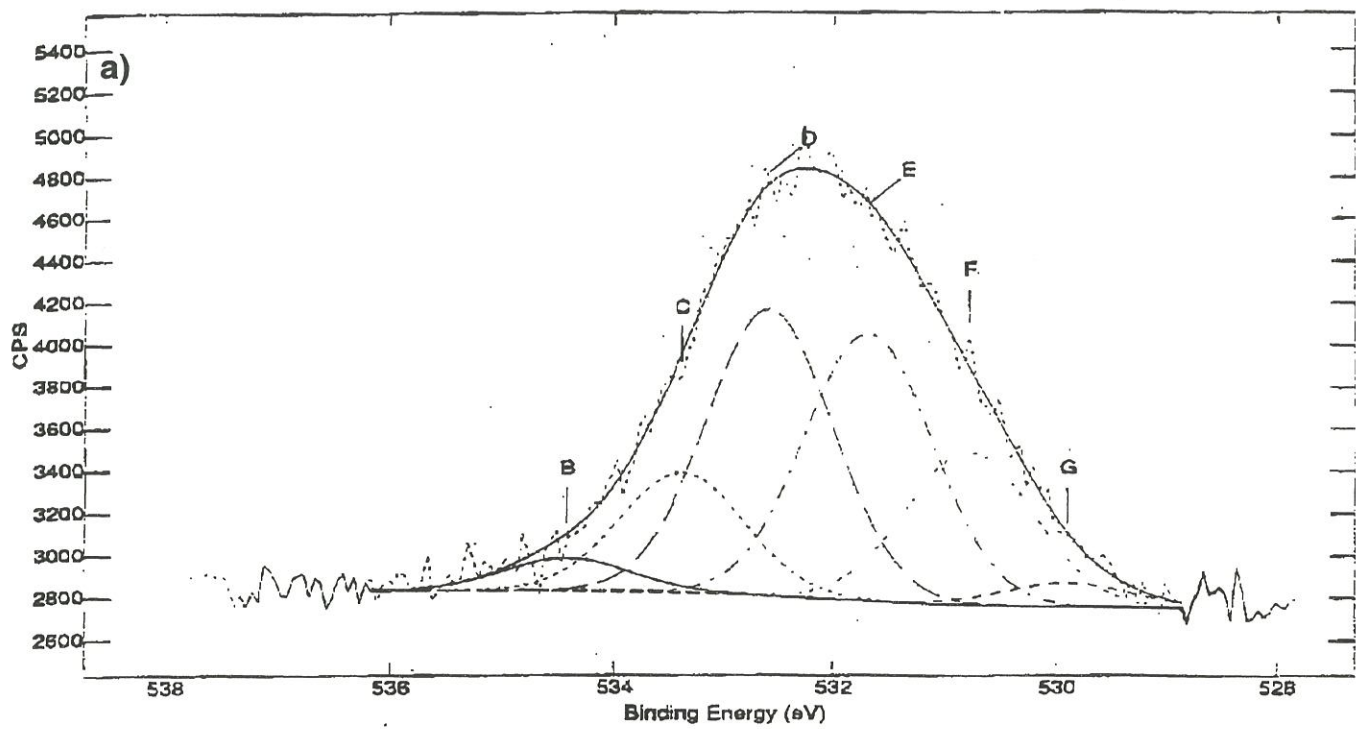


Fig.III.39 Spectres XPS O<sub>1s</sub> : a) du matériau MHT à l'état initial  
 b) du composite MHT oxydé sous air



a) Composite C/C de référence (brut ou oxydé)

Le composite C/C brut présente un spectre O1s complexe avec 4 composantes majoritaires D, E, F et C (Fig.III.39a). Le spectre C1s correspondant (fig.III.40a et III.40b) montre une part importante de fonctions oxydées C-O à  $286.15 \pm 0.15$  eV, les liaisons C=O à  $287.1 \pm 0.15$  eV se dégageant du niveau de fond, et une part moindre de fonctions de type COOR à  $288.4 \pm 0.15$  eV.

La littérature, très fournie en études XPS sur le carbone, affecte habituellement (Fig.III.39c) [129-136]:

- la composante D de l'oxygène O1s aux liaisons O-Csp<sup>3</sup> et éther dans les fonctions esters O=C-O-C=O ou anhydrides,
- la composante E aux atomes d'oxygène O=C dans les groupes esters COOR ainsi que les atomes d'oxygène dans les groupes hydroxyles ou éthers en réseau aromatique (groupe pyrone) (cette position énergétique pouvant atteindre une valeur de  $532.1 \pm 0.15$  eV dans les groupes COOR encadrés par des chaînes aliphatiques),
- la composante F aux groupes semiquinone (O=C) et aux groupes carbonyles (O=C=) émergeant du réseau carboné aromatique ainsi qu'à la forme ionisée d'un atome d'oxygène (i.e. OH<sup>-</sup>),
- la composante C à la liaison O-Csp<sup>2</sup> d'un groupement carboxyl COOH.

La composante G qui est expliquée par la présence d'impuretés en surface de matériau (N, Ca) sous une forme oxydée. L'accrochage de molécules d'H<sub>2</sub>O en surface d'échantillon est d'autre part annoncée entre 535.5 et 536 eV (composante A), soit au niveau de la composante B quasiment inexistante sur le composite brut de référence.

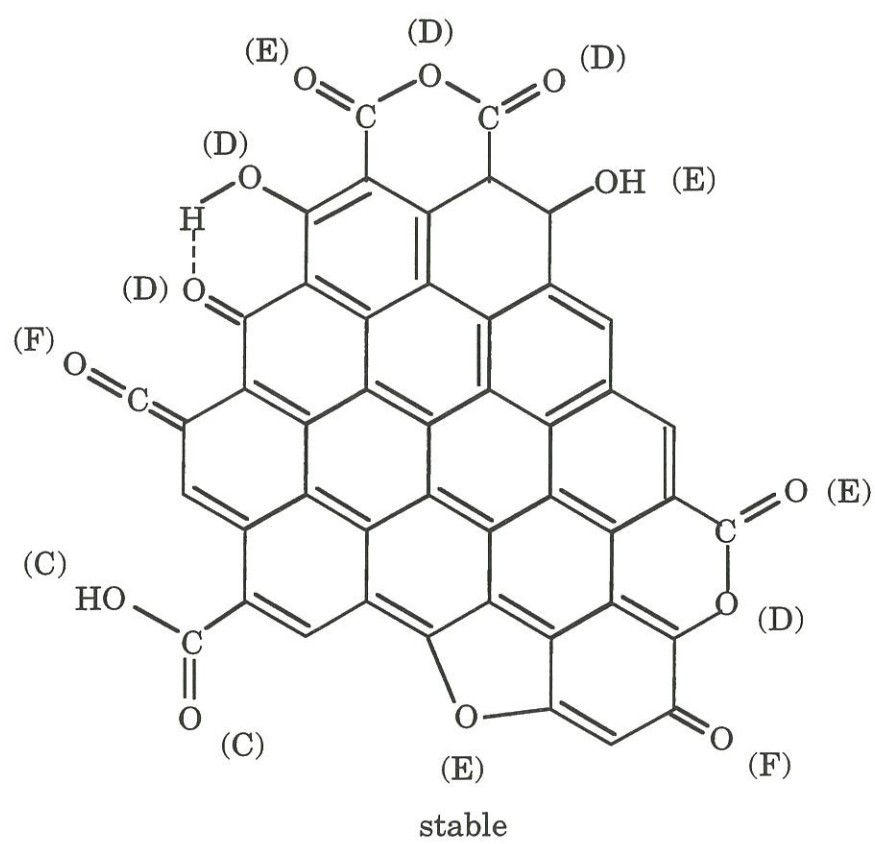


Fig.III.39c Groupes fonctionnels déterminés par XPS soulignant les atomes d'oxygène associés aux différentes composantes du pic O1s

Après oxydation à  $550^\circ C$  du composite C/C, le spectre C1s (Fig.III.40b) conserve son allure générale par rapport à la référence avec la présence de liaisons C-O, C=O voire COOR. Le spectre O1s (Fig.III.39b) se trouve modifié par :

- (i) l'apparition de composantes de haute énergie mieux définies A et B (vraisemblablement de l'eau adsorbée en surface entre le moment de l'expérience et celui de l'analyse XPS),
- (ii) la variation des proportions des composantes C, D, E, F et G avec pour toute analyse effectuée, la **prédominance de la composante D**, donc des liaisons  $Csp^2-O$ . On observe une nette **diminution de la composante E** relative aux liaisons hydroxyles ou C=O de groupes COOR de type lactone, qui sont facilement éliminés à haute température sous forme gazeuse (e.g.  $CO_2$ ). Dans le même temps, on assiste à une **diminution de la composante C** traduisant la disparition de groupements carboxyliques. La liaison F, typiquement carbonyle et très stable, reste encore bien présente après oxydation du composite. Un recuit sous vide ( $P_{res} = 1.10^{-4}$  Pa) à  $250^\circ C$  pendant 2 h du même échantillon affecte cette composante F qui décroît, la proportion des autres composantes demeurant identique.

La présentation des spectres O1s du composite C/C brut de fabrication et oxydé à  $550^\circ C$  illustre la complexité des environnements oxygène en surface de matériau mais a pour but d'en donner la signature avant toute interprétation impliquant le potassium.

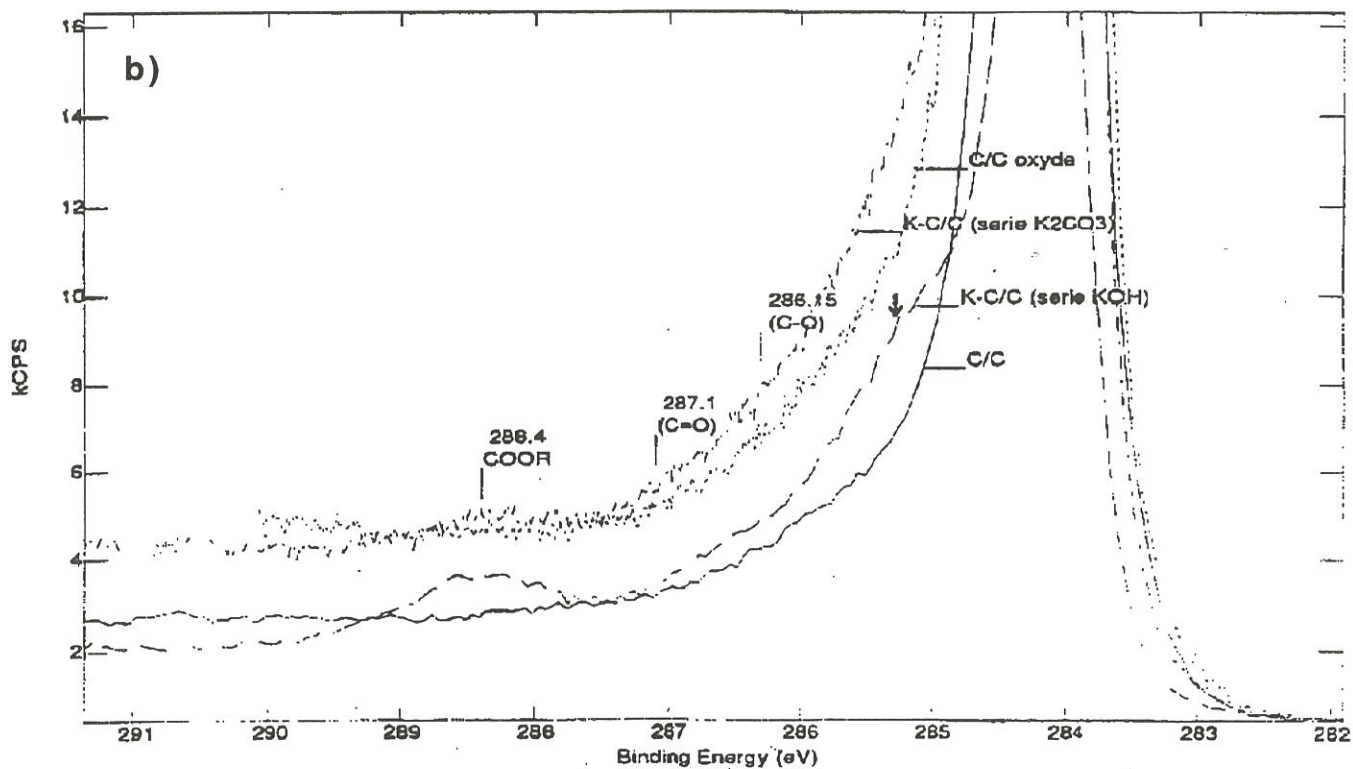
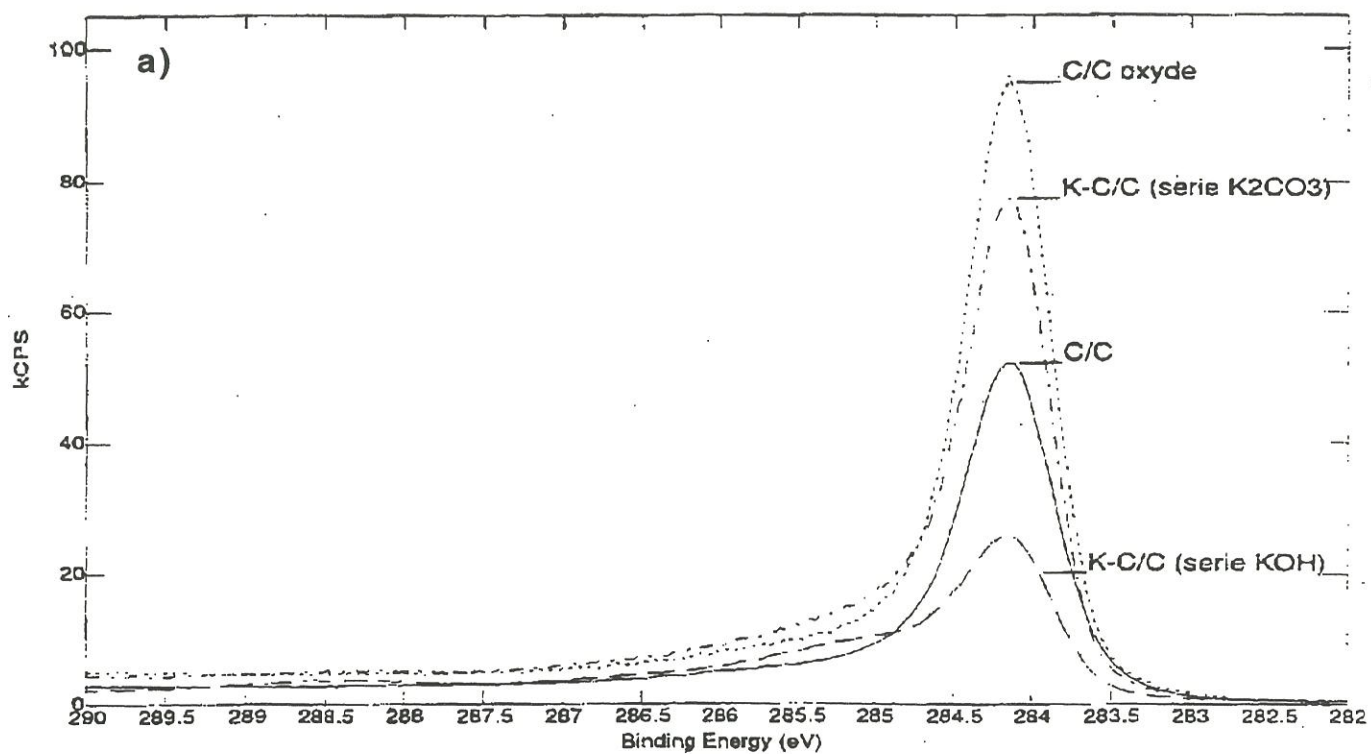


Fig.III.40 Spectres XPS C1s du composite MHT oxydé à 650°C ou imprégné avec une solution de KOH ou de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :

a) vue d'ensemble

b) zoom sur les fonctions oxydées



b) Composite C/C imprégné à partir d'une solution KOH ou  $K_2CO_3$ 

Les composites C/C imprégnés à partir d'une solution de KOH ou de  $K_2CO_3$  présentent des spectres C1s (Fig.III.40a et 40b), O1s (Fig.III.41a et III.41b) et K2p (Fig.III.42a et III.4b) similaires dans leur allure et la position énergétique des maxima. Des modifications plus intenses sont observées sur le spectre O1s et C1s du matériau imprégné par KOH par rapport au matériau imprégné par  $K_2CO_3$  (respectivement fig.III.41a et III.41b et références fig.III.39a et III.40b). Ceci est à relier à une plus forte teneur de potassium en surface de matériau imprégné par KOH (i.e. 9.6 % at. estimé par XPS contre 3.5 % at.). Ce matériau présente également plus d'impuretés N, Cl, S, Ca (respectivement 3.5; 1; 1 et 0.2 % at.) que le matériau imprégné  $K_2CO_3$  (N = 1 % at.).

Le spectre O1s du matériau imprégné par  $K_2CO_3$  ressemble fortement au spectre de référence (Fig.III.41b et Fig.III.39a) avec une croissance de la composante D et **surtout de la composante E**. Cette remarque est nettement confirmée sur le spectre O1s du matériau imprégné par KOH (Fig.III.41a) avec E comme composante maximale et D nettement supérieure à C. La composante F semble également augmenter puisqu'elle rejoint le niveau de la composante D.

Le spectre C1s des composites imprégnés révèle une forte **présence de groupes carboxyles**, typiquement liés à un réseau carboné aromatique et localisés à  $288 \pm 0.15$  eV (Fig.III.40b).

Le spectre K2p de ces mêmes matériaux montre un maximum à  $293.3 \pm 0.15$  eV avec la présence de deux autres pics à  $292.3 \pm 0.15$  eV et  $294.2 \pm 0.15$  eV (Fig.III.42a et III.42b), ce dernier étant rapporté à du potassium en état physisorbé. L'enregistrement du spectre K2p d'une poudre de  $K_2CO_3$ , recalé par rapport au pic carbonate du carbone C1s à  $289.5 \pm 0.15$  eV (Fig.III.43),

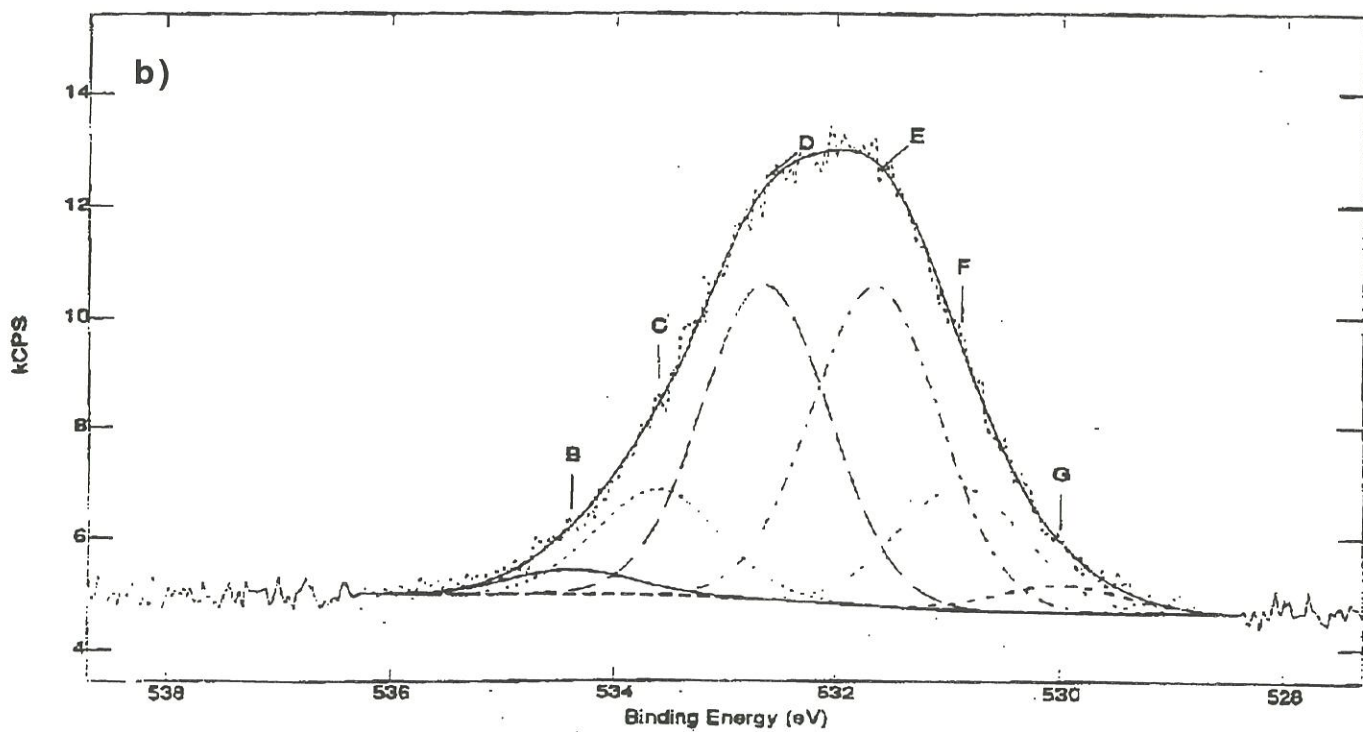
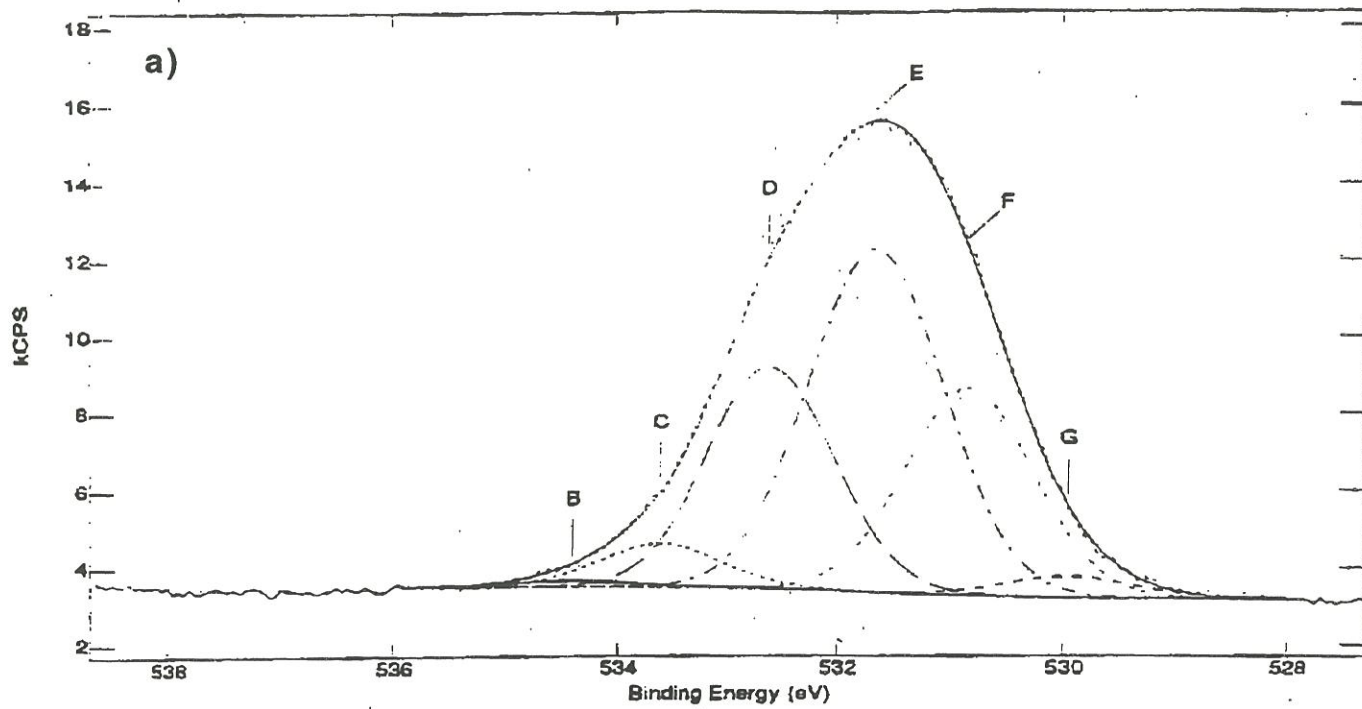


Fig.III.41 Spectres XPS O1s du composite MHTc après imprégnation  
 a) à partir d'une solution de KOH  
 b) à partir d'une solution de  $K_2CO_3$

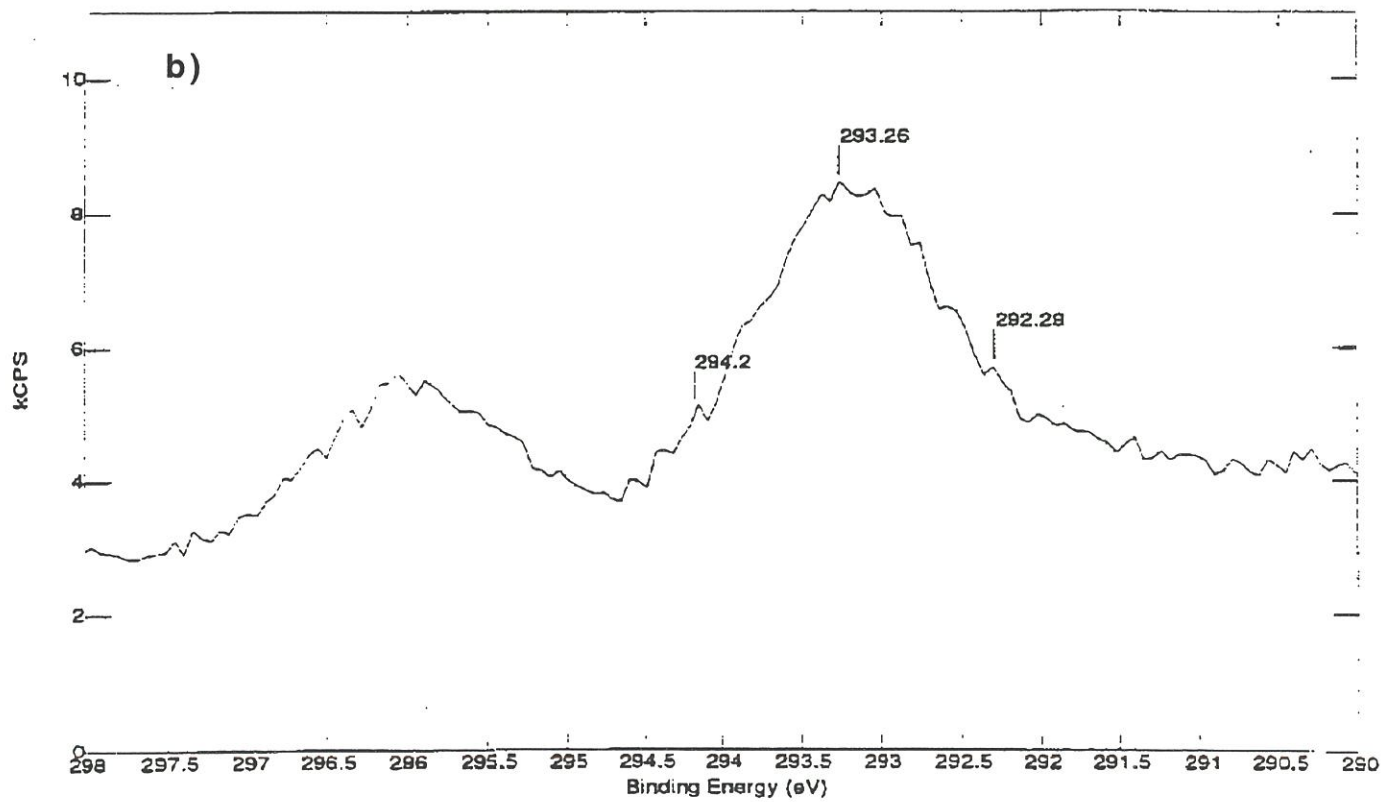
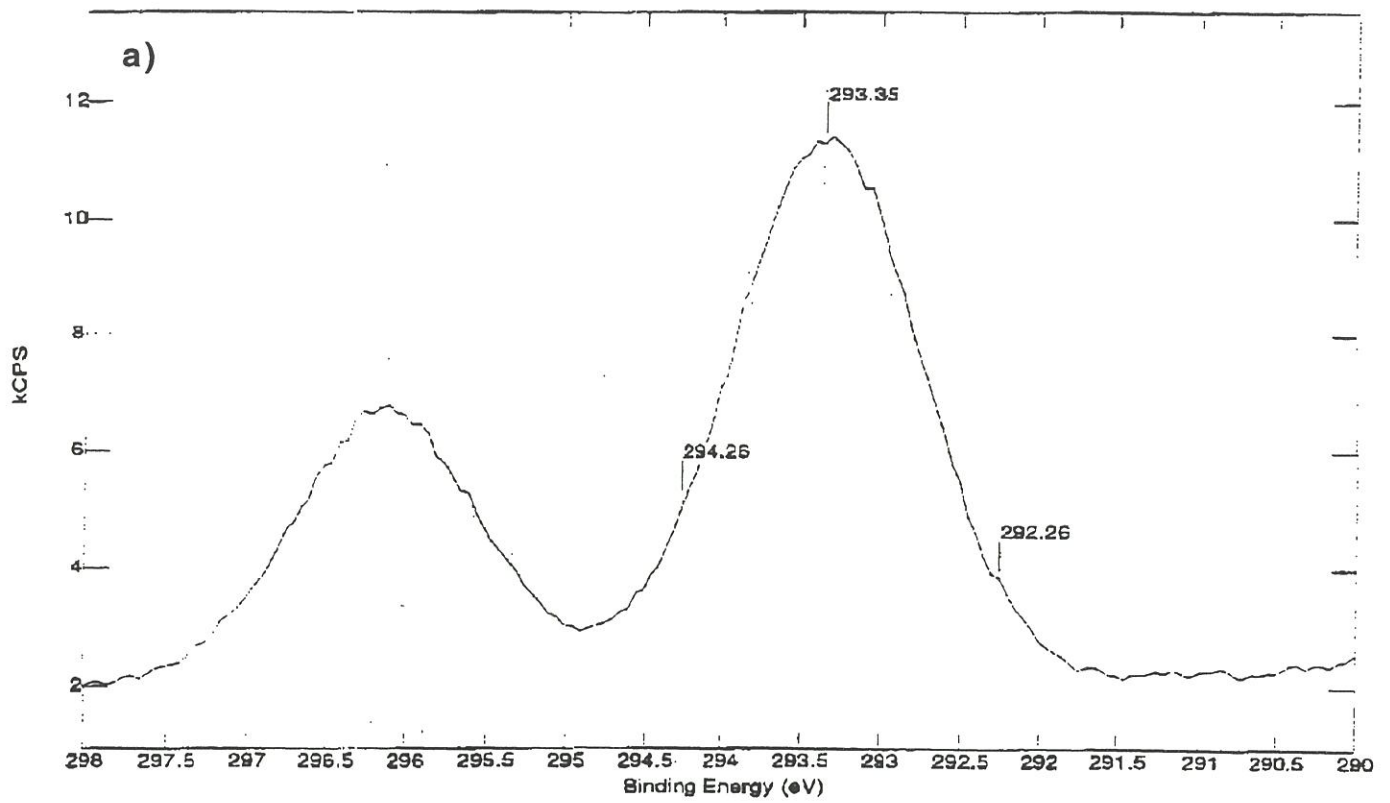


Fig.III.42 Spectres XPS K2p du composite MHTc après imprégnation  
 a) à partir d'une solution de KOH  
 b) à partir d'une solution de  $K_2CO_3$

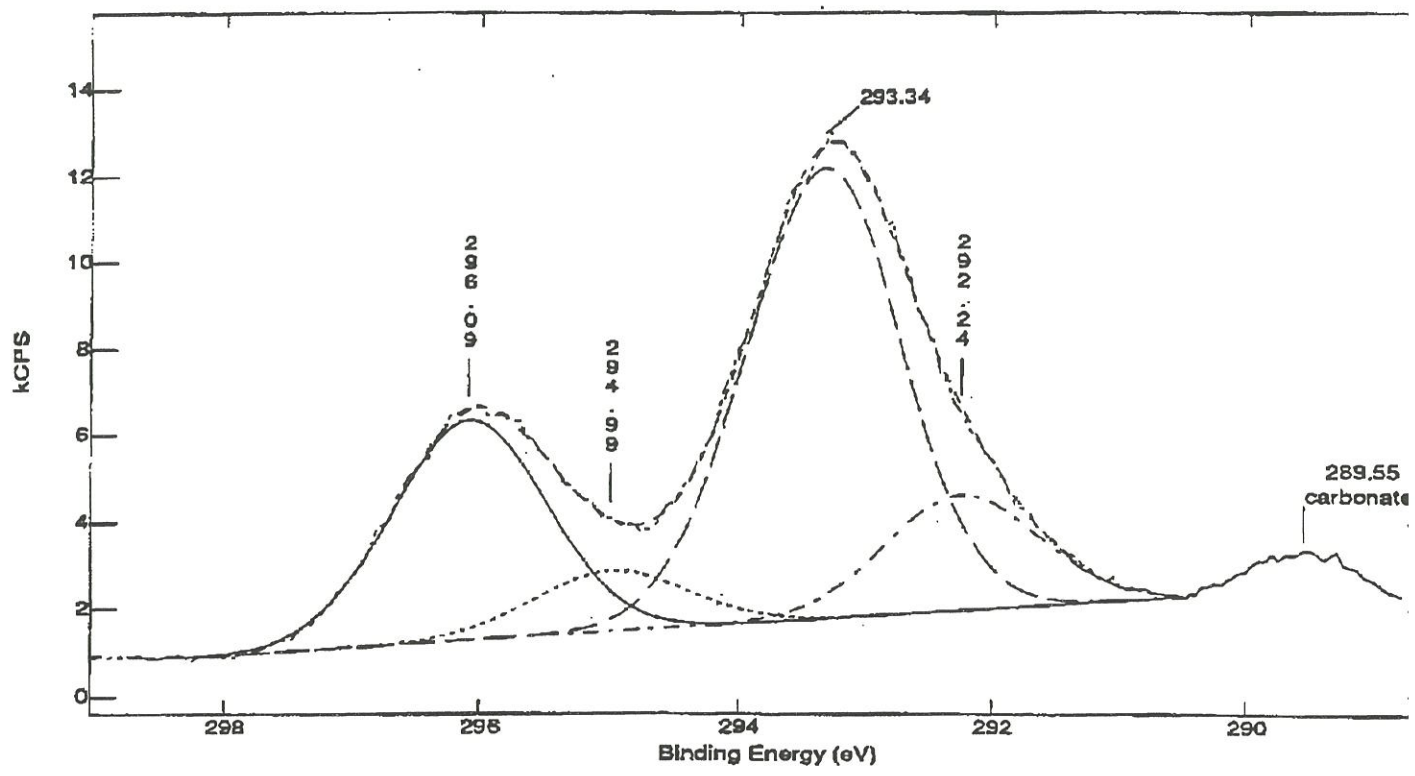


Fig.III.43 Spectre XPS K2p obtenu sur une poudre de  $K_2CO_3$



donne par ailleurs des positions de maxima similaires à celles rencontrées pour les matériaux imprégnés (i.e. maximum à 293.3 eV).

Considérant l'ensemble des résultats, il paraît raisonnable de penser que, suite à l'imprégnation, le **potassium s'associe au réseau carboné majoritairement sous forme de K-O-C** repérées à  $293.3 \pm 0.15$  eV sur le spectre XPS  $K2p_3$  comme dans le carbonate de potassium. Cependant, ces liaisons K-O-C ne feraient pas partie d'entités carbonatées puisque le pic C1s à 289.5 eV reste minime dans le cas des matériaux imprégnés (Fig.III.40b). Le repérage des liaisons K-O-C sur le spectre O1s est relativement délicat. Il semblerait cependant que la forte augmentation de la composante E à 531.7 eV dans le cas du composite à fort taux de potassium (i.e. 9.6 % at.) ne soit pas étrangère à la formation de ces liaisons. D'autre part, la présence à 292.3 eV d'une liaison potassium autre que K-O-C suggère qu'il existe des formes de K minoritaires en surface de composite imprégné; il s'agirait plutôt de liaisons type  $K_xO_y$  comme observé par Yokoyama [135] après oxydation sous  $O_2$  ou  $CO_2$  de carbone dopé par  $K_2CO_3$ , pour lequel on obtient un spectre  $K2p_3$  décalé d'1 eV vers les basses énergies de liaison. L'oxydation des matériaux imprégnés devrait nous éclairer sur ce point.

L'abondance des groupes COOR se situerait en bêta du réseau aromatique puisque l'on note une composante à 285.2 eV sur le spectre C1s du matériau imprégné par KOH (flèche Fig.III.40b) typique d'un réseau aromatique comportant 2 groupes COOR en position bêta (i.e.  $\Delta E = 0.5$  eV par groupe COOR). La présence des liaisons O=C dans ces groupes COOR justifierait également la croissance de la composante E du spectre O1s. Cette dernière inclurait de plus la présence d'atomes d'oxygène engagés dans des groupes hydroxyles (i.e.  $C_{arom}-OH$ ). L'augmentation de la composante D serait quant à elle associée à de nombreuses liaisons hydrogène formées entre les

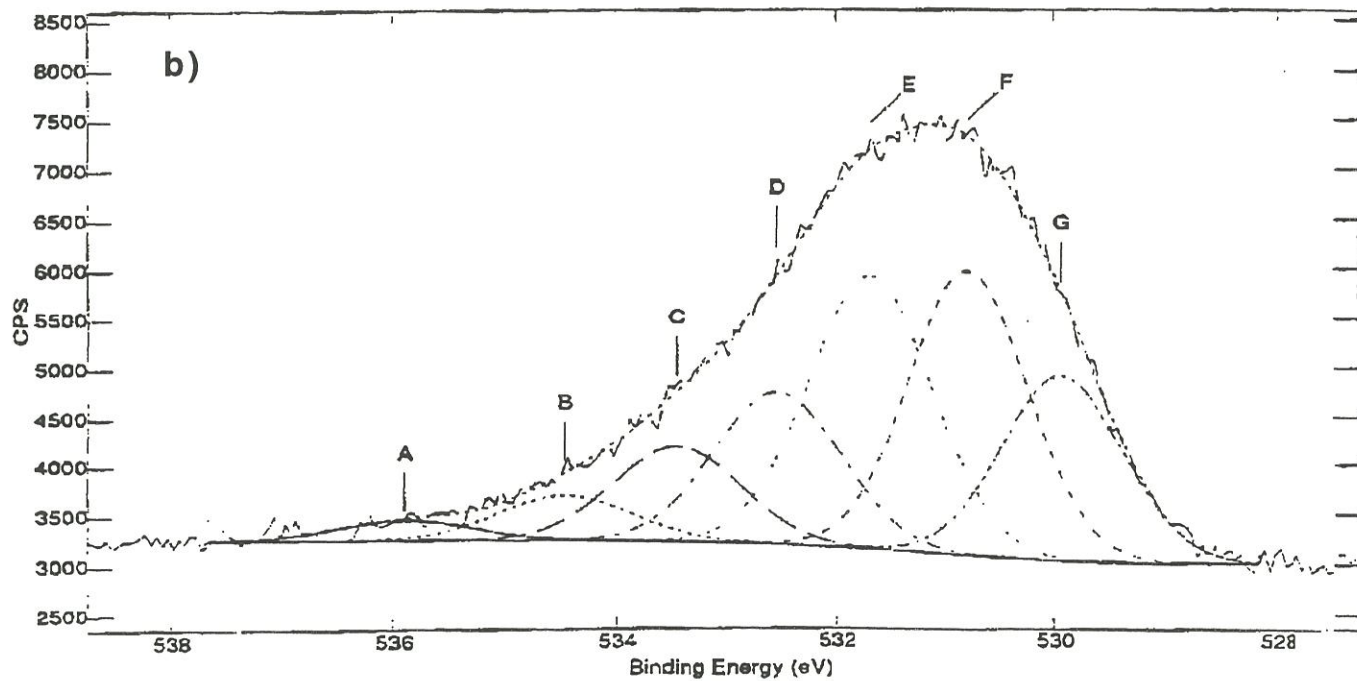
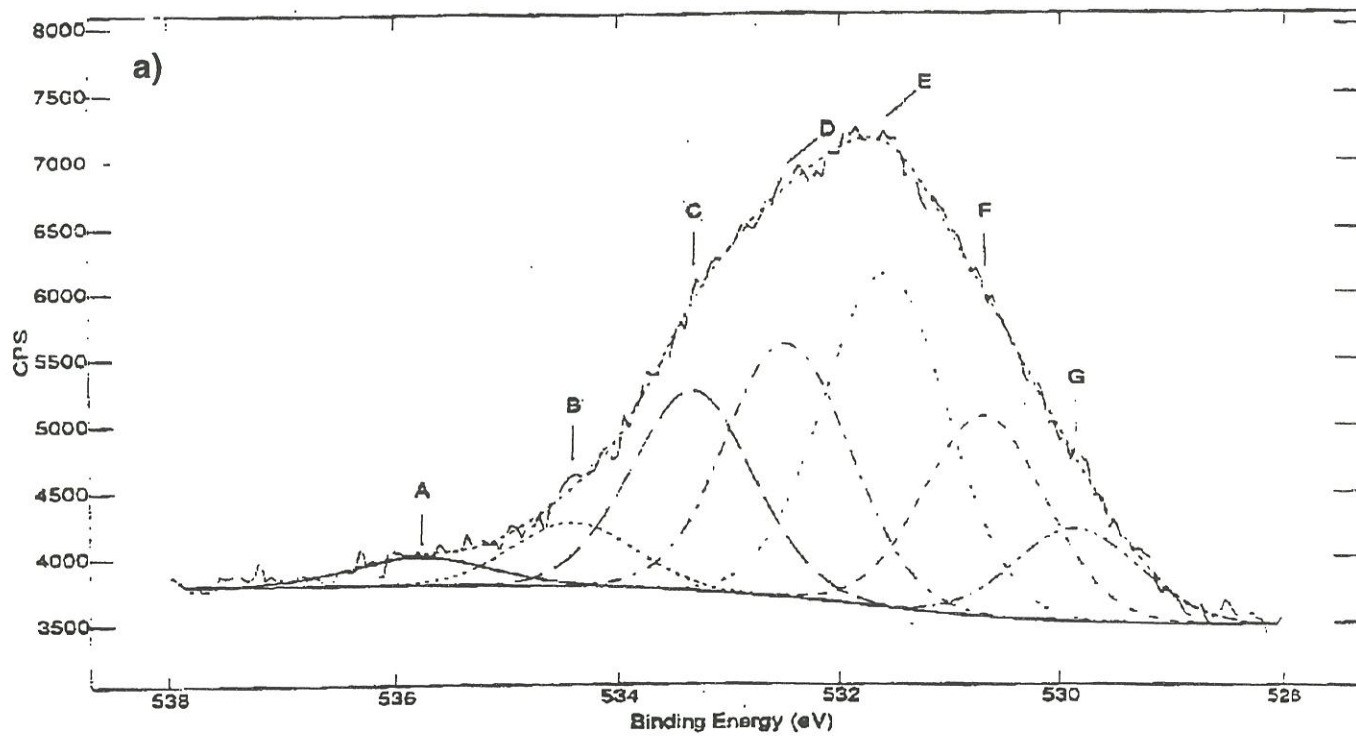


Fig.III.44 Spectre O1s du composite MHTc oxydé à 550°C sous air et présentant une vitesse  $V_f$  :

a) imprégnation par KOH

b) Imprégnation par  $K_2CO_3$

groupements hydroxyles et carboxyles (i.e.  $Csp^2-OH---O=Csp^2$ ) suite à l'imprégnation.

c) Composites C/C imprégnés par un catalyseur et oxydés sous air

Les composites C/C imprégnés de KOH et  $K_2CO_3$  ayant subi une oxydation à  $550^\circ C$  à l'air présentent un taux de potassium respectivement égal à 1 et 3 % at. (mesuré par XPS). Les impuretés en surface se limitent à des traces de calcium.

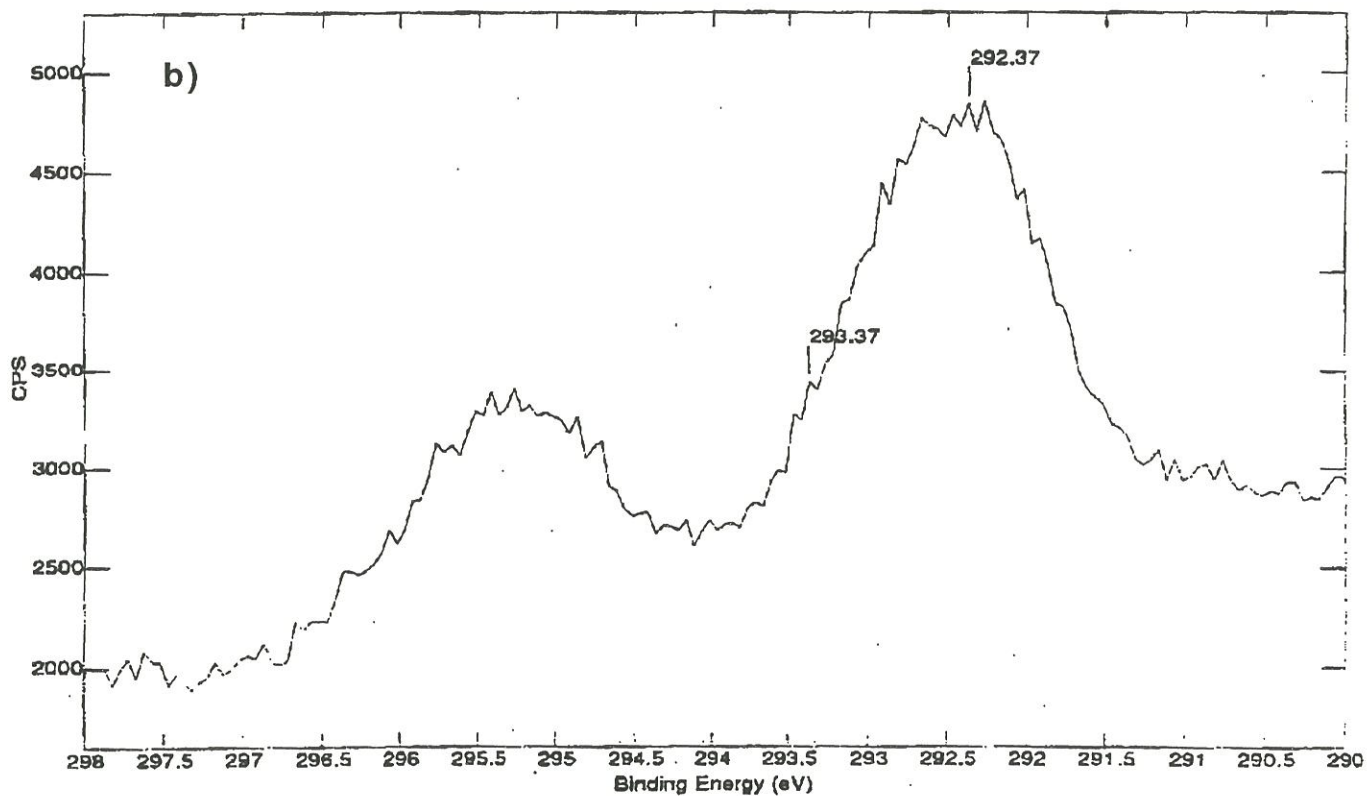
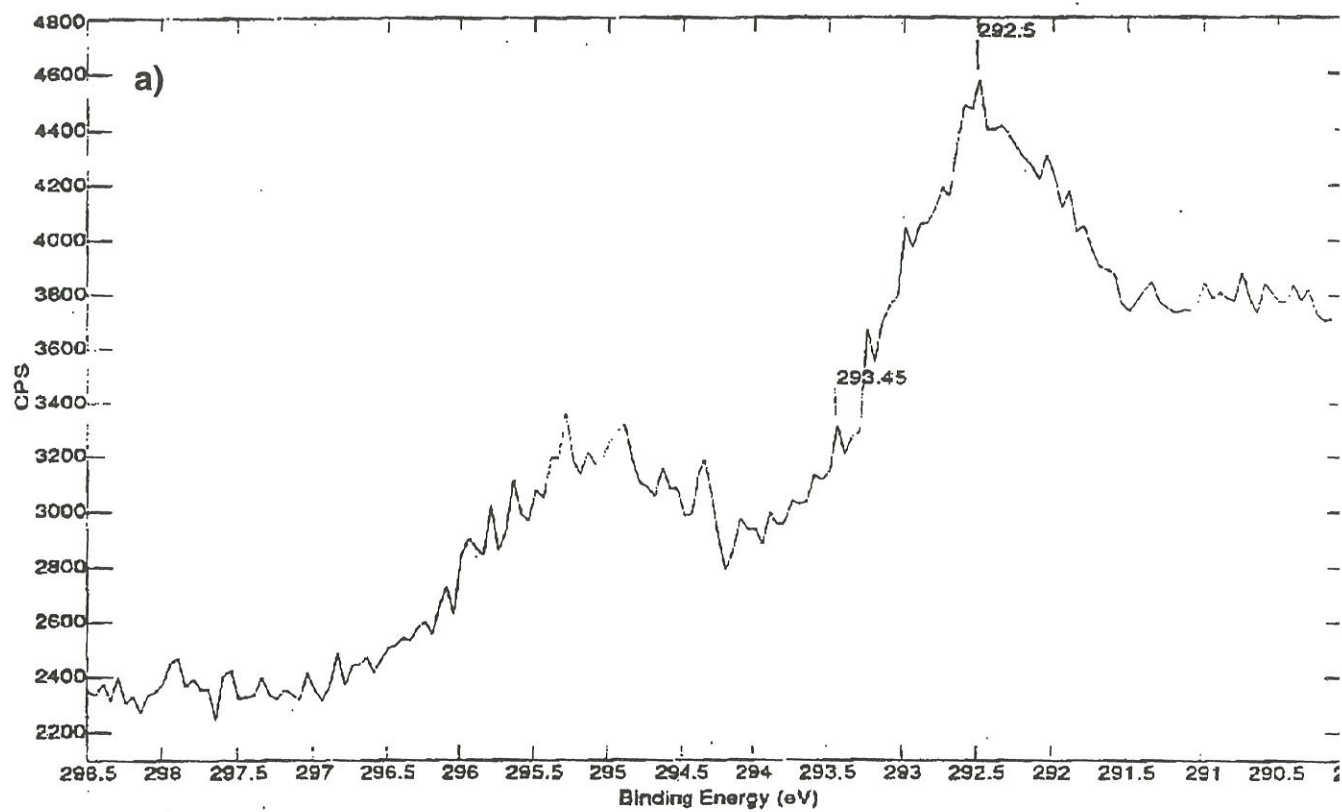
Les spectres XPS O1s des matériaux catalysés affichant une vitesse d'oxydation maximale (Fig.III.44a et III.44b) ont globalement la même allure avec:

- (i) une très forte composante E d'intensité supérieure dans tous les cas à celle de la composante D,
- (ii) une forte augmentation de la composante G à basse énergie  $E_b = 529.9 \pm 0.15$  eV ainsi que de la composante F à  $E_b = 530.7 \pm 0.15$  eV,
- (iii) une augmentation de la composante C avec présence non négligeable des composantes A et B liées à de l'eau adsorbée en surface de matériau.

Les spectres  $K2p_3$  présentent un maximum à  $292.3 \pm 0.15$  eV (Fig.III.45a et III.45b) très conséquent. La composante majoritaire lors de l'imprégnation à  $E_b = 293.3 \pm 0.15$  eV devient minoritaire.

Les fonctions COOR repérées sur le spectre C1s lors de l'imprégnation des composites disparaissent après oxydation des matériaux (Fig.III.48a).

Lorsque l'on prolonge l'oxydation des composites imprégnés et qu'ils atteignent une vitesse d'oxydation asymptotique  $V_f$ , on constate que:



FigIII.45 Spectres XPS K2p du composite MHTc (0,7 g/l) oxydé à 550 °C à l' air et à Vmax

- a) imprégnation par KOH
- b) Imprégnation par K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



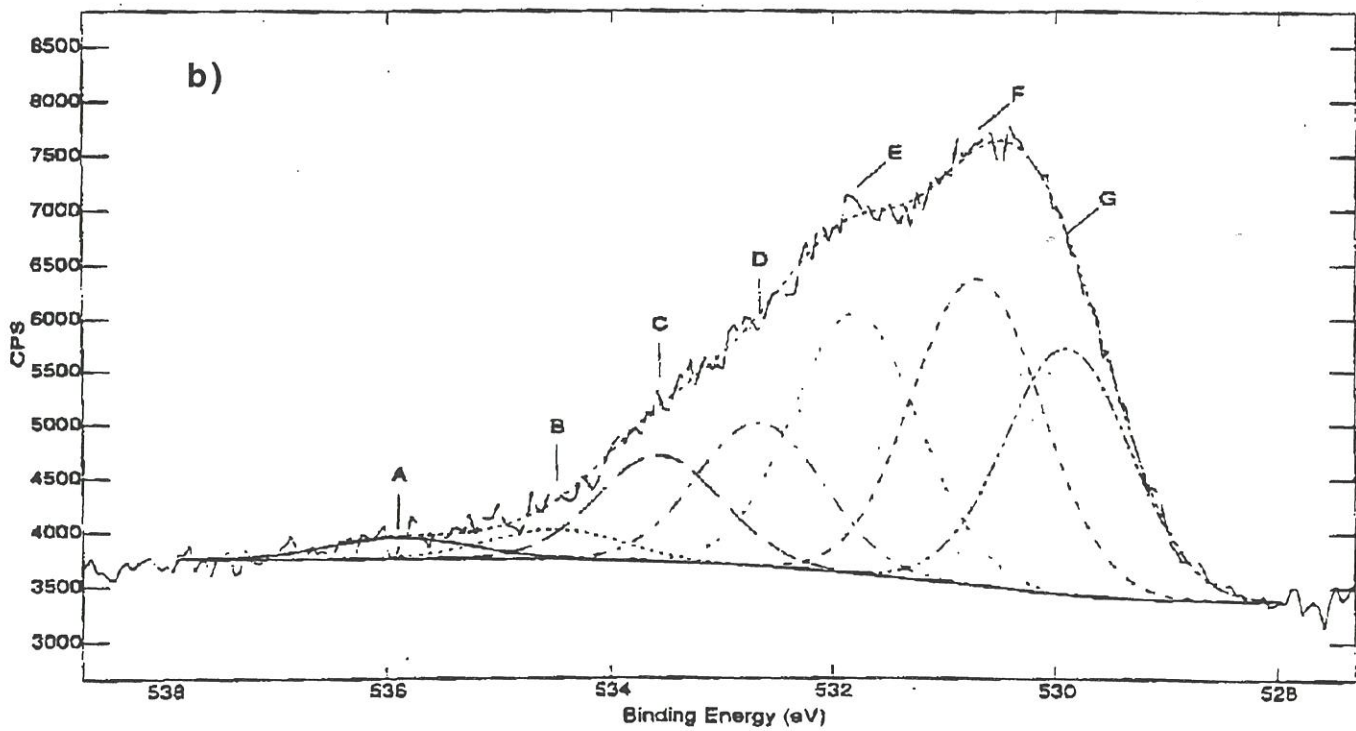
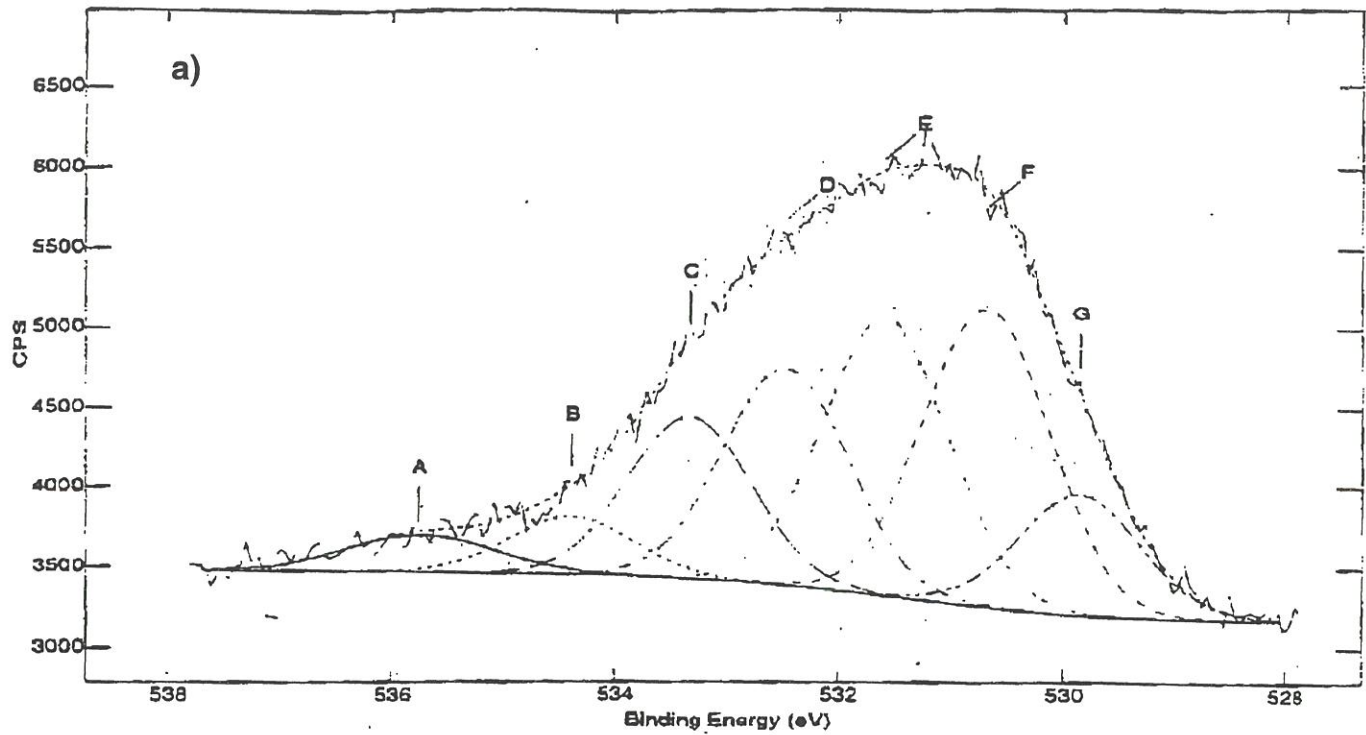


Fig.III.46 Spectres XPS O1s du composite MHTc oxydé à 550°C à l'air et saisi à Vf :

a) imprégnation de KOH

b) imprégnation de  $K_2CO_3$

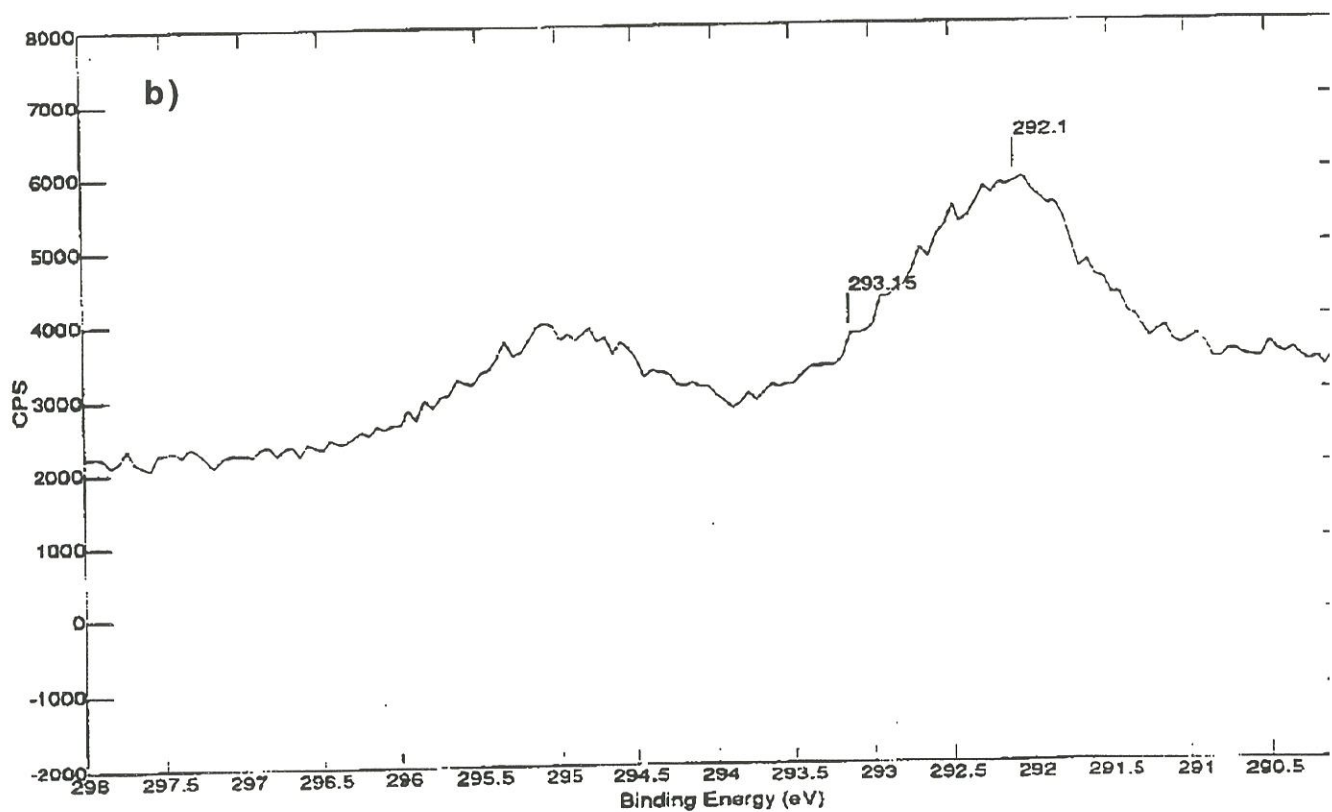
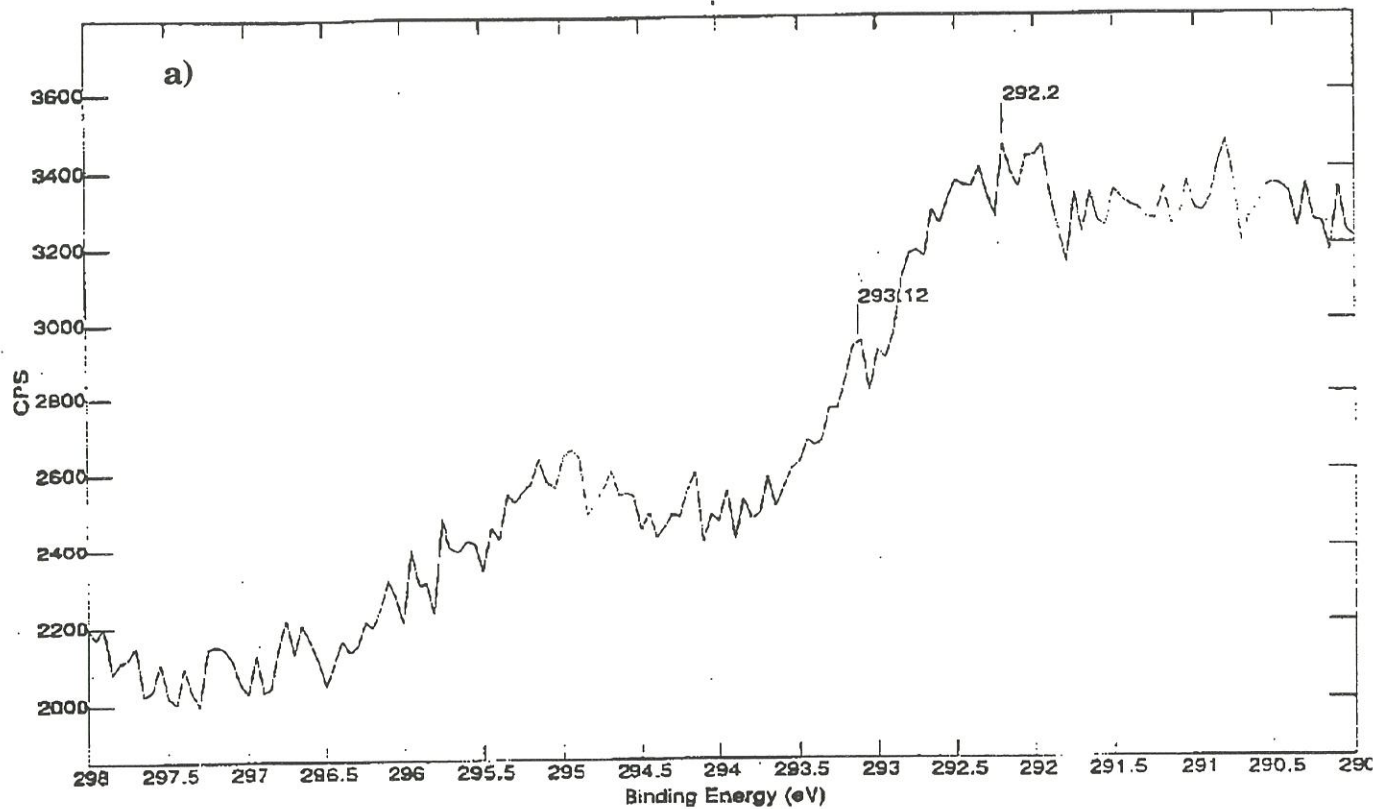


Fig.III.47 Spectre XPS K<sub>2p</sub> du matériau MHTc (0,7 g/l) oxydé à 550 °C à l'air et présentant une vitesse d'oxydation Vf :

- a) imprégnation KOH
- b) imprégnation K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

- (i) les spectres XPS O1s présentent un renforcement des composantes F et G (Fig.III.46a et III.46b), la composante E demeurant importante sans évoluer,
- (ii) les spectres K2p<sub>3</sub> conservent les mêmes maxima avec prédominance de la liaison à  $292.3 \pm 0.15$  eV (Fig.III.47a et III.47b), le taux de potassium se maintenant en surface d'échantillon (i.e. 1 et 3 % at. respectivement pour l'imprégnation par KOH et  $K_2CO_3$ ),
- (iii) les spectres C1s restent identiques (Fig.III.48b) avec toujours une forte proportion de liaisons de type C-O- et C=O.

Suite à ces observations, il apparaît que l'oxydation des matériaux imprégnés de potassium provoque des modifications en leur surface impliquant le potassium. Le pic K2p<sub>3</sub> majoritaire à  $292.3 \pm 0.15$  eV révèle la formation de **nombreuses espèces  $K_xO_y$**  décelées en faible quantité dans les matériaux imprégnés (§ 2). Les liaisons **K-O-C** repérées à  $293.3 \pm 0.15$  eV restent importantes en proportion et justifient la forte composante E sur le spectre XPS O1s (i.e. liaison K-O-C à  $E_b = 531.7$  eV vu au § 2). La croissance des composantes G et F de basses énergies sur le spectre O1s, non seulement en phase initiale d'oxydation (i.e.  $V_{max}$  d'oxydation) mais surtout en phase finale d'oxydation (i.e.  $V_f$ ), donne à penser que l'une des deux composantes est à relier aux espèces  $K_xO_y$  formées. Si l'on considère que les **entités  $K_xO_y$**  peuvent être **des agrégats** à faible énergie de liaison formées en surface de matériau, la liaison  $K_xO_y$  serait située à  $E_b = 529.9 \pm 0.15$  eV, soit la composante G. L'autre composante F à  $E_b = 530.7 \pm 0.15$  eV caractéristique de liaisons carbonyles C=O pourrait s'expliquer par le fait que les sites actifs de potassium K-O-C et surtout  $K_xO_y$  facilitent la fixation de l'oxygène sur le réseau carboné aromatique.

La disparition majoritaire de la composante G et dans une moindre mesure de la composante F (fig.III.49a) après recuit du matériau K(3 % at.)-C/C en  $V_{max}$  d'oxydation à 300°C pendant 2 h sous vide, a tendance à confirmer les

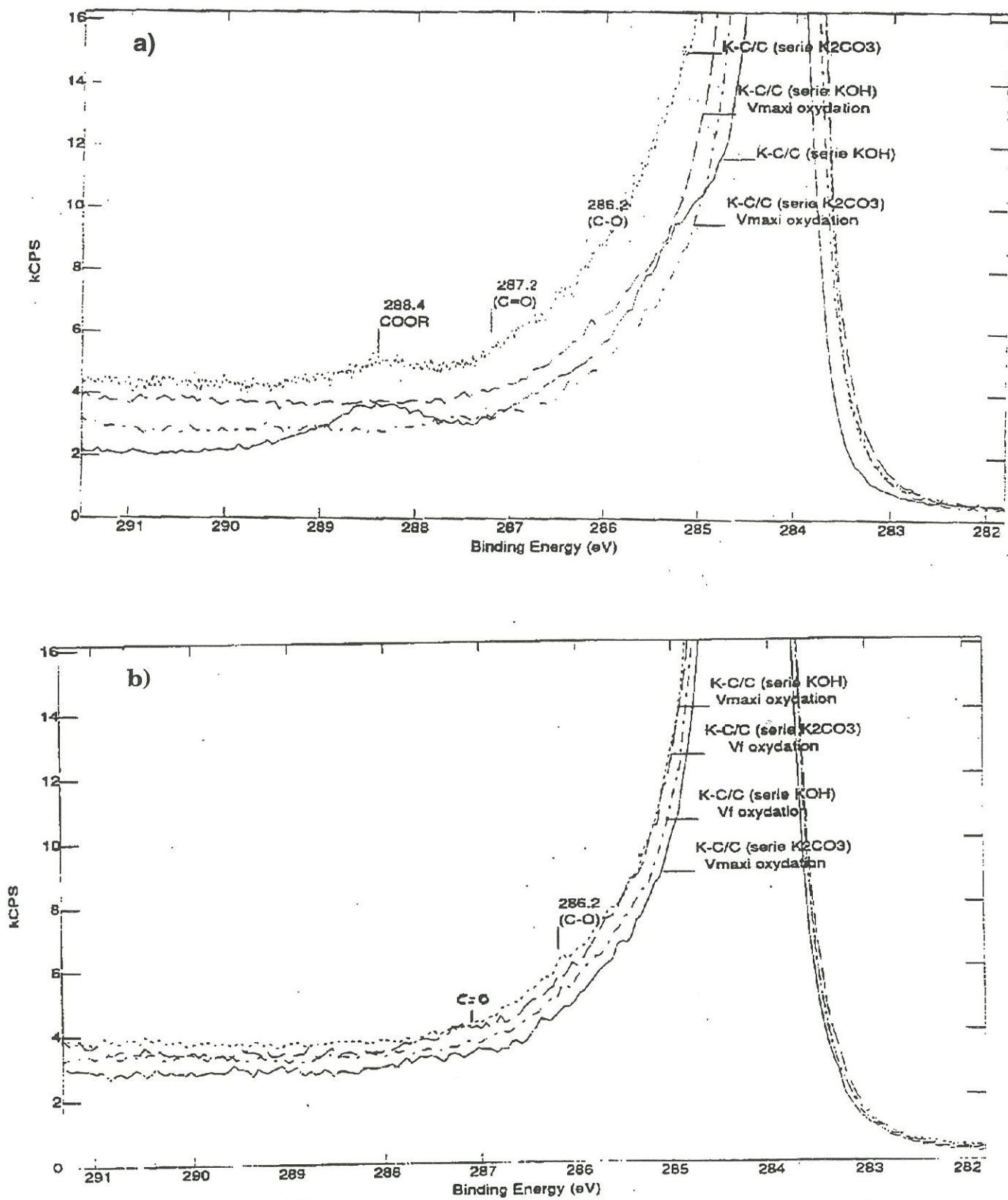


Fig.III.48 Spectres XPS C<sub>1s</sub> du matériau MHTc(0,7 g/l), imprégné KOH ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, oxydé à l'air et présentant une vitesse d'oxydation :

- a) V<sub>max</sub>
- b) V<sub>f</sub>



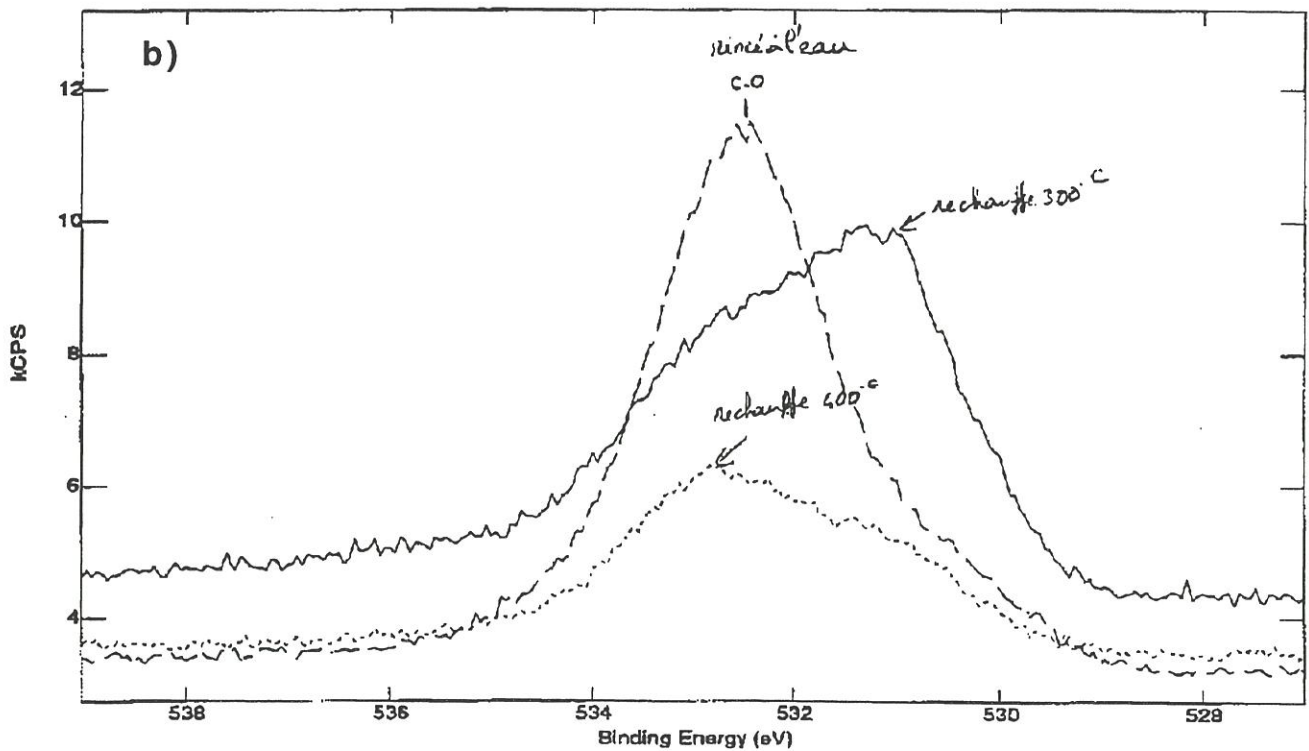
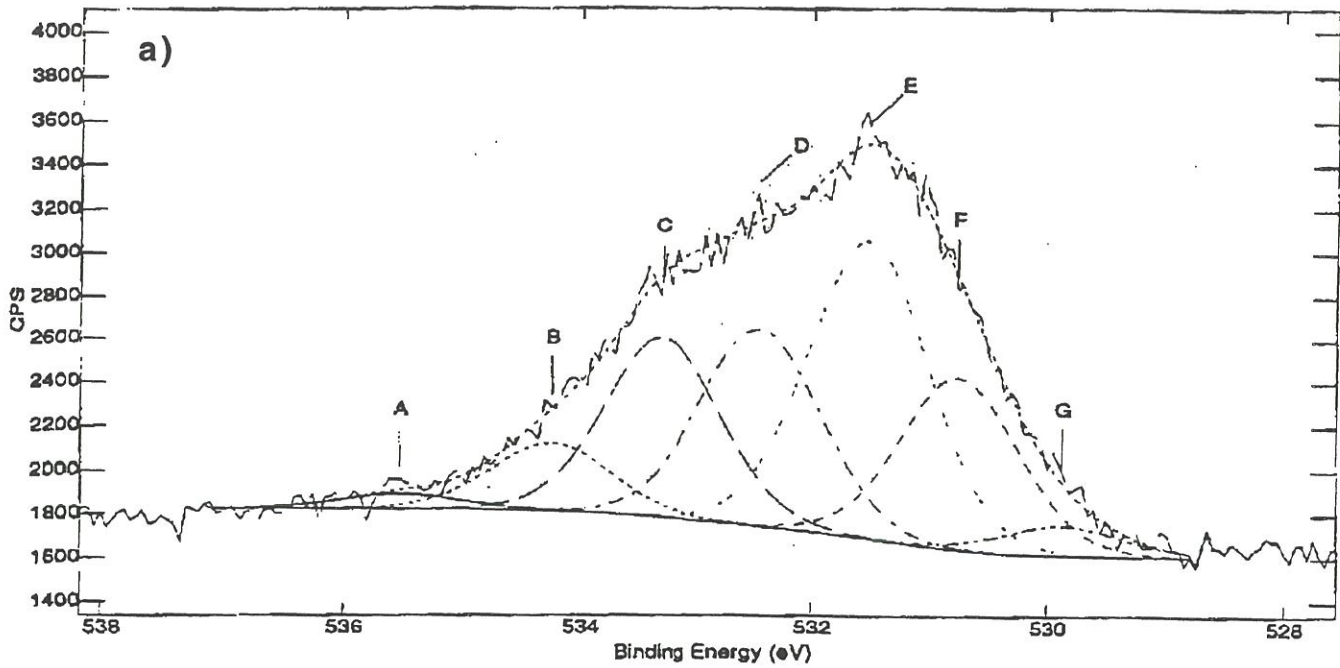


Fig.III.49 Spectres XPS O1s du matériau MHTc (4,4 g/l) (fort taux) imprégné de  $K_2CO_3$  et oxydé à l'air à  $550^\circ C$  et présentant une vitesse  $V_{max}$  auquel on fait subir :

- a) un recuit à  $300^\circ C$  sous vide  $P = 10^{-4}$  Pa ou
- b) un recuit à  $400^\circ C$  sous vide  $P = 10^{-4}$  Pa et un lavage à l'eau

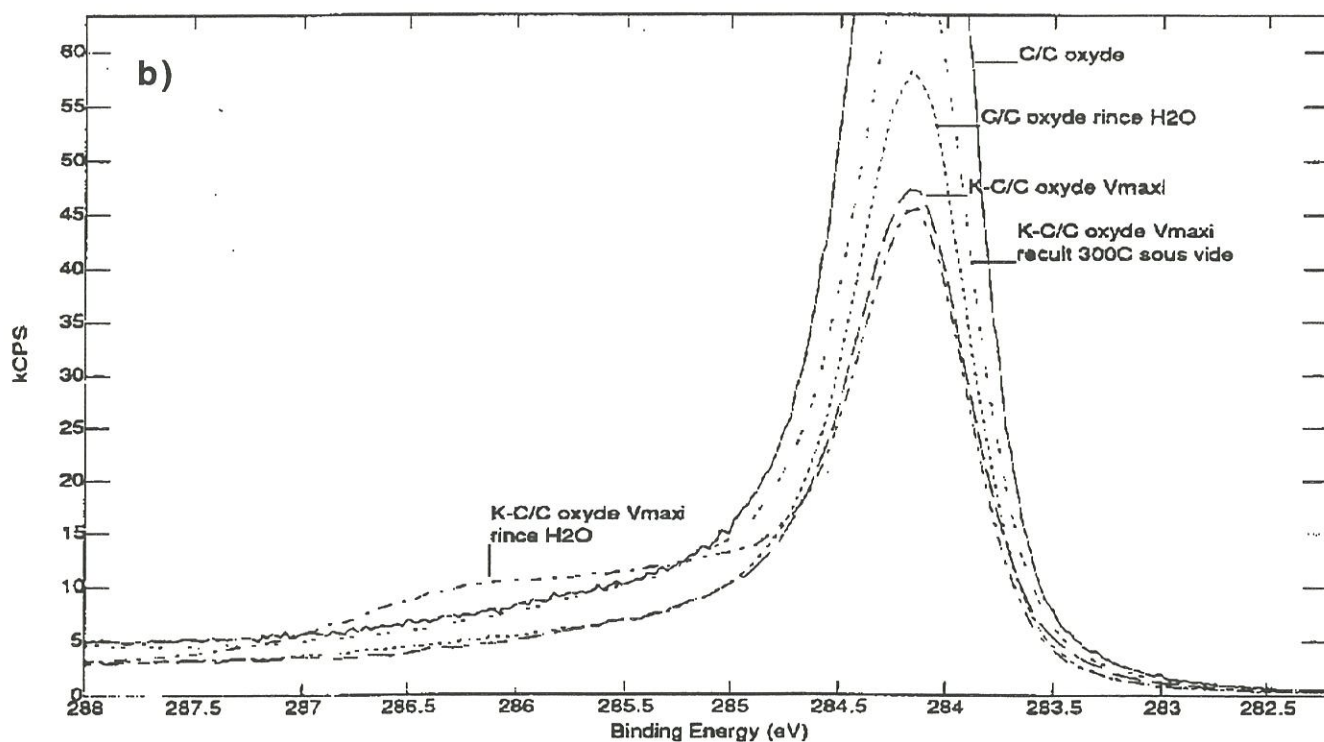
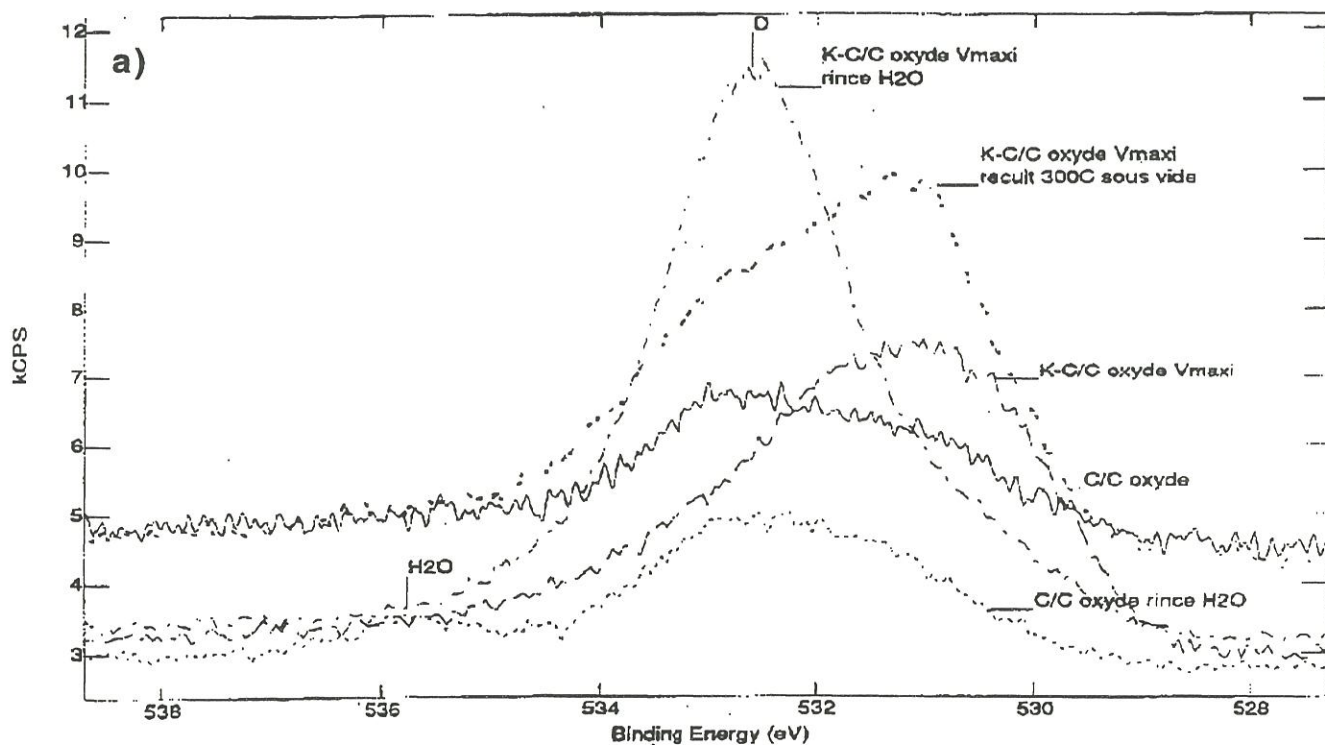


Fig.III.50 Spectres XPS O1s (a) et C1s (b) comparatifs entre le matériau MHT et MHTc (4,4 g/l) à fort taux de potassium après oxydation sous air à 550 °C et différents traitements (lavage à l'eau, recuit sous vide à 300°C)

attributions en énergie précédentes: (i) les entités  $K_xO_y$  faiblement liées sont éliminées en priorité tandis que (ii) les liaisons carbonyles plus stables restent encore présentes. Les liaisons K-O-C à plus forte énergie de liaison résistent à ce recuit donnant une composante E maximale. Par contre un recuit supplémentaire à  $400^\circ C$  pendant 2 h sous vide du même matériau (Fig.III.49b) a pour effet de réduire encore les liaisons F et d'affecter cette fois les liaisons K-O-C (i.e. composante E en régression). Un rinçage à l'eau du matériau K(3 % at.)-C/C en  $V_{max}$  d'oxydation élimine quasiment tout le potassium de la surface (i.e. teneur en K = 0.2 % at.) mais crée une quantité importante de fonctions C-O- en surface (Fig.III.49b et III.50a) (contrairement au composite C/C oxydé rincé à l'eau dans les mêmes conditions).

La composante C du spectre O1s révélée après chaque oxydation et dont la proportion ne bouge pas avec la durée d'oxydation pourrait être attribuée à des atomes d'oxygène en surface d'échantillon, habituellement localisés à  $533.6 \pm 0.15$  eV.

Les figures III.51 et III.52 donnent les spectres XPS O1s et K2p des composites C/C originellement imprégnés à faible taux de  $K_2CO_3$  ayant subi une oxydation à  $550^\circ C$  jusqu'à ce que la vitesse d'oxydation atteigne la valeur  $V_{max}$  ou  $V_f$ . Les spectres présentent la même allure que ceux de tous les autres matériaux oxydés. L'augmentation des composantes E, F et G est observée une fois de plus avec cependant prédominance de la composante F. Il semblerait qu'une dispersion plus importante du potassium en surface de matériau laisse voir, en proportion, plus de liaisons carbonyles C=O captées par le réseau carboné.

La figure III.53 présente les spectres XPS O1s des mêmes matériaux imprégnés à faible taux de K mais ayant été catalysés en présence d'eau. Leur allure est globalement identique à celle des spectres O1s des

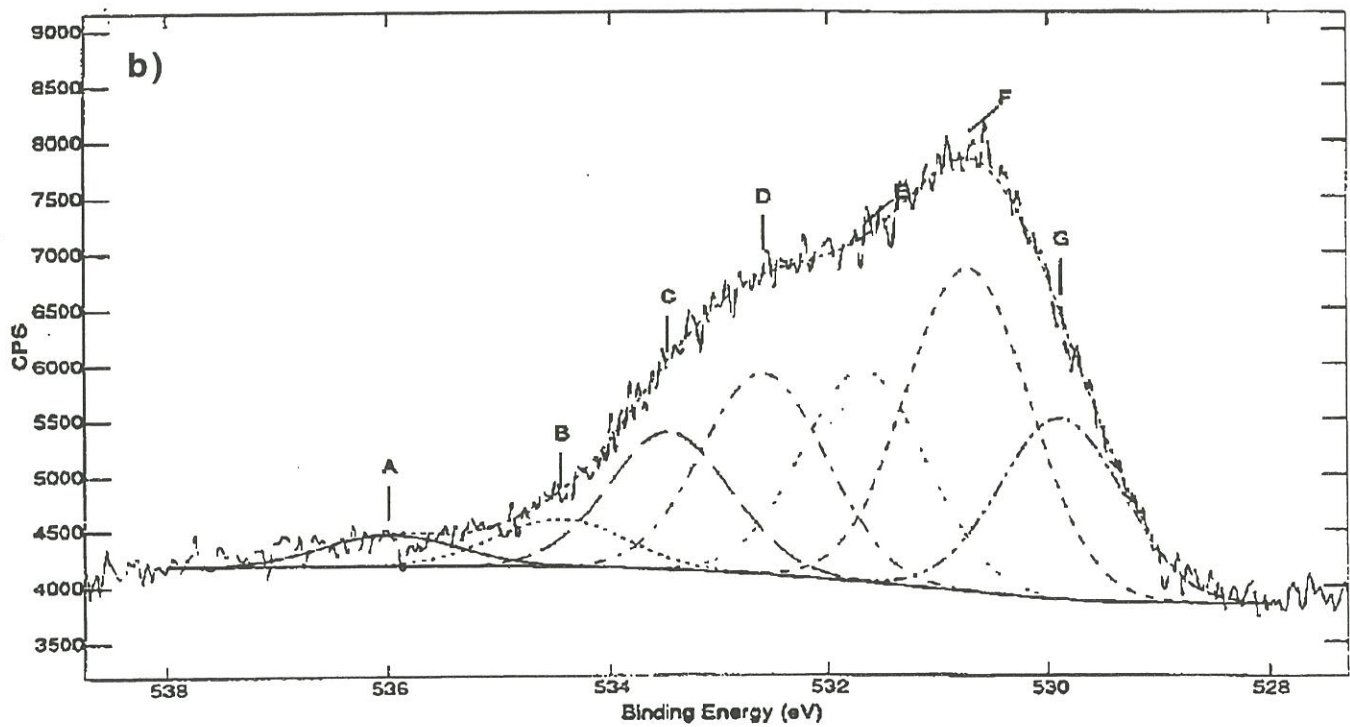
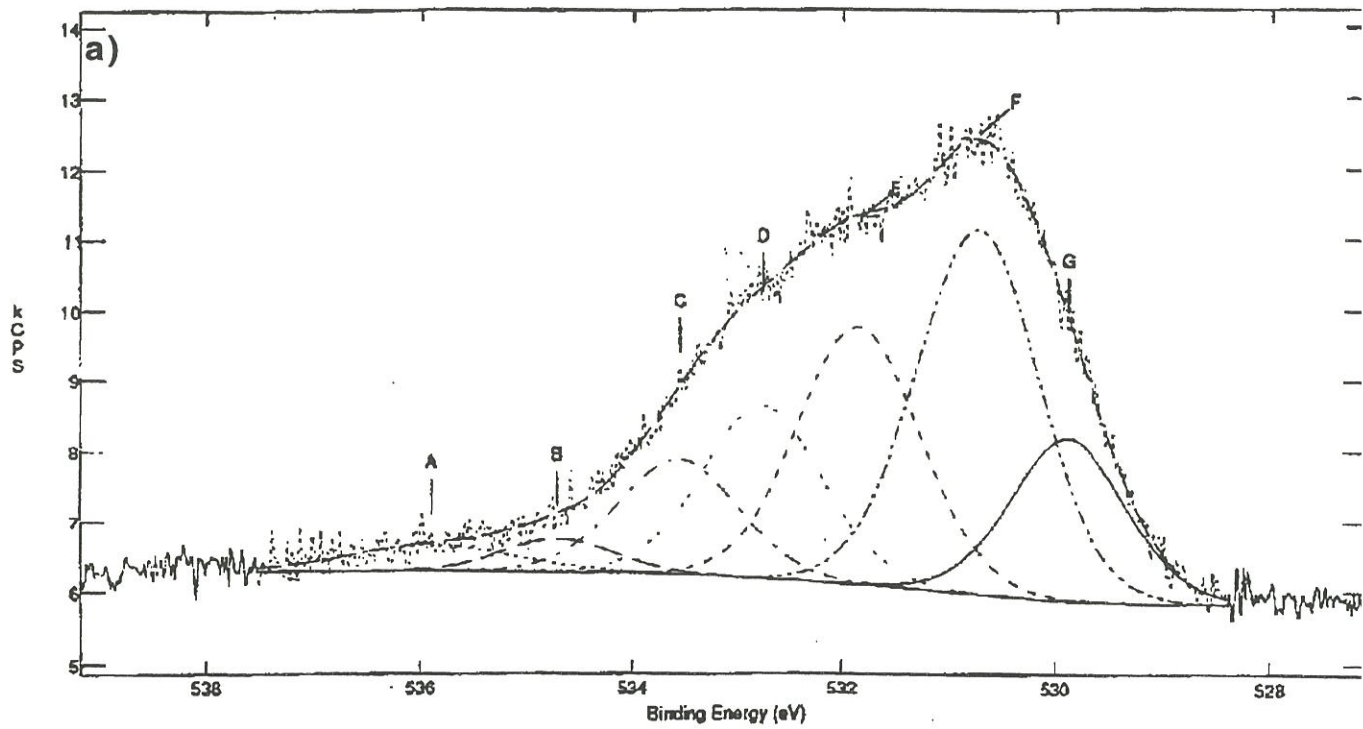


Fig.III.51 Spectres XPS O<sub>1s</sub> du matériau MHTc(20 ppm) oxydé à 550°C sous air et présentant une vitesse d'oxydation

a) V<sub>max</sub>

b) V<sub>f</sub>



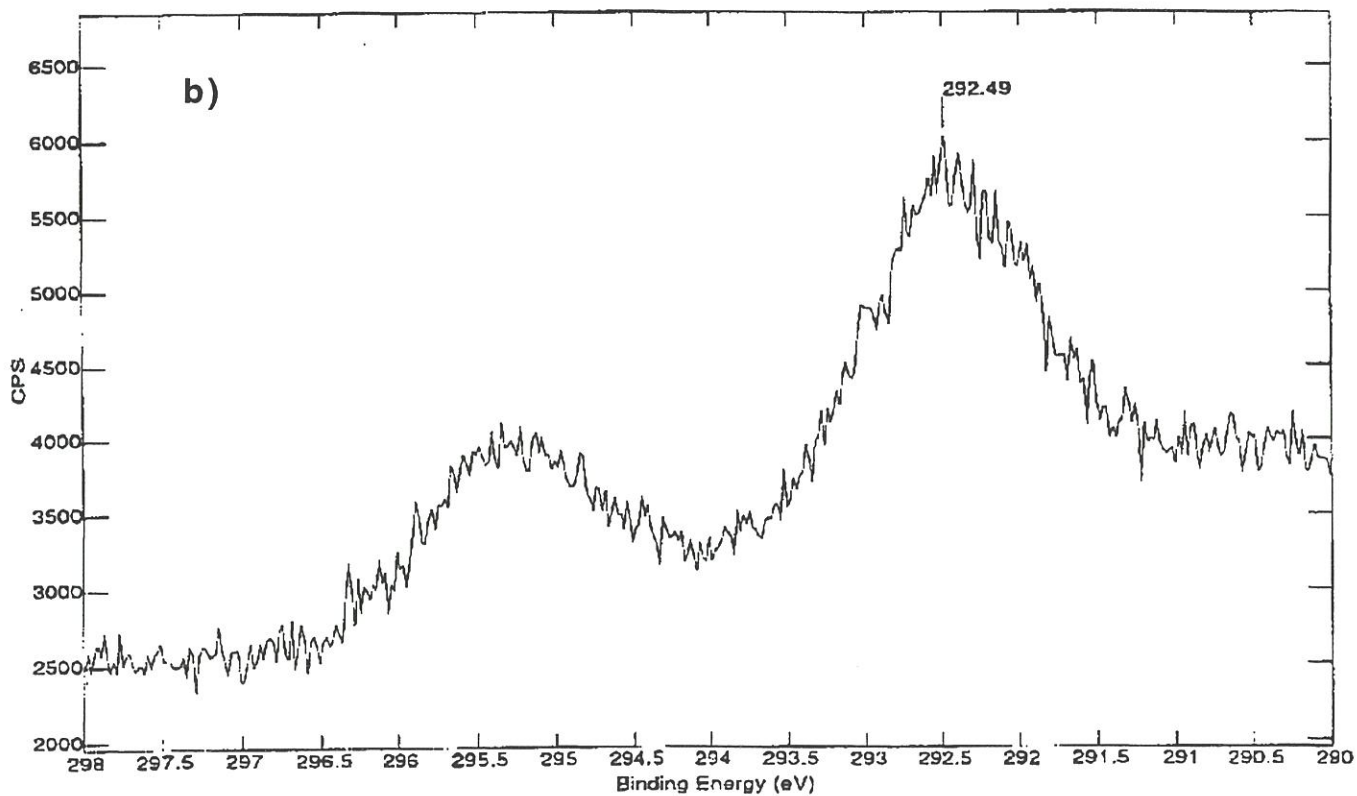
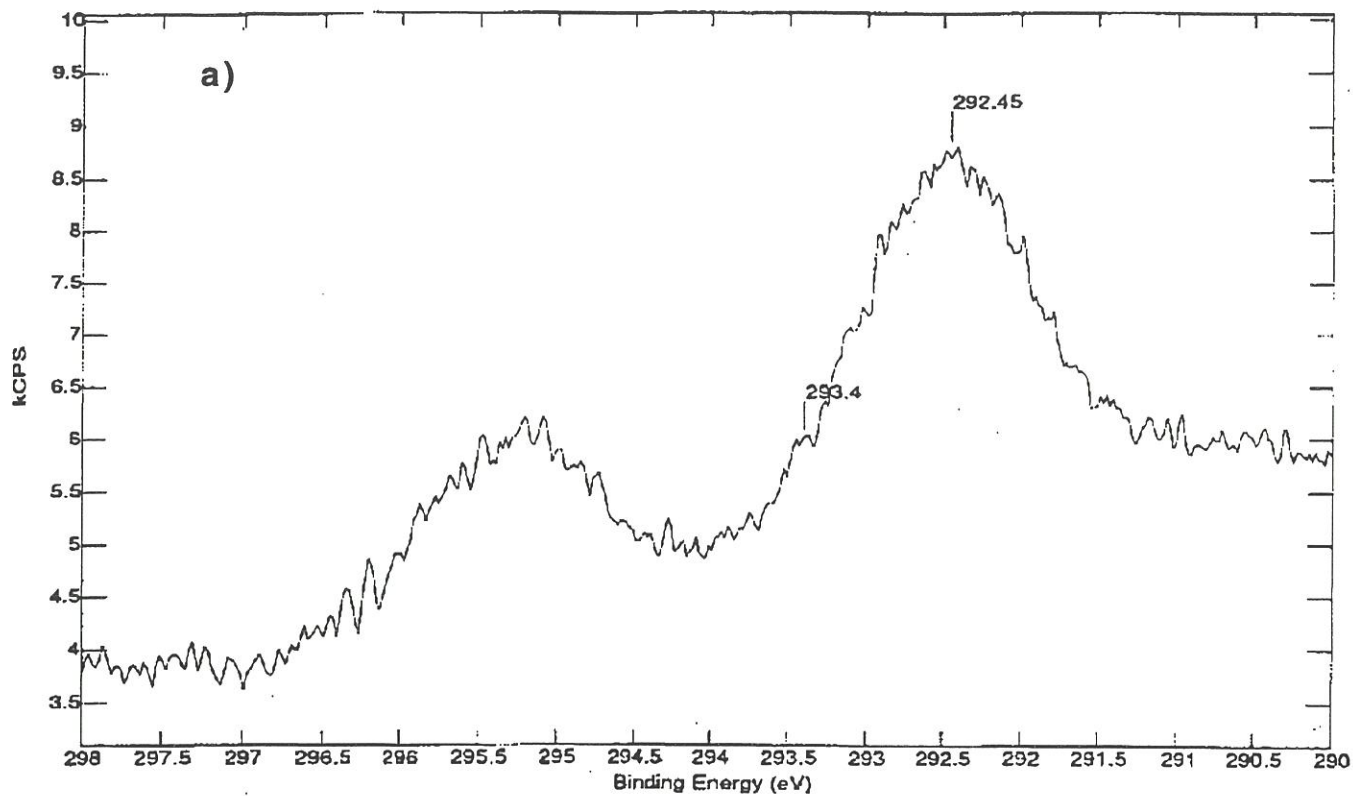


Fig.III.52 Spectres XPS K<sub>2p</sub> du composite MHTc(0,7 ppm) oxydé à 550 °C sous air et présentant une vitesse d'oxydation :

a) Vmax

b) Vf

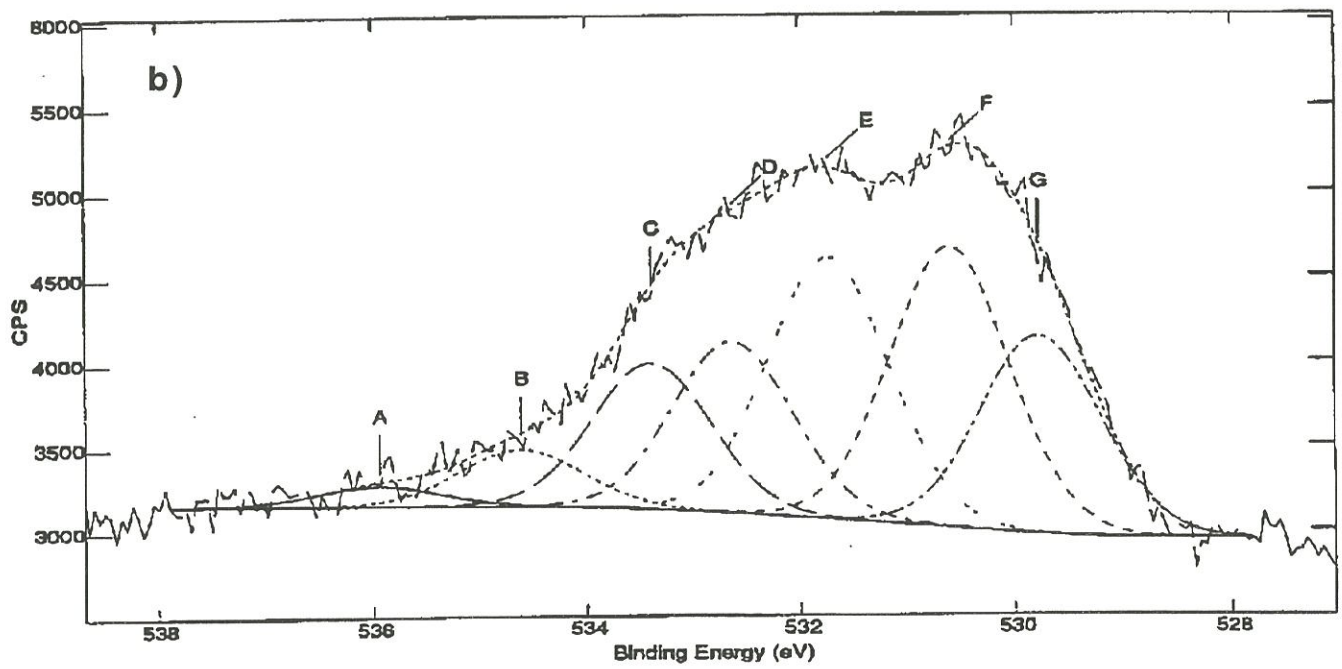
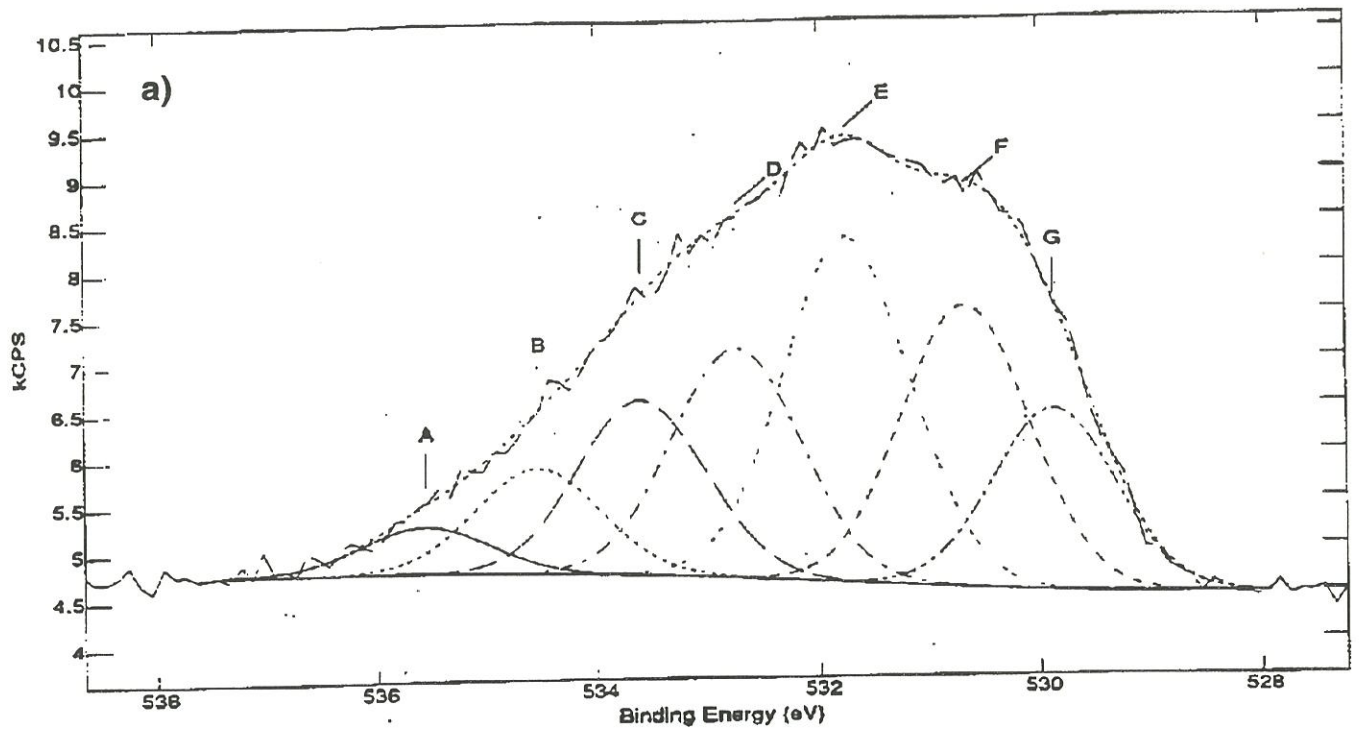


Fig.III.53 Spectres XPS O<sub>1s</sub> du matériau MHTc(20 ppm) oxydé sous air humide (P<sub>H2O</sub> = 5 kPa) à 550 °C :  
 a) vitesse V<sub>max</sub>  
 b) vitesse V<sub>f</sub>

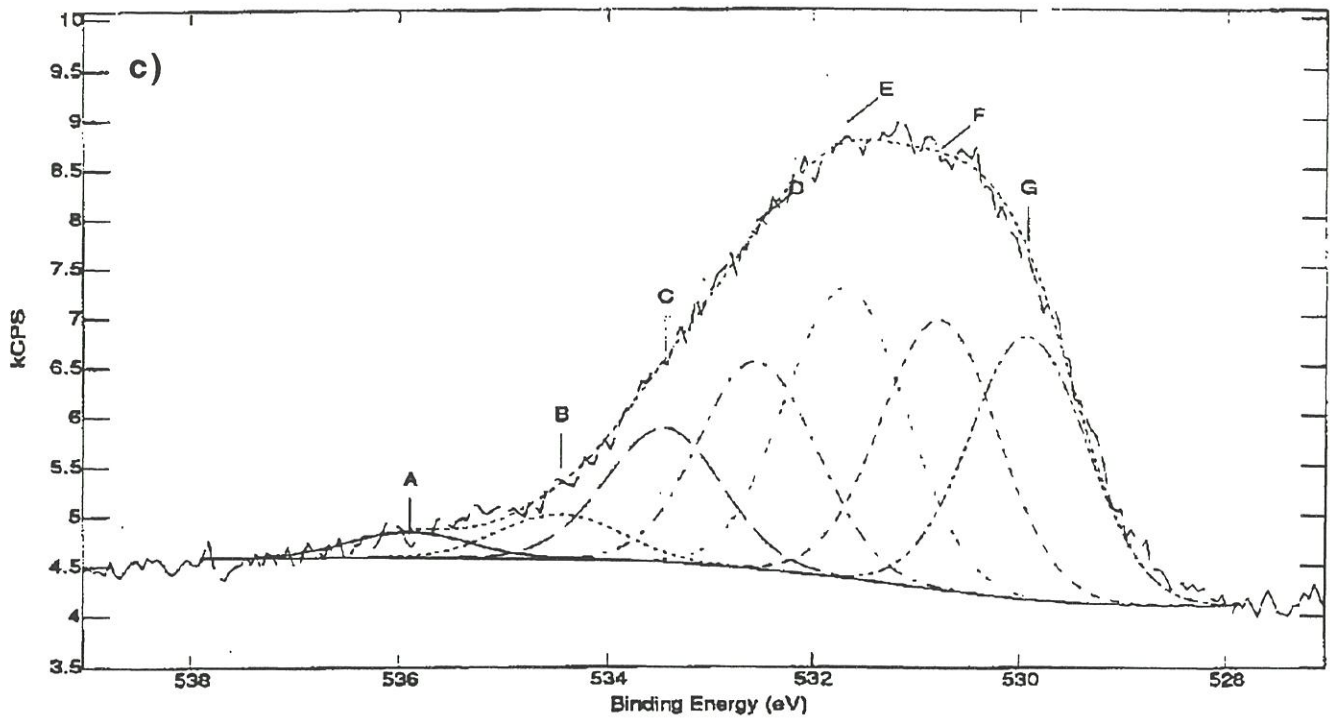


Fig.III.53c Spectre XPS O1s du composite MHTc(20 ppm) oxydé à 550 °C et présentant une vitesse d'oxydation maximale lors de l'injection de vapeur d'eau (après avoir atteint le régime stationnaire sous air sec)

TablIII.5.XPS

|                             | P55(ex-brai) |            |            |            | PFHT(ex PAN) |            |            |            | Pyrocarbone |               |             |            |
|-----------------------------|--------------|------------|------------|------------|--------------|------------|------------|------------|-------------|---------------|-------------|------------|
|                             | Eléments     | Pt1(% at.) | Pt2(% at.) | Pt3(% at.) | Eléments     | Pt1(% at.) | Pt2(% at.) | Pt3(% at.) | Eléments    | Pt1(% at.)    | Pt2(% at.)  | Pt3(% at.) |
| Référence                   | C            | 75,14      | 79,3       | 80,97      | C            | 98,69      | 98,66      | 98,69      | C           | 96,523        | 97,43       | 97,6       |
|                             | O            | 16,88      | 16,37      | 15,38      | O            | 0,65       | 0,63       | 0,81       | O           | 3,03          | 2,14        | 2,72       |
|                             | N            | 2,016      | 2,83       | 2,42       | F            | 0,66       | 0,71       | 0,51       | F           | 0,448         | 0,433       | 0,27       |
|                             | Si           | 1,25       | 1,01       | 0,73       |              |            |            |            |             |               |             |            |
|                             | S            | 0,27       | 0,32       | 0,35       |              |            |            |            |             |               |             |            |
|                             | Cl           | 0,19       | 0,08       | -          |              |            |            |            |             |               |             |            |
|                             | Na           | 0,3        | 0,11       | 0,15       |              |            |            |            |             |               |             |            |
|                             | Cr           | 3,95       | -          | -          |              |            |            |            |             |               |             |            |
|                             | O/C          | 0,225      | 0,206      | 0,19       | O/C          | 0,0066     | 0,0064     | 0,0081     | O/C         | 0,031         | 0,022       | 0,028      |
| Imprégnation<br>Co= 1,4 g/l | Eléments     | Pt1(% at.) | Pt2(% at.) | Pt3(% at.) | Eléments     | Pt1(% at.) | Pt2(% at.) | Pt3(% at.) | Eléments    | Surf. bordure | Surf. basal |            |
|                             | C            | 81,6       | 81,28      | 80,76      | C            | 86,23      | 84,87      | 92,56      | C           | 65,54         | 80          |            |
|                             | O            | 15         | 16,15      | 15,75      | O            | 9,71       | 9,66       | 6          | O           | 21,39         | 13,7        |            |
|                             | K            | 1,05       | 0,53       | 1,16       | K            | 2,71       | 4,04       | 1,44       | K           | 6,26          | 0,15        |            |
|                             | N            | 2,13       | 2,04       | 2,33       | N            | 1,34       | 1,43       | -          | Na          | 0,4           | 0,385       |            |
|                             | Ca           | 0,3        | -          | -          | Ca           | traces     | -          | -          | N           | 3,18          | 4,77        |            |
|                             |              |            |            |            |              |            |            |            | Si          | 0,77          | 0,587       |            |
|                             |              |            |            |            |              |            |            |            | S           | 0,39          | 0,287       |            |
|                             |              |            |            |            |              |            |            |            | Cl          | 0,52          | 0,135       |            |
|                             |              |            |            |            |              |            |            |            | B           | 0,94          | -           |            |
|                             | O/C          | 0,193      | 0,197      | 0,195      | O/C          | 0,113      | 0,114      | 0,065      | O/C         | 0,336         | 0,0171      |            |
|                             | K/O          | 0,067      | 0,033      | 0,074      | K/O          | 0,279      | 0,418      | 0,24       | K/O         | 0,285         | 0,011       |            |
|                             | K/C          | 0,013      | 0,006      | 0,014      | K/C          | 0,031      | 0,048      | 0,016      | K/C         | 0,096         | 0,0019      |            |

pic C1s à 286.0 eV

pas de pic C1s à 286 eV  
ni à 288,4 eV

pic C1s à 288,3±0,1 eV  
voire à 289,5 (en bordure)

Tableau III.5 Analyses semi-quantitative de la surface de fibres et de pyrocarbone avant et après une imprégnation avec une solution de carbonate de potassium (CarbK = 0,14 g/l)



matériaux oxydés avec cependant des composantes A et B d'eau adsorbée en surface d'échantillon plus importantes (Fig.III.53a). La proportion des composantes E, F et G rappelle celle des matériaux imprégnés à fort taux de potassium, F et G augmentant toujours en phase finale d'oxydation.

d) Analyses semi-quantitatives de la surface chimique des constituants du composite avant et après imprégnation

Les études cinétiques en présence de catalyseur ont souligné, d'une part, que l'évolution de la vitesse d'oxydation du composite était proche de celle de la fibre et que, d'autre part, la nature de la fibre carbonée (ex-PAN ou ex-brai) avait une influence sur l'évolution de la vitesse d'oxydation. Des analyses semi-quantitatives en XPS ont été réalisées à la surface de ces matériaux pour tenter de voir si l'origine de ces comportements différents était due à des surfaces chimiques ou à des interactions entre le carbone et le potassium différentes. Ainsi, des analyses ont été réalisées sur le pyrocarbone, la fibre ex-PAN (traitée thermiquement) et la fibre P55 (ex-brai) avant et après imprégnation avec une solution de carbonate de potassium de titre égale à 1,4 g/l. Les résultats de ces analyses sont rassemblés au tableau III.5.

On constate sur les matériaux de référence que :

- la fibre ex-PAN présente la surface carbonée la plus pure ( $[C] = 99,7\%$ ) ainsi que le taux d'oxygène le plus faible ( $[O] = 0,6\%$ ),

- la fibre P55 possède une surface relativement riche en oxygène.

On obtient alors le classement suivant à l'état initial :

$$\left(\frac{O}{C}\right)_{\text{ex-PAN}} < \left(\frac{O}{C}\right)_{\text{Pyc}} < \left(\frac{O}{C}\right)_{\text{P55}}$$

On observe sur les matériaux imprégnés que :

- le pyrocarbone accroche plus de potassium au niveau des surfaces de bordure ([K] = 6,26 % contre 0,15 sur les surfaces basales),
- la surface de la fibre ex-PAN par rapport à la fibre ex-brai après des imprégnations similaires, présente en moyenne (sur trois mesures) seulement deux fois moins d'oxygène mais trois fois plus de potassium.

Suite aux analyses sur les matériaux de référence, on peut penser que la quantité plus importante de potassium déposée sur la fibre ex-PAN n'est pas à relier aux fonctions chimiques présentes initialement en surface de fibre mais plutôt à une différence de microtexture.

Les analyses XPS ont été réalisées principalement dans le but de caractériser l'évolution de la surface chimique des matériaux carbonés en présence de carbonate de potassium au cours de l'oxydation afin de mieux comprendre l'action du catalyseur. Les surfaces des matériaux analysés correspondent à des surface ayant rencontrées un environnement oxydant donné puis ayant subi un refroidissement et une chimisorption des espèces gazeuses contenues dans l'air (oxygène, vapeur d'eau,...) à température ambiante. Comme les mesures ne sont pas réalisées in situ, lors de l'oxydation, elles ont été utilisées pour conforter les interprétations basées sur les résultats cinétiques et la littérature ainsi que pour caractériser semi-quantitativement les surfaces chimiques des différents matériaux. Elles ont permis de montrer que :

- la surface chimique des matériaux de référence à l'état initial ou oxydé est déjà relativement complexe,

- les dépôts à base d'hydroxyde ou de carbonate de potassium conduisent à des formes catalytiques sensiblement identiques,
- l'oxydation en présence de potassium se caractérise sur le spectre  $O_{1s}$  principalement par une augmentation importante des pics E,F,G. L'augmentation des pics E et G est attribuée respectivement à la formation de complexes de type phénolates et à la formation de clusters (oxyde de potassium non stoechiométrique,  $K_xO_y$ ).

### 3- DISCUSSION / INTERPRETATION

La discussion et l'interprétation des résultats sont organisées suivant deux thèmes principaux. Le premier concerne l'oxydation du matériau en l'absence de catalyseur, le second expose le mécanisme d'action du catalyseur en explicitant les paramètres qui vont influencer son comportement ainsi que son action sur l'oxydation du composite.

#### 3.1 - Oxydation du matériau de référence MHT

##### *3.1.1 Courbe de vitesse en fonction de l'oxydation*

L'étude cinétique de l'oxydation du matériau MHT pour les faibles taux d'oxydation a mis en évidence un **régime transitoire** où la vitesse croît avec le taux d'oxydation, suivi d'un palier réactionnel (FigIII.1 et III.2). La durée du régime transitoire croît avec la température d'oxydation. L'existence de ce régime résulte de deux phénomènes. Le premier est lié aux étapes



élémentaires de la réaction carbone-oxygène : (i) diffusion de l'oxygène au sein de la porosité et adsorption sur la surface carbonée (ii) formation des complexes (iii) désorption sous forme d'oxyde de carbone. Le second correspond à l'accroissement de la surface accessible à l'oxygène, à la température considérée, au fur et à mesure de l'avancement de l'oxydation du matériau.

Le traitement thermique conduit à une certaine homogénéisation de la réactivité des constituants du matériau. Ainsi contrairement à Lamouroux [103] qui avait associé un changement de la vitesse d'oxydation d'un matériau SiC/PyC/C à la disparition de l'interface de pyrocarbone, l'analyse thermogravimétrique ne donne dans ce cas qu'une information globale sur l'oxydation du matériau MHT. Ce dernier se comporte comme un matériau homogène.

L'importance de ce régime transitoire dans le domaine d'oxydation considéré nous a conduit à déterminer des énergies d'activation pour un taux d'oxydation donné. Le temps d'oxydation de référence correspond à une perte de masse de 5 %, située au milieu de notre gamme d'oxydation. Les études cinétiques ont montré que le matériau MHT s'oxydait sous air **entre 450 °C et 800 °C** suivant **un régime cinétique chimique** et que l'énergie apparente d'activation était de l'ordre de 205 kJ/mol.

- L'existence du régime chimique est renforcé par le fait que les dimensions géométriques des échantillons parallélépipédiques sont conservées même après des oxydations de 40 et 70 % respectivement à 650 et 800°C traduisant que **l'oxydation se fait à coeur du matériau**.
- La valeur de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du matériau MHT est importante comparée à celles rapportées dans la littérature [137] où les valeurs oscillent entre 140 et 180 kJ/mol. Elle s'expliquerait vis à vis d'études antérieures [95] par une diminution du taux d'impuretés (Cf.



Tableau I.1). Cette baisse provient de l'amélioration des conditions d'élaboration (pollution en volume) et du soin apporté à la préparation des échantillons (pollution en surface). En effet, les multiples pollutions extérieures rencontrées après élaboration peuvent abaisser l'énergie apparente d'activation à 170 kJ/mol.

Le diagramme  $\ln(vp) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (Fig.III.3) a également mis en évidence une augmentation du facteur préexponentiel qui est lié à la densité des sites réactionnels, lors de la consommation du matériau. Elle est confirmée, à 10 % d'oxydation, par l'accroissement des surfaces spécifiques de 0,26m<sup>2</sup>/g à 0,47 m<sup>2</sup>/g et des surfaces actives de 0,015 m<sup>2</sup>/g à 0,020m<sup>2</sup>/g.

### ***3.1.2- Evolutions morphologiques***

L'augmentation de ces surfaces est la conséquence des changements morphologiques subis par le matériau lors de l'oxydation. En effet, l'oxydation à basse température, favorise l'oxydation de la zone interfaciale fibre/matrice et la disparition de feuillets turbostratiques dans la gaine matricielle. Elle génère ainsi de nouvelles surfaces. Étant donné que la surface active de la fibre est plus importante que celle du pyrocarbone (Tab.III.4 [95]), leur mise à nu, après l'oxydation interfaciale, va participer majoritairement à l'accroissement de la surface active. De même la formation des cratères concentriques et des cupules, respectivement sur les surfaces périphériques externes et internes des gaines de pyrocarbone, va contribuer au développement des surfaces spécifique et active en créant de nouveaux atomes de bordures accessibles à l'oxygène.



Les mesures de dimensions géométriques et les observations microscopiques avant et après oxydation mettent en évidence une oxydation préférentielle de certaines zones jusqu'au coeur du matériau. En effet, étant en régime chimique, la vitesse est contrôlée par l'oxydation des zones les plus réactives.

**L'interface fibre-matrice est la zone la plus réactive** du matériau. Elle est composée de la couche périphérique de la fibre, de l'interface fibre/matrice et des premières couches de pyrocarbone infiltré. De son oxydation préférentielle résultent principalement 3 effets : pollution catalytique, effet d'accessibilité et de microtexture.

- *Pollution catalytique*

La fibre est l'élément contenant le plus d'impuretés du fait de son mode d'élaboration. Les analyses élémentaires [128] montrent la présence en traces, d'alcalins et d'alcalino-terreux (Na, K, Ca). Les traitements thermiques permettent de les éliminer partiellement en provoquant leur diffusion vers la surface des fibres et leur évaporation sous forme d'oxydes ou de métal. Toutefois, en présence d'oxygène les impuretés catalytiques résiduelles ont tendance à migrer vers la surface pour former des oxydes [79]. Cet effet a été confirmé sur un matériau analogue, par Chesneau [139], qui a constaté en XPS une augmentation du taux de sodium en surface de fibre après oxydation à l'air. Ces oxydes sont des catalyseurs d'oxydation qui vont accroître la réactivité de la fibre en surface et des constituants voisins tel le pyrocarbone PFAO.

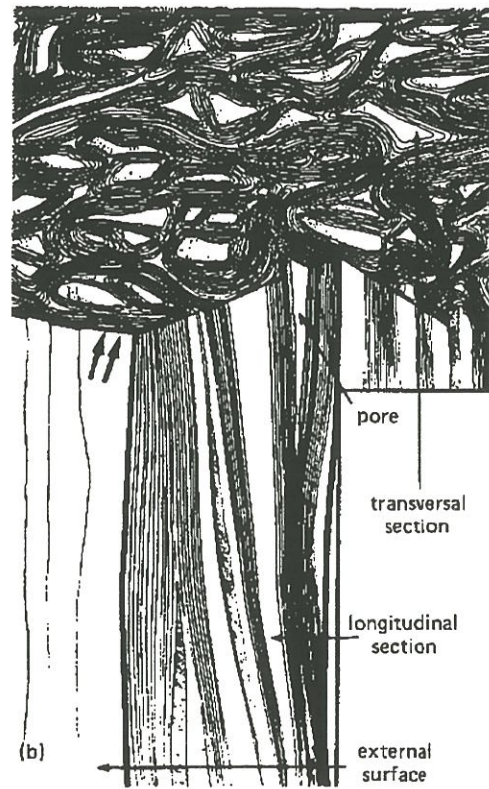


Fig.III.54 Représentation de la fibre de carbone ex-PAN à haut module selon Oberlin [ 140]



- *Effet d'accessibilité*

Les cycles thermiques de l'élaboration ont provoqué des décohésions interfaciales F/M de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$ . Ces fissures sont des chemins d'oxydation privilégiés pour accéder à coeur du matériau. Elles donnent lieu à la formation de 2 fronts d'oxydation supplémentaires (côté fibre, côté matrice).

- *Effet de microtexture*

La plus grande réactivité de l'interface fibre/matrice peut également s'expliquer par un effet de microtexture lié à la matrice et à la fibre. Les observations en microscopie optique sur le matériau à l'état initial, ont montré la présence d'un pyrocarbone très faiblement orienté en surface de fibre. La nature, plutôt isotrope de ce carbone induit une densité d'atomes de bordure plus importante et donc une résistance à l'oxydation plus faible que celle des couches supérieures de type lamellaire rugueux. L'origine de ce pyrocarbone s'explique par un effet mémoire.

Les quelques mesures des diamètres de fibre et de leur empreinte vis à vis du pyrocarbone au cours de l'oxydation ont souligné que la fibre était un peu plus attaquée que la matrice lors des premiers pourcents d'oxydation [Tab.III.3]. La fibre ex-PAN, de par son mode d'élaboration est constituée de nappes orientées parallèlement à l'axe de la fibre. Ces nappes carbonées, selon le modèle de Oberlin [140] (Fig.III.54) ondulent et tournent le long de l'axe de la fibre. Selon le mode d'élaboration, ces nappes de plans graphitiques peuvent présenter des orientations particulières au coeur et en périphérie de la fibre et créer des porosités inter-rubans (ex : Fibres T300 [103]). Des études, au laboratoire en microscopie électronique en transmission menée par Doux et



Labrugère sur la fibre formant l'architecture du composite, ont souligné que certains de ces rubans débouchaient perpendiculairement à la surface périphérique. Ainsi des atomes de bordure sont exposés à l'oxygène. Ces sites actifs vont accroître la réactivité de la fibre et favoriser la diminution de son diamètre par une attaque supplémentaire dans la direction radiale.

Les autres sites d'attaque préférentielle sont les joints de croissance des gaines de pyrocarbone. Ces sites sont plus sensibles à l'oxydation pour plusieurs raisons. D'une part, ils sont une zone de réunion de feuillets, ayant des orientations différentes. La densité d'atomes de bordure doit y être plus élevée. Comme toute zone de contact, ces joints doivent être des sites privilégiés de concentration d'impuretés. D'autre part, ces sites doivent comporter des contraintes thermiques résiduelles suite à la réorganisation des plans graphitiques lors du THT. Les tensions qui existent dans ces plans vont favoriser leur oxydation. Ces zones présentent également des décohésions intra-feuillet, qui vont donner lieu à des chemins d'oxydation supplémentaires

Les modifications morphologiques du matériau oxydé conduisent à l'apparition de "pointes de crayon" (Vue 10), même à des températures où les vitesses d'oxydation sont très lentes (ex:  $550^\circ C$ , 5 % d'oxydation en 15 jours). Ces formes coniques peuvent s'étendre sur plusieurs dizaines de microns. Dans des matrices non réactives, on observe également des fronts d'oxydation de fibres en pointes de crayon alors que la plupart des études cinétiques sur ces matériaux font l'hypothèse d'un front d'oxydation plan. Glime et al. [143] ont modélisé l'évolution conique de ce front d'oxydation sur un matériau SiC/PyC/C en s'appuyant sur la diffusion de l'oxygène et les vitesses de réaction de chaque constituant. Les auteurs montrent que l'existence d'une déliaison entre la fibre et la matrice ou l'existence d'une zone plus réactive entre la fibre et le SiC conditionne la formation de ces pointes. La description de ce modèle

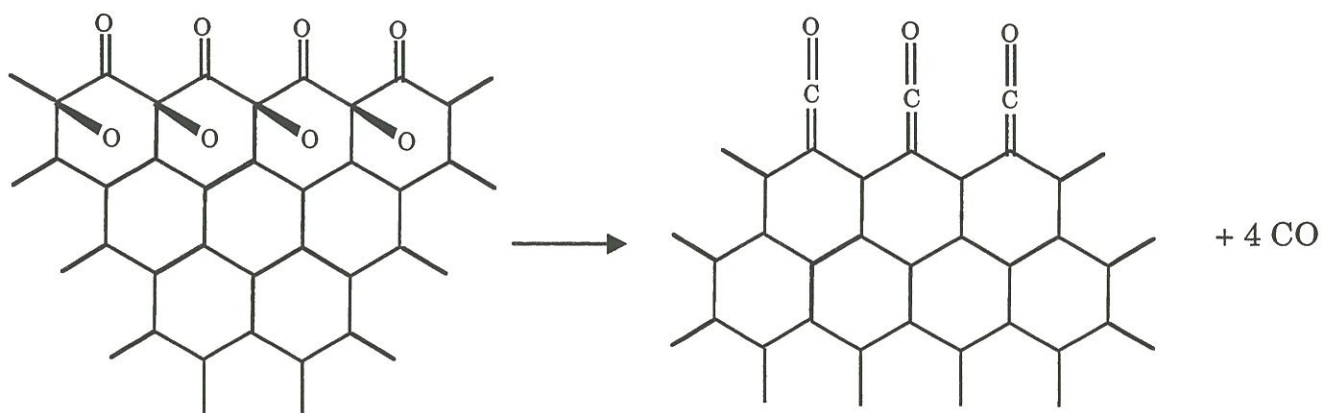


Fig.III.55 Décomposition des complexes carbone-oxygène les plus réactifs [31]



ainsi que l'observation sur le composite C/C de zones décohésives et réactives à l'interface F/M permettent d'expliquer la formation de ces pointes de crayon même à basse température.

### **3.1.3- Analyses XPS**

Les analyses XPS réalisées sur le composite confirment les résultats récents sur les mécanismes d'oxydation des matériaux carbonés. En effet, ces derniers proposent **deux types de complexes de surface** qui sont à l'origine des désorptions de CO et CO<sub>2</sub>. Les complexes les plus actifs **de type carbonyle et/ou éther** sont attribués respectivement aux composantes F et E du spectre 01s (Fig.III.39c). Le deuxième type de complexes, moins actif que les précédents comporte respectivement les **lactones et/ou anhydrides d'acide** qui correspondent aux composantes D et E du spectre 01s [21]. Il faut cependant rester prudent puisque ces analyses décrivent la réorganisation de la surface du matériau après oxydation.

Comparativement à l'échantillon MHT non oxydé, on observe que l'oxydation a entraîné une augmentation de la quantité des liaisons oxygénées qui sont représentées essentiellement par les composantes D, E, F.

L'**augmentation relative de la composante D** par rapport aux autres composantes est à attribuer à la formation de liaisons de type éther supplémentaires (Fig.III.39). La diminution relative de la composante E par rapport à D est liée à la diminution des hydroxyles et à l'élimination des atomes d'oxygène qui étaient prisonniers du réseau carboné. La diminution relative de la composante F vis à vis des autres composantes lors d'un chauffage à 250°C sous vide peut s'expliquer par l'élimination sous forme de CO de complexes de surface faiblement liés à la surface carbonée ( [31], Fig.III.55).

### ***3.1.4 Influence du traitement thermique sur l'oxydation des C/C***

Parallèlement aux études menées sur le matériau MHT, une série d'expériences a été menée sur le matériau MBT afin de déterminer les effets d'un traitement thermique supplémentaire sur la résistance à l'oxydation du composite. Le traitement des résultats cinétiques met en valeur pour des températures inférieures à  $675^\circ\text{C}$ , un régime chimique avec une énergie d'activation du même ordre que celle établie pour le matériau MHT, mais avec une densité de sites réactionnels quatre fois plus importante (Fig.III.4 et III.5). Comme la surface spécifique du matériau MBT est inférieure à celle établie pour le matériau MHT, la réactivité plus grande du premier peut se justifier soit par la présence d'impuretés plus importante ou par un nombre d'atomes de bordure supérieur. Les analyses élémentaires ont mis en évidence que le traitement thermique permet de diminuer légèrement le taux d'impuretés (Al, Na, Ca) présentes dans le matériau. Les observations morphologiques au niveau des fibres soulignent quelques figures d'attaque caractéristiques des catalyseurs alcalins ou alcalino-terreux (Vue 27) mais surtout elles mettent en valeur une attaque plus importante du pyrocarbone par rapport à la fibre dans l'oxydation interfaciale pour les faibles taux d'oxydation et la disparition de celui-ci en surface pour les forts taux ( $\tau_{\text{Ox}} = 40\%$  à  $650^\circ\text{C}$ ).

Les analyses structurales en diffraction révèlent que le THT permet d'augmenter le degré de graphitisation de 0,002 à 0,45 du composite C/C. On peut donc penser d'une manière analogue à Louys [95], que le traitement thermique a permis de diminuer la réactivité d'un facteur 4-5 en améliorant l'organisation du pyrocarbone (la fibre ex-PAN n'étant pas graphitable). Ce dernier présente moins d'atomes de bordure à l'oxygène.

A partir de  $675^\circ\text{C}$ , (Fig.III.5) l'énergie apparente d'activation passe de 200 kJ/mol à 141 kJ/mol. Cette diminution d'énergie est attribuée à des

phénomènes de diffusion de l'oxygène au niveau du pyrocarbone. Ils ont pour origine le développement de micropores dans le pyrocarbone durant l'oxydation et la grande réactivité du pyrocarbone.

### **3.2- Oxydation catalysée**

La discussion et l'interprétation des résultats d'oxydation catalysée seront faites en trois parties. La première et la seconde portent sur l'interprétation des résultats cinétiques obtenus sous air sec et sous air humide en s'appuyant sur les caractérisations physico-chimiques et sur la littérature existante. La dernière partie propose un modèle général pour l'oxydation du matériau composite en présence de catalyseur et d'humidité.

#### **3.2.1- Oxydation catalysée sous air sec**

##### a) Influence du taux de potassium

Afin d'étudier l'influence de la quantité de potassium déposée, sur la vitesse d'oxydation du matériau MHTc, des taux de recouvrement théoriques allant de  $0,075 \text{ at/nm}^2$  à  $600 \text{ at/nm}^2$  ont été réalisés. Ils ont mis en évidence que la variation de la vitesse d'oxydation du composite C/C en fonction du rapport atomique  $(K/C)_a$  (fig. III-10) se rapprochait d'une fonction sigmoïdale jusqu'à des taux de recouvrement de l'ordre de  $150 \text{ at/nm}^2$  ( $(\frac{K}{C})_a = 800 \text{ ppm}$ ). Cette valeur correspond à un seuil de saturation au delà duquel la vitesse globale n'évolue plus. Des quantités largement supérieures conduisent à la formation d'un film qui limite l'accès de l'oxygène à la surface du matériau. Ce seuil de saturation est bien différent de celui de Cerfontain qui travaillait sur un charbon actif sous forme de poudre (Norit RX1,  $S_{BET} = 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Celui-ci



trouve un rapport atomique  $(\frac{K}{C}) = 0,05$  soit un taux de recouvrement de  $0,16$  at/nm<sup>2</sup>. Ce rapport se rapproche de la valeur de Chen et Yang [75], déterminée sur un graphite nucléaire présentant une faible surface spécifique  $(\frac{K}{C})_{\text{seuil}} = 0,002$  pour  $S_{\text{BET}} = 4,1$  m<sup>2</sup>/g soit  $Tr_{\text{seuil}} = 25$  at/nm<sup>2</sup>). Ces derniers avaient également mis en évidence une relation sigmoïdale analogue entre la vitesse et la quantité de potassium déposée. L'interprétation de cette courbe reprend le mécanisme proposé par Meijer [24]. Le carbonate de potassium en présence de carbone se décompose dès 300°C pour former les espèces actives dans la catalyse de l'oxydation par le potassium. Elles se composent d'**agrégats d'oxyde non stoechiométrique** ancrés à la surface carbonée par des groupements phénolates. Ces agrégats représentent l'espèce la plus active. A très faible taux de potassium, le catalyseur est dispersé à la surface du carbone sous forme de groupements phénolates. L'augmentation du taux de potassium conduit à une légère augmentation de la vitesse d'oxydation de par la faible activité de cette espèce. Au-delà d'un certain taux, il y a formation d'agrégats très réactifs. Il en résulte une augmentation de la vitesse globale. Des quantités plus importantes de potassium vont permettre le développement du nombre et de la taille de ces clusters. Dans un premier temps, la réactivité moyenne par atome de potassium présent est similaire. Elle correspond à 50-60 %/h.mg en régime stationnaire dans la gamme  $(\frac{K}{C}) \in [ 2,34 ; 100 \text{ ppm } ]$ . Dès lors, l'activité intrinsèque va diminuer même si la vitesse globale continue à augmenter. Les analyses XPS montrent que pour les forts taux de catalyseur  $(\frac{K}{C})_a = 800$  ppm soit  $C_o = 35$  g/l ), un pic à 289,5 eV apparaît sur le spectre C<sub>1s</sub>, soulignant la présence de carbonate de potassium. La littérature souligne que le carbonate de potassium sous air ne joue pas de rôle catalytique contrairement à ces oxydes. Ainsi, on peut penser qu'au delà d'un certain seuil de dépôt de  $K_2CO_3$ , la totalité n'est plus décomposée en oxyde de potassium et la réactivité moyenne par atome de potassium à la surface du matériau carboné diminue.



### b) Influence de la température

L'étude de la réaction d'oxydation catalysée en fonction de la température a permis de montrer que le catalyseur augmente la réactivité du matériau composite MHTc(20 ppm) (Fig.III.12 et III.13). Elle se caractérise par une légère diminution de l'énergie d'activation apparente et par une augmentation du terme préexponentiel donc de la densité de sites réactionnels. Cet effet a été confirmé sur les fibres PFBTc(0,7 g/l).

Le fait d'augmenter la quantité de catalyseur déposée (MHTc(800 ppm)) permet d'affermir cette double tendance. Des études ont trouvé des résultats analogues sur la gazéification catalysée de charbons par  $CO_2$  [142, 70]. En effet Saber et al. [143] ont montré que le catalyseur permettait d'augmenter, par rapport à un carbone seul, la concentration des complexes réactifs carbone-oxygène à la surface du matériau. Koenig et al [144] et Yokoyama et al [145] ont montré que **le catalyseur augmentait la quantité de ces complexes** en accélérant la dissociation de  $CO_2$ . Mais l'énergie de dissociation reste la même. Cependant l'augmentation de la couverture de la surface par l'oxygène conduit à une diminution de l'énergie de **désorption de CO** [32]. La réaction de **désorption de CO**, qui est une étape limitante dans l'oxydation est ainsi facilitée.

Le catalyseur permet donc de dissocier plus facilement l'oxygène du milieu réactionnel, d'augmenter la couverture en oxygène du matériau et de faciliter la désorption de CO à partir des complexes de surface. Cette description a été confirmée lors de l'oxydation du matériau MBTc (Fig.III.20). Ce matériau présente un nombre de sites actifs plus important que le matériau MHTc à l'état initial et à dépôt de catalyseur équivalent, le matériau MBTc(20 ppm) présente une plus grande réactivité par rapport au matériau MHTc(20 ppm).



c) Evolution de la vitesse au cours de l'oxydation

L'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau catalysé est une fonction du taux de potassium. En effet, la diminution des taux de catalyseur aussi bien sur le composite (Fig.III.8 et tableau III.2) que sur la fibre (fig. III.30) a mis en valeur un phénomène de **désactivation**. Cet effet a été observé par plusieurs auteurs dans des conditions différentes. Sams et al. [81] l'ont constaté en étudiant l'influence de traitements thermiques sur le taux de potassium et la vitesse d'oxydation sous  $CO_2$  sur des cokes. Ils l'attribuent à la diminution du taux du potassium présent à la surface suite au traitement thermique. Meijer et al. [76] l'observent sur des échantillons "frais" lorsque le catalyseur n'a vu aucun traitement thermique. Ils l'expliquent par la présence d'oxygène résiduel à la surface de l'échantillon qui va promouvoir cet effet d'activation. Une fois, l'oxygène consommé, ils retrouvent une vitesse stationnaire pour des taux d'oxydation allant de 20 à 50%.

Cet effet de désactivation a également été observé sur des matériaux (C/C ou fibres) présentant une légère pollution de surface entre leur élaboration et leur caractérisation. Il est donc caractéristique des faibles taux et l'augmentation du taux de catalyseur ne fait que masquer ce phénomène. Il n'a pas été observé sur le pyrocarbone, réduit sous forme de plaquettes de quelques  $mm^2$ . Comme le matériau présente une surface active très faible [95], on peut penser que le catalyseur devait déjà y être en excès .

**Ce phénomène de désactivation apparaît donc en dessous d'une certaine quantité de potassium** présent à la surface du matériau. Les analyses thermogravimétriques menées sur le composite MHTc et les fibres ex-PAN, ont souligné que cette quantité de potassium dépendait de la surface et de la microtexture du matériau.

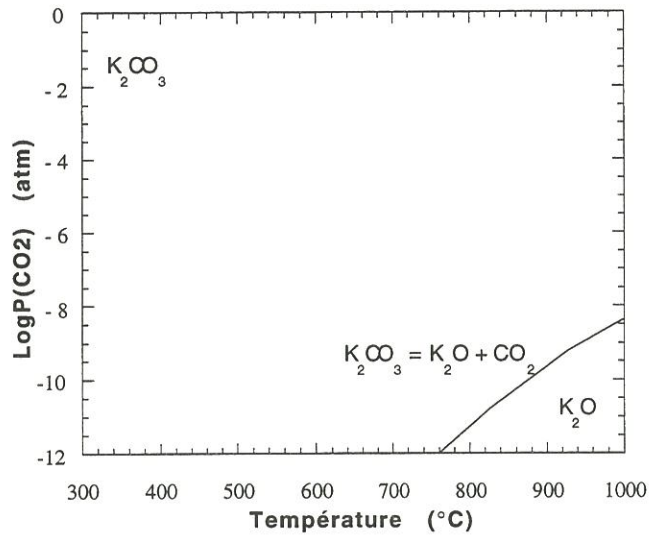


Fig.III.56 Domaine de stabilité de  $K_2CO_3$  en fonction de  $P(CO_2)$  et de la température pour la réaction (57)

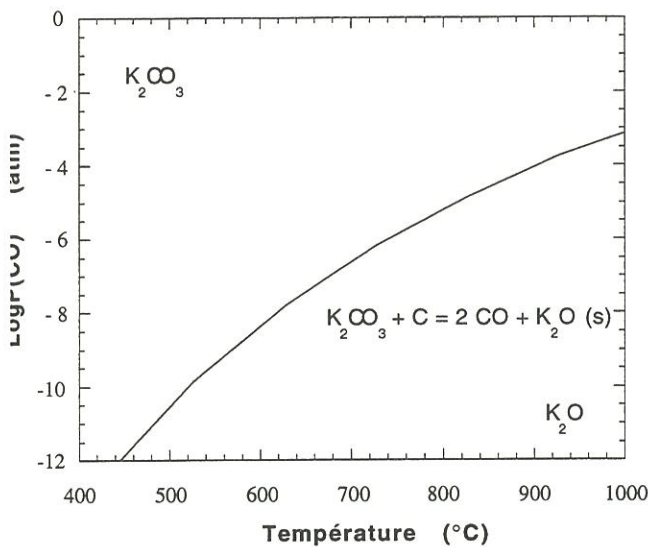


Fig. III.57 Domaine de stabilité de  $K_2O$  et  $K_2CO_3$  en fonction de  $P(CO)$  et de la température pour la réaction (58)

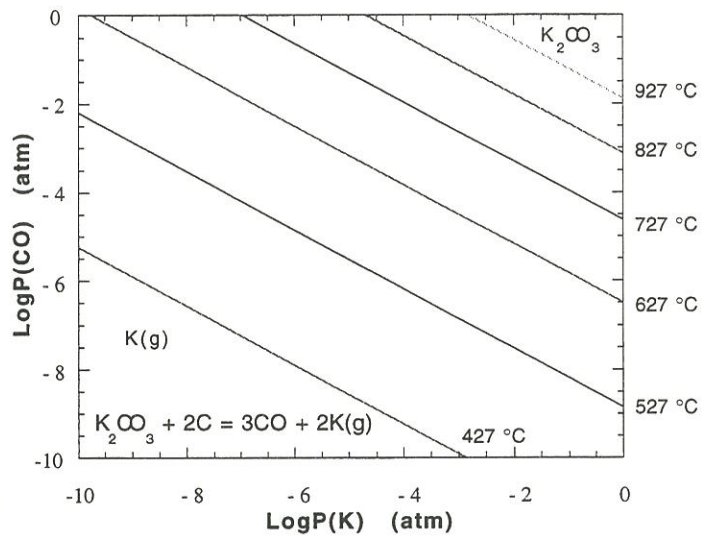


Fig.III.58 Domaine de stabilité de  $K(g)$  et  $K_2CO_3$  en fonction de  $P(CO)$  et  $P(K)$  entre 427  $^{\circ}C$  et 927  $^{\circ}C$  pour la réaction (30)

| Produit                                | $K_2CO_3$ | $K_2O$ | KOH | $K_2O_2$ | $K_2O_3$ |
|--|-----------|--------|-----|----------|----------|
| $T_{\text{fusion}}$<br>( $^{\circ}C$ ) | 891       | 980    | 406 | 490      | 380      |

Tableau III.6 Température de fusion du carbonate et des différents oxydes de potassium

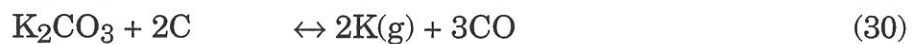


d) Influence du prétraitement du catalyseur

d1- Influence du prétraitement thermique

Les expériences ont souligné que le prétraitement thermique du catalyseur était capable de modifier l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau catalysé en modifiant ses interactions avec le carbone voire en favorisant son élimination de la surface. Leur influence va être discutée dans l'ordre des conditions les plus défavorables vis à vis de la vitesse d'oxydation et de la teneur en potassium en s'appuyant sur les résultats expérimentaux, sur la thermodynamique et sur la littérature.

L' échantillon témoin, MHTc(20 ppm), qui est oxydé sous air à 550 °C sans aucun prétraitement thermique perd une partie du potassium lors de la montée et de la stabilisation sous azote (soit 30 %). Les tables de thermodynamique [1] permettent de calculer et de représenter les domaines de stabilité pour le carbonate de potassium selon les pressions partielles de CO ou de  $CO_2$  et la température, pour les réactions suivantes (Fig.III.56, III.57,III.58):



Le tableau III.5 rassemble les températures de fusion du carbonate de potassium et de ses oxydes [1]. Or expérimentalement, il est connu que le carbonate de potassium se décompose bien en dessous de sa température de fusion en présence de carbone [60]. En effet, selon les domaines de température (dépendant du type de carbone), on a sous un gaz inerte à  $P = 100$  kPa,



avec  $\frac{'K_2O'}{C}$  représentant un oxyde de potassium de structure inconnu.

De même, des auteurs [78] ont montré que le dépôt de carbonate de potassium réalisé par imprégnation contient des oxydes de potassium même à la température ambiante. On peut donc penser que lors de la montée et de la stabilisation en température à 550°C, du carbonate de potassium ou l'un des ses oxydes peut se déposer sur le porte échantillon. Il est également possible à basse température, qu'une partie du potassium en contact avec le porte-échantillon en alumine forme des complexes Al-O-K [146].

Les prétraitements thermiques réalisés durant 1h sous azote ( $P_{N_2} = 100$  kPa) à des températures supérieures (entre 600 °C et 800°C) n'entraînent pas de pertes de potassium supplémentaires. On constate cependant que l'augmentation de la température de prétraitement conduit à la diminution de  $V_{max}$  et à une augmentation de la durée du régime transitoire alors que la valeur de la vitesse en régime permanent est conservée en première approximation (Fig.III.18). L'augmentation de la température de traitement conduit à 800°C et 900°C à une période durant laquelle la vitesse d'oxydation sous air est très faible comparée à la vitesse  $V_f$  alors que le taux de potassium est conservé. En s'appuyant sur le mécanisme de Meijer [24], on peut considérer que les traitements thermiques doivent affecter le nombre et la forme chimique des espèces actives. Les traitements à 800°C et à 900°C doivent conduire à la décomposition des formes phénolates et des clusters. Il faut alors un certain temps à 550°C sous air pour reformer dans un premier temps les phénolates puis les clusters. Des analyses XPS sur un échantillon prétraité à 900°C puis soumis durant 1 heure à l'air sec ont montré une très faible présence de potassium en extrême surface. Un décapage de l'ordre de 100 nm révèle l'absence de catalyseur soulignant que le potassium, après la décomposition des clusters, est localisé à une profondeur entre 100 nm et quelques couches atomiques. Selon Meijer [24], le potassium serait stabilisé au contact d'atomes d'oxygène prisonniers du réseau carboné. Parallèlement à ce fait, on observe en XPS, de manière analogue à Yohoyama [135], une



augmentation de la quantité de potassium présente en extrême surface après un chauffage à 300°C sous vide. Cette migration du potassium sous vide secondaire a déjà été observée par Sojvall et al. [79] sur des graphites. Ils ont montré que la présence d'atomes d'oxygène en surface permettait de limiter l'évaporation du potassium sous forme métallique.

Les prétraitements thermiques sous vide à 600°C conduisent à une forte diminution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(20 ppm) du taux de catalyseur (Fig.III.18). Les analyses XPS montrent qu'un chauffage sous vide secondaire à 300°C d'un matériau MHTc(100 ppm) oxydé à 550°C provoque la forte diminution de la composante C du spectre  $O_{1s}$  et une forte augmentation de la composante E. Cette dernière chute pour un traitement identique à 400°C. En s'appuyant sur le modèle de Meijer [24], on peut considérer que le traitement sous vide à 600°C a provoqué la décomposition des clusters et qu'il est vraisemblable que le potassium soit parti irréversiblement dans la phase gazeuse. La diminution de la **composante G** nous permet d'attribuer cette composante **aux agrégats oxygénés de potassium**.

La deuxième forme active du catalyseur, les groupes phénolates, est la plus stable. Meijer a montré leur présence à 1000 K et leur décomposition à 1200 K sous hélium. L'évolution de la composante E en XPS, les résultats expérimentaux ainsi que des études parallèles nous permettent de confirmer l'attribution de la **composante E** du spectre  $O_{1s}$  à cette forme catalytique (i.e. **les groupes phénolates**). Les analyses en A.E.S. mettent en évidence une perte importante de potassium déposé. Le traitement thermique sous vide a certainement provoqué une décomposition partielle des groupements phénolates libérant vraisemblablement du potassium métallique ou sous la forme d'une combinaison volatile. N'étant plus stabilisé par un atome d'oxygène à la surface carboné, le potassium métallique a tendance à s'évaporer [60].

## d2- Influence du taux d'hydratation

De même, les expériences ont montré qu'une exposition de quelques minutes à l'air ambiant d'un échantillon ayant subi un traitement thermique à  $600^\circ C$  sous azote, permettait de retrouver un comportement analogue à un échantillon "frais". Les complexes de potassium, hydrophiles [62], sont donc capables d'adsorber l'humidité de l'air ambiant. Cette adsorption d'eau à température ambiante doit contribuer à reformer des espèces hydratées. Le carbonate anhydre non décomposé et les complexes (e.g. de formule stoechiométrique  $K_2O$ ) formés lors du traitement thermique doivent respectivement former du  $KHCO_3$  [62] et de l'hydroxyde de potassium. Comme l'hydroxyde de potassium a un comportement analogue à celui de  $K_2CO_3$ , l'échantillon considéré est similaire à un échantillon frais.

Cette expérience permet de souligner l'importance du taux d'hydratation du composé de potassium sur l'évolution de la vitesse. Des études en SIMS [78] ont montré qu'à température équivalente, des échantillons avec un dépôt de carbonate de potassium réalisé par imprégnation, présentent un taux de  $K_2O$  plus important que ceux réalisés par un mélange physique entre le carbone et le carbonate de potassium. Il apparaît que l'hydratation du carbonate favorise la formation ultérieure d'oxyde de potassium et ainsi une activation plus importante en début d'oxydation.



### d3- Influence du traitement pré-imprégnatif

L'oxydation de matériaux MHTc(0,7 g/l) ayant subi préalablement une oxydation à 5 % en présence ou en absence de catalyseur a souligné l'importance de la nature chimique de la surface avant l'imprégnation.

Il a été montré que la nature des traitements pré-imprégnatifs pouvait modifier l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau MHTc(0,7 g/l) (Fig.III.23). Ces traitements pré-imprégnatifs consistaient à oxyder à 5 % un matériau MHT respectivement à 650°C en l'absence de catalyseur et à 550°C en présence de catalyseur. La vitesse d'oxydation du premier suit la même évolution que celle d'un matériau MHTc (20 ppm) en se différenciant par une valeur légèrement plus importante (facteur x 1,12) alors que celle du second se rapproche de celle d'un matériau MHTc(40 ppm). Les analyses en A.E.S. montrent que la quantité de potassium déposé malgré un lavage à l'eau distillée, conduit à un dépôt équivalent à celui d'un matériau MHTc(40 ppm).

L'oxydation du matériau de référence à 650°C a causé une augmentation des surface spécifique et active d'un facteur 1,4 et 1,6 (Tableau III.4). L'oxydation du matériau catalysé n'a pas modifié de façon notable la surface spécifique.

L'analyse des pics XPS  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$  des matériaux MHT(0,7 g/l) et MHT à 5 % d'oxydation après lavage montre que le premier présente par rapport au second des liaisons C-O supplémentaires. L'analyse du pic XPS  $K_{2p}$  indique que le lavage à l'eau a permis d'éliminer la quasi-totalité du potassium. L'analyse de l'intensité du pic XPS  $O_{1s}$  du matériau MHTc(0,7 g/l)

après lavage souligne l'importance des composantes D et E. Vis à vis de l'XPS, le lavage à l'eau de la surface du matériau MHT oxydé, conduit simplement à une légère augmentation de la composante B, qui caractérise l'accrochage de molécules d'eau à la surface du matériau. Cette composante étant absente sur le matériau brut, on peut penser que l'oxydation conduit à rendre le composite C/C un peu moins hydrophobe.

Ainsi la légère augmentation de la vitesse du matériau MHTc(0,7 g/l) après une oxydation préalable non catalysée, est-elle la conséquence directe d'un dépôt de catalyseur légèrement plus important. Ce dépôt plus conséquent résulte du développement de la surface spécifique et d'une meilleure mouillabilité du matériau.

Pour le matériau préalablement oxydé en présence de catalyseur, l'oxydation deux fois plus rapide s'explique par une augmentation des fonctions de surface susceptibles d'accrocher le catalyseur à la surface carbonée. En effet, la présence de catalyseur sur le matériau a créé des fonctions phénolates -C-O-K ainsi que des agrégats d'oxydes non stoechiométriques. Le lavage a permis d'éliminer la quasi-totalité du potassium.

Les groupes phénolates ont été remplacés par des groupes hydroxyl ou phénol (composante E). La participation importante de la composante D peut s'expliquer par la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles et les fonctions de type carbonyles (Fig.III.39c). Ces complexes sont solidement liés à la surface du matériau carboné et ils jouent un rôle prépondérant dans le mécanisme d'oxydation en absence ou en présence de catalyseur [75].

### e) Le phénomène de désactivation catalytique

Les expériences ont mis en évidence pour les faibles taux de catalyseur une désactivation du processus catalytique. Étant donné que le composite C/C, soumis à l'environnement, est susceptible de rencontrer des pollutions catalytiques, de manière répétée, il est essentiel d'en déterminer la cause.

L'ensemble des expériences réalisées sur le matériau MHTc(20 ppm) sous différentes conditions d'oxydation a permis de mieux cerner le phénomène et de proposer une explication.

Ce phénomène est présent en atmosphère sèche sous  $CO_2$ , air et  $O_2$  en début d'oxydation. Il n'est donc pas lié à un gaz oxydant particulier. Il est également présent avec le calcium, le sodium. Il n'est donc pas propre au potassium. Ces éléments ayant pour point commun, un mécanisme d'action catalytique reposant sur l'oxydoréduction, on peut penser que le phénomène est dépendant de l'équilibre qui existe entre les formes catalytiques oxydée et réduite. Comme le fait de modifier le caractère oxydant du gaz ne permet pas de reproduire par la suite ce phénomène, il doit dépendre également du taux d'oxydation (Fig.III.15).

Les analyses BET montrent que la surface spécifique au cours des 10 % d'oxydation demeure sensiblement identique. On ne peut donc pas l'attribuer à une diminution de la surface (désactivation) ou à un fort accroissement en début (passage pour  $V_{max}$ ).

Les analyses par A.E.S. montrent que le taux de potassium demeure sensiblement constant. Le phénomène de **désactivation** est donc lié à un processus qui tend à **diminuer la densité de forme active** du catalyseur ou/et à **une diminution de la réactivité des sites réagissant avec le catalyseur**.



La mesure de la température au sein de l'échantillon MHTc (20 ppm) au cours de l'oxydation, montre qu'elle suit une évolution similaire à celle de la vitesse d'oxydation (Fig.III.14). Cerfontain et al. [53] ont calculé une augmentation de 70 K lors du passage  $He \rightarrow CO_2$ , mais ce phénomène ne dure que quelques secondes. Or dans notre cas, il dure une dizaine d'heure et des interruptions n'ont pas d'influence sur l'évolution de la vitesse. L'origine de ce phénomène n'est probablement pas liée à l'exothermicité de la réaction.

Les résultats ont également montré que l'hydratation du catalyseur (Fig.III.23,24) favorisait une activation plus importante au début de l'oxydation. La présence de vapeur d'eau dans le milieu réactionnel permet de reproduire ce pic. Cependant, ce phénomène n'est pas là relié à une déshydratation du catalyseur car il existe même lorsque la montée et la stabilisation à la température sous gaz inerte se font en présence d'humidité.

Les perturbations introduites lors du phénomène de désactivation (interruption du cycle de dégazage, reprise de l'oxydation ; augmentation du flux de gaz ; commutations  $N_2/air/N_2$ ) n'ont pas d'influence sur l'évolution de la vitesse d'oxydation. Elles permettent de mettre en évidence que le phénomène de désactivation n'est pas provoqué par un problème de diffusion de l'oxygène à travers les gaz réactifs. Elles confirment aussi la stabilité des formes actives du catalyseur. Celles-ci avaient été observées par Meijer [24] en présence de  $CO_2$ .

En utilisant des marqueurs isotopiques, il avait mis en évidence une chimisorption de  $CO_2$  dans les agrégats de potassium et des échanges très rapides entre la phase gazeuse et ces derniers [24]. Le  $CO_2$  chimisorbé dans ces clusters est relativement stable car il ne désorbe pas dans l'hélium. En s'appuyant sur cette étude et sur les résultats précédents, on peut penser que **les clusters de potassium sont capables de chimisorber de l'oxygène** et ces



formes catalytiques sont suffisamment stables pour ne pas être affectées par des passages sous azote à  $550^\circ C$ .

Le fait d'observer le phénomène de désactivation sur le matériau composite, sur deux types de fibres et non sur le pyrocarbone sous air sec nous incite à penser qu'**il est lié à la fibre**. Cette interprétation se confirme sous air humide.

En effet, la présence d'humidité permet :

- sur le composite, de reproduire le phénomène d'activation-désactivation (Fig.III.27,28)
- sur la fibre, d'augmenter la vitesse sans en modifier notablement l'évolution (Fig.III.33)
- sur le pyrocarbone, de diminuer légèrement la vitesse d'oxydation.

Ce phénomène de désactivation est donc présent au niveau de la fibre. Il pourrait s'expliquer par :

- un empoisonnement du catalyseur par des impuretés. Cela pourrait être le cas du silicium contenu dans la fibre (435 ppm dans le C/C) qui désactiverait la forme active en formant des silicates de potassium [48].
- un phénomène de dispersion. Il est possible, d'une part, qu'une partie des particules catalytiques mobiles lors de l'oxydation [43] puissent fusionner pour former des particules de taille plus conséquentes et diminuer ainsi le nombre de particules actives [67]. D'autre part, on peut également penser que les agrégats de potassium  $K_xO_y$ , en se déplaçant sur le substrat carboné créent des nouvelles fonctions carbone-oxygène. Au contact d'un agrégat, ces groupements pourraient former de nouvelles liaisons -C-O-K. Une partie du potassium en surface serait ainsi utilisée pour former des groupements phénolates supplémentaires. Le fait que leur activité catalytique soit plus faible

que celles des agrégats  $K_xO_y$ , permettrait d'expliquer cette désactivation. Cette interprétation permettrait également d'expliquer :

- la diminution progressive de ce phénomène de désactivation lors des prétraitements thermiques. Ces derniers favorisent une dispersion du catalyseur avant l'oxydation en favorisant la formation de liaisons -C-O-K sur le matériau et ainsi moins de clusters  $K_xO_y$  seraient formés [76].

- la désactivation plus importante ( $\frac{v_{max}}{v_f}$ ) de la fibre en présence d'air humide. L'humidité, en favorisant une meilleure mouillabilité et donc une meilleure répartition du catalyseur favoriserait la formation de ces groupements phénolates, et donc accentuerait ce phénomène de désactivation.

Il semble donc que le phénomène de désactivation du catalyseur soit à relier à un problème de dispersion de celui-ci vis à vis de la fibre. Le fait qu'il soit présent sur le composite et la fibre mais absent (dans les conditions étudiées) sur le pyrocarbone pourrait s'expliquer par une dispersion différente due à la différence de microtexture et à l'évolution des surfaces actives au cours de l'oxydation.

En effet, des études récentes ont montré que le potassium interagit préférentiellement avec les fonctions phénols situées en bord de plan pour former dans un premier temps des groupements phénolates. Chen et al. [75] ont même souligné que l'orientation même de ces faciès avait une influence sur l'oxydation puisque :

- sur les faces de type fauteuil, les groupes C-O-K ont un effet inhibiteur
- sur les faces de type zigzag, les groupes C-O-K ont un effet catalytique.

Comme le pyrocarbone est fortement anisotrope, les groupements phénolates seraient majoritairement localisés sur les bords débouchants des feuilletts sur les plaquettes ou la matrice dans le C/C. Puisque sa surface active est plus faible, il faudrait une quantité de potassium plus faible pour transformer la totalité des sites hydroxyles en groupes phénolates. Comme les groupements

$K_xO_y$  sont ancrés à la surface par l'intermédiaire des groupements phénolates, ils seraient moins enclin à se disperser.

La fibre par rapport au pyrocarbone CVI est certainement plus isotrope. Sa surface spécifique et sa surface active sont plus grandes [95]. Donc pour un dépôt donné de potassium, la fibre est susceptible de former plus de groupements phénolates que le pyrocarbone. Le seuil de saturation à partir duquel des groupements de type  $K_xO_y$  sont formés serait donc plus grand que pour le pyrocarbone.

La dispersion du catalyseur est influencée par la microtexture du matériau. Cette interprétation repose sur les résultats cinétiques, les analyses des surfaces et sur la littérature. Elle est confirmée par les observations microscopiques qui ont mis en évidence que la quantité et la forme physique du dépôt de potassium étaient influencées par la nature du substrat. Elle s'appuie également sur les analyses XPS semi-quantitatives qui montrent que le potassium se dépose préférentiellement au niveau des atomes de bordures.

Pour les forts dépôts, le catalyseur apparaît au niveau des fibres et des bords de plan du pyrocarbone débouchant.

Les cristaux (sans doute des cristaux de carbonate de potassium) sont plus importants en nombre et en taille sur les périphéries des gaines de pyrocarbone où le nombre de fonctions phénolates doit être moins important.

Les observations sur des plans de pyrocarbone présentant des nodules révèlent que les particules de catalyseur se situent à la base de ces nodules, au niveau de la jonction des cônes de pyrocarbone, où les atomes de bordures débouchent.

Il est important de considérer les différences de microtexture à l'état initial pour expliquer les différences d'interactions entre le catalyseur et les constituants du composite mais il faudrait également tenir compte de







l'évolution de la surface chimique et de l'évolution du nombre et du degré de réactivité des sites réactionnels pour mieux comprendre l'évolution de la vitesse d'oxydation du matériau catalysé en fonction de l'oxydation.

En effet, au début de l'oxydation, la surface chimique du matériau évolue. Le nombre et la nature des complexes carbone-oxygène sont amenés à varier. La formation supplémentaire de fonctions hydroxyles, peut conduire en présence d'oxydes de potassium, à la formation supplémentaire de nouveaux complexes phénolates -C-O-K. Ces complexes moins actifs que les complexes  $K_xO_y$  vont favoriser l'accrochage et la dispersion de ces derniers. Ainsi, pour des faibles taux de catalyseur, la dispersion des clusters de potassium entraînerait la formation de nouveaux complexes phénolates, moins actifs, au dépend du nombre de clusters  $K_xO_y$ . Ce phénomène conduirait alors à une diminution de la vitesse globale d'oxydation et permettrait d'expliquer le phénomène d'activation-désactivation observé sur le composite et la fibre pour les faibles taux de catalyseur.

Il est également intéressant de connaître l'évolution des surfaces réactives du matériau et de ses constituants en absence de catalyseur pour mieux comprendre l'évolution de la vitesse d'oxydation catalysée. En effet, la littérature et les résultats expérimentaux ont souligné que l'action principale du catalyseur était de faciliter les transferts oxygène-carbone pour former un plus grand nombre de complexes carbone-oxygène. Les sites les plus réactifs en oxydation non catalysée restent en présence de catalyseur des sites d'oxydation préférentiels. Ceci est d'ailleurs confirmé par :

- l'évolution des diamètres des fibres vis à vis de l'empreinte du pyrocarbone sur les matériaux MHT et MBTc en absence et en présence de catalyseur. Les tendances sont conservées en présence de catalyseur.
- la disparition du pyrocarbone (élément le plus réactif dans le matériau MBT) en absence et en présence de catalyseur pour les forts taux d'oxydation.

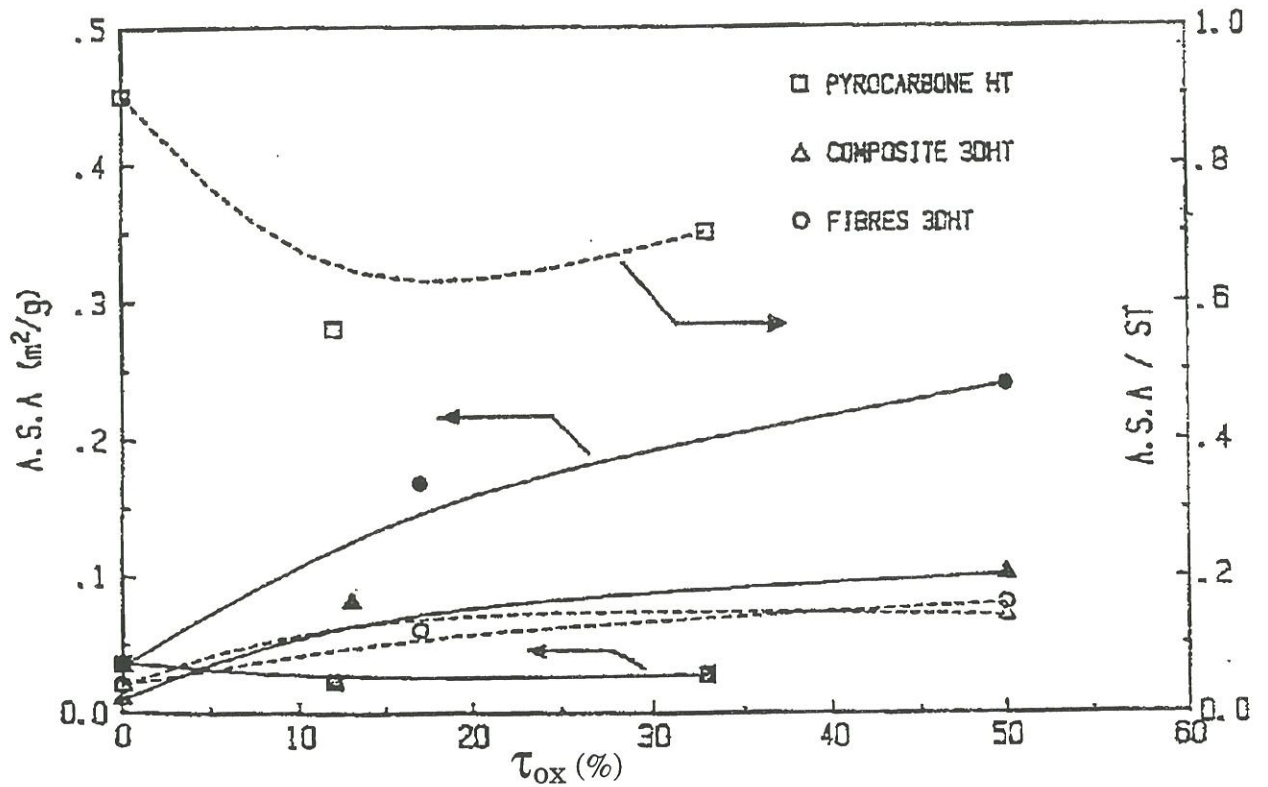


Fig.III.59 Evolution de la surface active et du rapport (surface active/surface spécifique) en fonction du taux d'oxydation pour le matériau 3DHT de Louys [95]

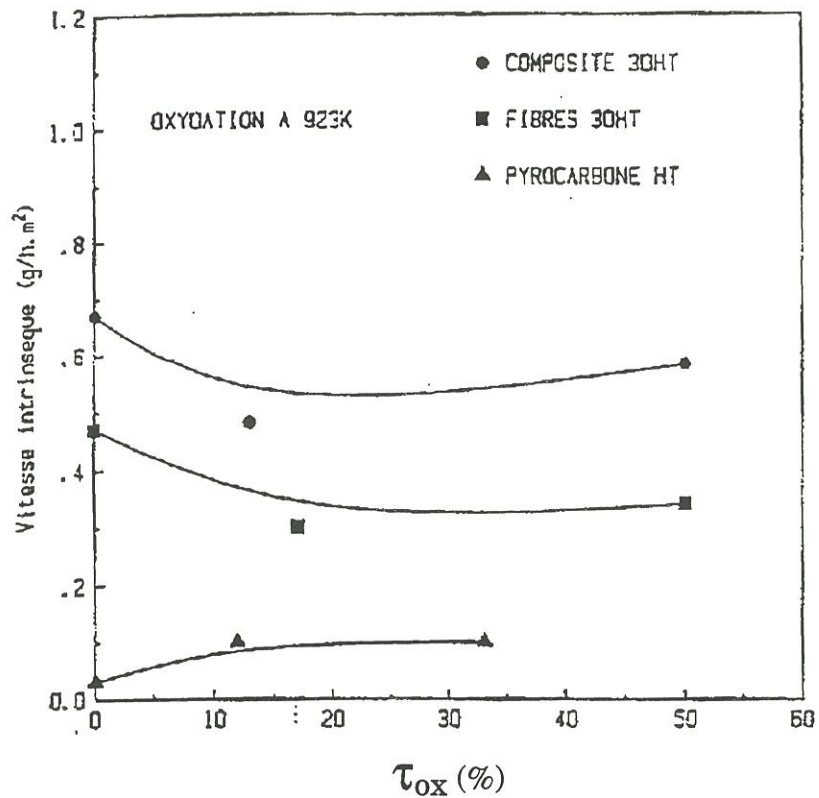


Fig.III.60 Evolution de la vitesse intrinsèque ( $= 1/100 \cdot (v_p/ASA)$ ) pour le composites 3DHT de Louys [95] ( $\cong$  MHT)

L'évolution quantitative et qualitative de ces sites en oxydation non catalysée peut donc nous donner des informations supplémentaires pour mieux comprendre ce phénomène d'activation-désactivation.

Sur un matériau similaire, Louys [95] a étudié l'évolution de la surface active et de la vitesse intrinsèque du composite et de ses constituants (Fig.III.59,60). Il montrent que pour la fibre et le composite traités thermiquement, la vitesse intrinsèque diminue pour se stabiliser vers 25 % d'oxydation (Fig.III.60).

La diminution de la vitesse intrinsèque en début d'oxydation implique une moindre réactivité des sites actifs. On peut donc penser que les **sites les plus réactifs ont été consommés en début d'oxydation**. Comme le phénomène est observé à la fois sur la fibre et le composite en début d'oxydation, ces sites sont localisés au niveau de la surface de la fibre dans le matériau composite.

Les observations microscopiques sur des échantillons MHT pour de faibles taux d'oxydation ont mis en évidence une attaque préférentielle de l'interface fibre/matrice (constituée de la surface de la fibre, de l'interface fibre/matrice et du pyrocarbone PFAO).

Ce pyrocarbone est très réactif car il est constitué des premières couches de pyrocarbone déposé sur la fibre qui ont "gardé en mémoire" la microtexture de la fibre. On peut donc penser que ce phénomène de désactivation est à relier dans le matériau composite à l'évolution de la dispersion et des interactions du catalyseur vis à vis de l'interface fibre/matrice et de la fibre au cours de l'oxydation.

Ce phénomène n'est pas observé en présence des forts taux de catalyseur. Il y a suffisamment de catalyseur pour palier ce problème de dispersion du catalyseur qui conduit à une diminution de l'activité par formation de groupements phénolates moins actifs.



### 3.2.2- Influence de l'humidité

Les différents résultats ont montré que la présence d'eau dans l'air provoquait une augmentation du facteur préexponentiel  $A$  donc de la vitesse d'oxydation du matériau composite et de la fibre.

Le diagramme  $\ln(vp) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (Fig.III.25) en présence d'humidité indique une augmentation de la densité de sites réactionnels et un léger abaissement de l'énergie d'activation. L'absence d'analyses in situ permettant de visualiser, de localiser et d'analyser la forme active du catalyseur ne nous permet pas de conclure de manière plus significative.

Cependant l'augmentation du nombre de sites réactionnels en présence d'eau pourrait s'expliquer par (i) une meilleure dispersion du catalyseur et/ou (ii) une plus grande activité de formes hydratées (iii) et/ou une meilleure mouillabilité du substrat de carbone par les formes  $K_xO_y$ . En effet, une meilleure mouillabilité du substrat carboné par le catalyseur favoriserait l'augmentation des aires des interfaces air-catalyseur et catalyseur/carbone. Le développement de la surface de transfert air-catalyseur permettrait d'augmenter le nombre de complexes  $K_xO_{y+1}$ . Ces derniers auraient la possibilité d'oxyder des sites actifs dans leur voisinage et de former ainsi des complexes carbone-oxygène supplémentaires. Ceci permettrait d'expliquer, d'une part, l'augmentation du nombre de sites réactionnels et, d'autre part, la diminution de l'énergie apparente d'activation suite à l'augmentation de la couverture du matériau en oxygène [22,75].

Les manipulations d'oxydations sous air humide conduites sur le composite et sur ses constituants ont mis en évidence que la présence d'eau dans l'air provoquait :

(i) un pic d'activation - désactivation du catalyseur sur le composite à chaque passage air sec ou azote sec) → air humide,



(ii) une augmentation de la vitesse d'oxydation de la fibre sans modification notable la forme de la courbe  $v_p = f(\tau_{ox})$ ,

(iii) une légère diminution de la vitesse d'oxydation du pyrocarbone.

Ces résultats montrent donc que le pic d'activation - désactivation observé sur le composite est **relatif à la fibre**. Le fait que la vitesse sous un courant continu d'air humide converge vers celle sous air sec nous incite à penser que **la vapeur d'eau pourrait favoriser la dispersion du catalyseur**. Comme le catalyseur est mobile, sa dispersion au cours de l'oxydation doit être favorisée. On arrive ensuite, à partir d'un certain taux d'oxydation, à une dispersion équivalente entre le matériau oxydé sous air sec et celui, qui a été oxydé sous air humide.

On peut également penser que le passage air sec - air humide contribue à une certaine hydratation du catalyseur qui favoriserait sa redispersion sur la surface et l'oxydation de nouveaux sites plus réactifs tels que la surface de la fibre ou l'interface F/M. Le fait qu'on observe un pic d'activation-désactivation à chaque passage air sec→air humide alors que sur la fibre, ces changements conduisent à augmenter la vitesse, par un facteur compris entre (1,2 et 2) (après le premier pic de désactivation) pourrait s'expliquer de la manière suivante.

Dans le composite, la surface de la fibre est protégée en partie par le pyrocarbone. Le catalyseur a donc un accès limité à la fibre. Cet accès se développe au cours de l'oxydation (notamment au tout début de l'oxydation). Le passage air sec - air humide provoquerait alors une hydratation rapide du catalyseur qui conduirait à sa redispersion. En se redispersant, le catalyseur rencontrerait des nouveaux sites plus réactifs, encore non consommés (surface de fibre et/ou interface fibre/matrice).

Les résultats sur les fibres ont également montré que les passages air sec / air humide / air sec et air sec /  $N_2$  sec /  $N_2$  humide /  $N_2$  sec / air sec, d'autre part, conduisaient à une augmentation momentanée de la valeur de la vitesse d'oxydation sous air sec par rapport à celle avant la perturbation. Le catalyseur serait donc capable de capter de l'eau en présence d'une atmosphère humide, ce qui accroît ultérieurement son activité sous air sec. Comme cette activation est momentanée, en présence d'air sec, cette forme (hydratée) plus active du catalyseur doit disparaître au cours des cycles d'oxydoréduction carbone-catalyseur en se déshydratant.

Les résultats expérimentaux acquis sur le C/C, indiquent que le passage sous atmosphère d'azote humide (air hum/ $N_2$  hum/air hum) ou sec (air sec/ $N_2$  sec/air sec) n'a pas d'influence sur l'évolution de la vitesse d'oxydation. En s'appuyant sur le modèle de Meijer, on peut penser que la présence d'azote humide n'a pas d'influence sur les agrégats de potassium hydratés qui contiennent de l'oxygène chimisorbé. L'oxydation est interrompue car faute d'oxygène, le catalyseur ne peut plus transférer l'oxygène vers le carbone. Quant au passage sous azote sec, il doit favoriser l'élimination de l'eau contenue dans les formes hydratées du catalyseur. Lorsque l'échantillon est soumis de nouveau à une atmosphère d'air humide, il y a de nouveau un pic d'activation-désactivation comme si l'échantillon n'avait jamais vu auparavant l'humidité.

#### 4- CONCLUSIONS / MODÉLISATION

Les résultats expérimentaux obtenus sur l'oxydation catalysée du matériau MHTc en présence de potassium ont mis en évidence les nombreux paramètres qui influent sur les interactions entre le potassium et le carbone. Celles-ci sont fonction de :

- la dispersion du potassium sur le substrat
- la microtexture du substrat
- la nature chimique de la surface à l'état initial
- l'évolution des surfaces actives
- la quantité de potassium déposée
- la nature du prétraitement
- la présence d'humidité.

Il est possible de proposer un modèle en s'appuyant sur ces résultats et en s'inspirant des 3 mécanismes récemment publiés.

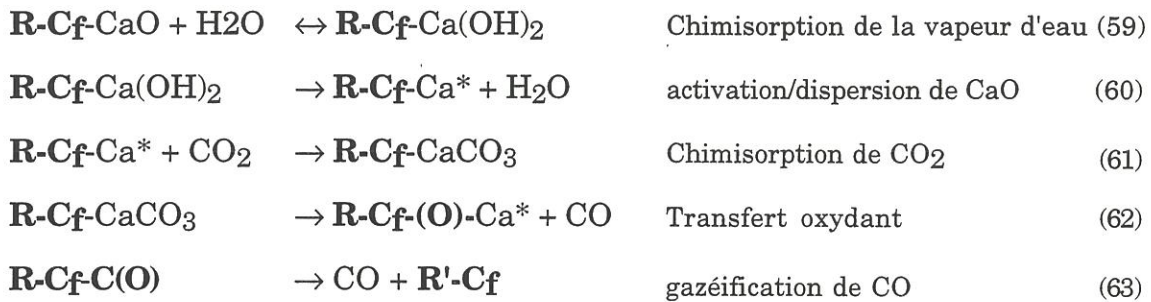
Le premier a été proposé par Moulijn et al.[66]. C'est une unification des mécanismes d'oxydation des matériaux carbonés en présence de molécules contenant de l'oxygène [Cf. chap. I].

Le second, proposé par Meijer [24] décrit l'oxydation de carbone activée en présence de potassium sous  $CO_2$  ou  $H_2O$ .

Le dernier, écrit par Cannon et al. [127] concerne l'oxydation catalysée du carbone sous  $CO_2$  en présence de calcium et de vapeur d'eau. Les auteurs considèrent que la vapeur d'eau facilite le transfert du dioxyde de carbone vers la surface carbonée via le catalyseur ; leur mécanisme reposant sur les réactions suivantes :







avec

$\mathbf{R-Cf-}$  = site actif libre

$\mathbf{R'-Cf-}$  = nouveau site actif libre après la libération de CO

$\mathbf{R-Cf-CaO}$  = représente l'interface carbone-oxyde de calcium

$\mathbf{R-Cf(O)}$  = groupe carbone-oxygène

$\mathbf{R-Cf-Ca^*}$  = CaO activé par  $H_2O$  qui peut plus facilement transférer du  $CO_2$  vers des sites actifs que CaO non activé par  $H_2O$ . Les auteurs considèrent que la vapeur d'eau active CaO soit en le dispersant physiquement, soit en l'altérant structuralement ou chimiquement. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de sites actifs de carbone en contact avec la surface de  $CaO^*$ .

Lors de l'oxydation du composite C/C, objet de la présente étude :

- En l'absence de catalyseur, l'oxydation du matériau se déroule en régime chimique jusqu'à  $800^\circ C$  avec une énergie apparente d'activation importante ( $E_a = 205 \text{ kJ/mol}$  à  $\tau_{ox} = 5\%$ ). L'oxydation développe les surfaces spécifique et active et se caractérise par une attaque préférentielle de l'interface fibre/matrice. Le traitement THT subi par le C/C a, d'une part, provoqué des décohésions (qui facilitent la pénétration en profondeur de l'oxygène) mais a permis, d'autre part, de diminuer la réactivité des constituants, ce qui se traduit globalement par une diminution d'un facteur 4-5 de la vitesse d'oxydation du composite (pour  $\tau_{ox} = 5\%$ ).

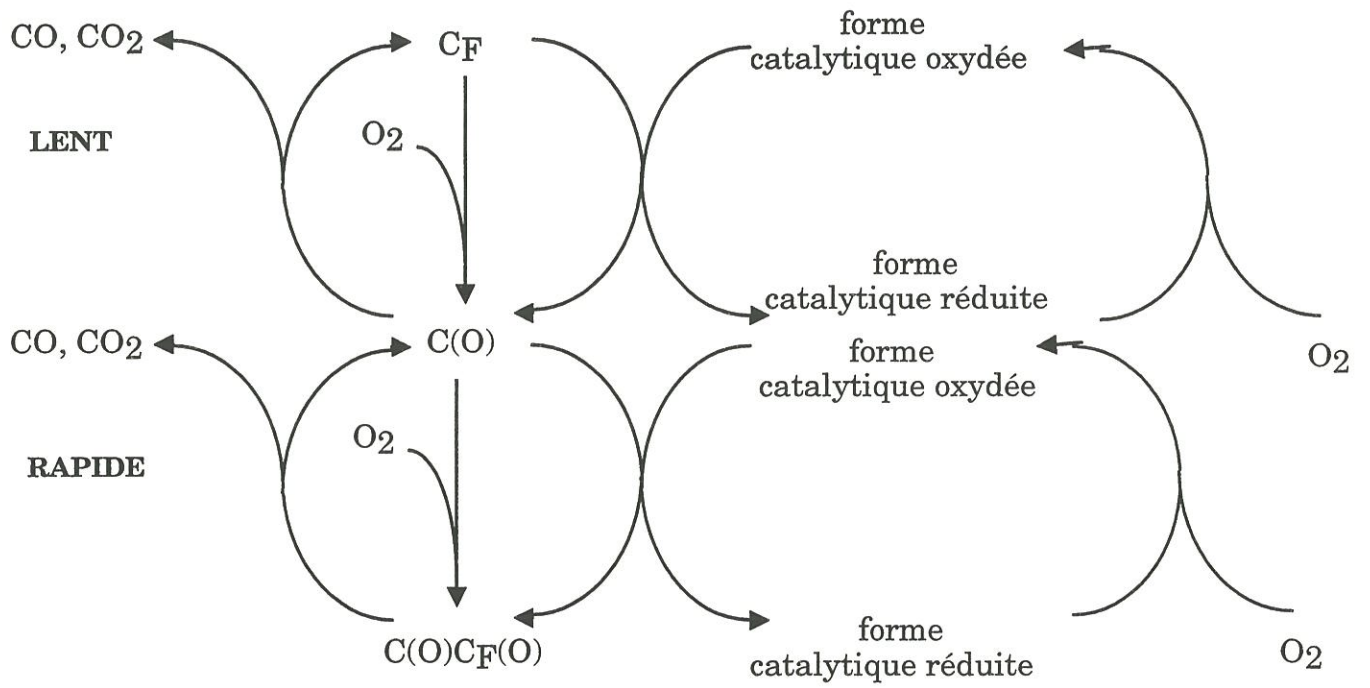


Fig.III.61 Mécanisme de l'oxydation du carbone sous air

• La présence de catalyseur élève la vitesse d'oxydation en augmentant principalement la densité des sites réactionnels et en diminuant légèrement l'énergie d'activation. Le catalyseur agit de manière locale en facilitant les transferts oxygène-carbone. Ainsi les sites les plus réactifs en oxydation non catalysée, seront également au contact du catalyseur, les premiers consommés. Cependant, le fait que le dépôt soit principalement localisé en surface, entraîne une oxydation préférentiellement en surface et l'apparition de phénomènes de diffusion avec l'élévation de la température. L'oxydation du matériau non catalysée et catalysée peut être schématisée à l'aide du mécanisme illustré à la Fig.III.61.

L'oxydation du matériau composite et de ses constituants en présence de catalyseur, sous air sec et sous air humide, a permis de mettre en évidence :

- la forte contribution des fibres dans le comportement à l'oxydation du composite,
- l'accélération du processus d'oxydation catalysée en présence d'humidité qui pourrait être liée à une meilleure dispersion du catalyseur et à une meilleure mouillabilité du carbone par celui-ci.

L'ensemble de ces résultats peut être décrit par le mécanisme représenté schématiquement à la figure III.62 :

Le mécanisme d'action du catalyseur sous air sec reprend celui de Meijer [24]. La particule catalytique se compose d'agrégats d'oxyde de potassium non stoechiométrique  $K_xO_y$  ancrés à la surface par les groupements phénolates. L'étape 1 correspond à la chimisorption de l'oxygène. Dans l'étape 2, les oxydes de potassium  $K_xO_y$  sont oxydés sous une forme  $K_xO_{y+1}$ . L'étape 3 décrit la réduction du catalyseur et l'oxydation du site actif  $C_F$  qui





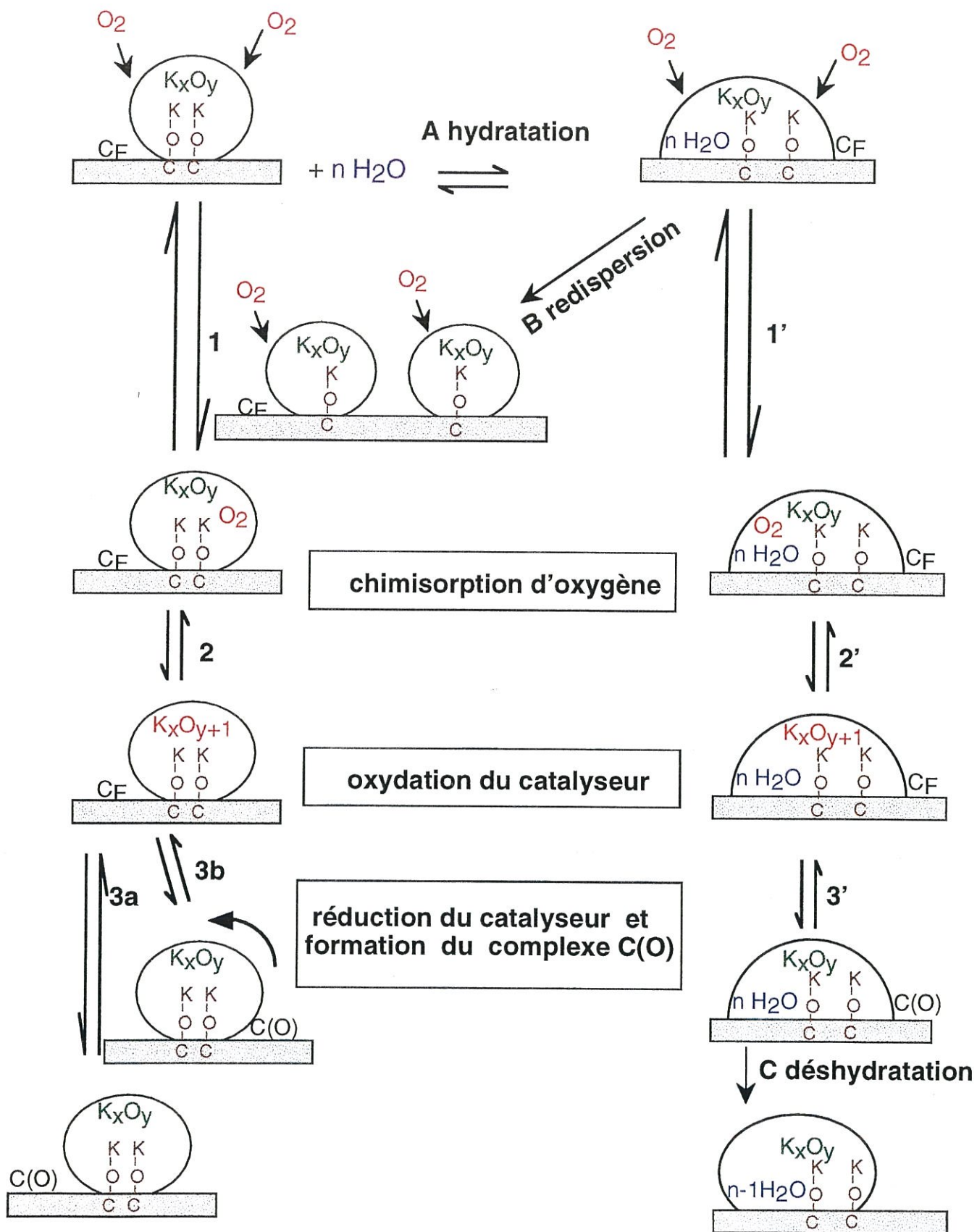


Fig.III.62 Mécanisme de formation d'un complexe de surface carbone-oxygène en présence de potassium sous air sec et sous air humide



permet de former un premier complexe C(O). L'étape 3b permet de décrire le cas où le mouvement de la particule catalytique sur la surface carbonée permet de faciliter les cycles d'oxydo-réduction (spill-over).

En présence de vapeur d'eau, les particules catalytiques sont hydratées (réaction A). Leur hydratation permet d'accroître la mouillabilité du composite par le catalyseur (diminution de l'angle de contact). L'augmentation de la vitesse d'oxydation sous air humide peut alors résulter des deux phénomènes suivants :

- la littérature [43] a souvent mentionné que le catalyseur était mobile lors de l'oxydation. On peut penser, comme le propose Cannon et al. [127] que la présence de vapeur d'eau dans l'air, permet de passer, momentanément à une forme hydratée, plus mobile. Il en résulte une meilleure dispersion du catalyseur sur la surface carbonée (réaction B). Le mécanisme réactionnel du catalyseur vis-à-vis du carbone et de l'oxygène reste ensuite inchangé (étapes 1, 2, 3). La réaction B permet d'expliquer la redispersion du catalyseur lors des passages air sec  $\rightarrow$  air humide, qui conduit à des pics d'activation - désactivation.

- on peut également penser que la présence de vapeur d'eau donne lieu à une forme hydratée qui va suivre un mécanisme réactionnel similaire à celui sous air sec (étapes 1', 2', 3'). L'augmentation de la mouillabilité du carbone par le catalyseur hydraté permet d'accroître la surface de transfert entre la forme oxydée du catalyseur et le carbone. L'étape de réduction du catalyseur par le site actif, qui est la réaction limitante du mécanisme [75], est alors facilitée. Il en résulte un accroissement de la vitesse.

La réaction C permet d'expliquer la déshydratation et le léger pic d'activation-désactivation observé sur la fibre lors des passages atmosphère humide-air sec.

Le mécanisme proposé reste très général quant à la stoechiométrie des formes oxydée et réduite du catalyseur (rapports entre les nombres d'atomes d'oxygène, de potassium et d'hydrogène) car même les études récentes, qui mettent en place des outils de cinétique chimique très élaborés, avec des matériaux modèles, n'ont pas encore permis de déterminer avec certitude, la valeur de ces rapports lors de l'oxydation.



**CHAPITRE IV**

**INFLUENCE DE L'OXYDATION**

**SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE**

**DE COMPOSITES C/C**



## 1- INTRODUCTION

L'objet de ce chapitre est d'étudier l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques des composites C/C. Le chapitre est articulé en trois parties. La première rassemble les résultats quantifiant la dégradation des propriétés mécaniques en fonction des conditions d'oxydation. Dans la deuxième partie, le comportement du matériau oxydé est analysé en fonction du comportement mécanique initial du matériau et des effets morphologiques dus à l'oxydation. D'une part, elle met en valeur, les mécanismes et paramètres principaux influant sur la rupture du matériau en l'absence d'oxydation selon le type de sollicitation appliquée. D'autre part, elle précise la localisation et la nature des attaques observées sur les faciès de rupture en fonction des conditions oxydantes. Enfin, la dernière partie propose des mécanismes permettant de justifier les dégradations des propriétés mécaniques suivant les conditions d'oxydation, le type de sollicitation et les caractéristiques initiales du matériau.

## 2- APPROCHES EXPERIMENTALES

La plupart des procédures expérimentales utilisées dans ce chapitre ont été décrites de manière générale au chapitre 2. Cette partie a pour objet de préciser les conditions d'oxydation.

La finalité de ce travail est de déterminer l'influence de la température, du taux d'oxydation, de la présence de catalyseur ainsi que celle de la présence d'humidité, sur l'évolution des propriétés mécaniques selon la nature des sollicitations (traction, compression ou cisaillement interlaminaire).

Le **matériau de référence non catalysé** a été oxydé à trois températures : 550 , 650 et 800 °C qui se situent dans le domaine du régime chimique (Cf. chapitre 3).





Les éprouvettes ont été, par ailleurs, imprégnées par une solution unique de carbonate de potassium ( $C_o = 4,4 \text{ g/l}$ ) afin de simuler l'effet d'une pollution par un **catalyseur d'oxydation** sur le matériau. On obtient un dépôt de l'ordre de  $(\frac{K}{C})_a = 100 \text{ ppm}$  assurant un taux de recouvrement important (environ  $33 \text{ at/nm}^2$ ). Il reste cependant en dessous du seuil de saturation ( $800\text{ppm}$ ), mais permet d'obtenir une activité maximale par atome de potassium présent à la surface du matériau (Cf. Chapitre 3). Les éprouvettes en présence de catalyseur ont été ensuite oxydées à deux températures différentes,  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (régime chimique) et  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (régime diffusionnel).

L'influence de l'**humidité** a été étudiée pour une pression partielle de  $5 \text{ kPa}$  de vapeur d'eau, ce qui correspond à la pression partielle de vapeur saturante de l'eau dans l'air à  $35^\circ\text{C}$ .

L'influence du **taux d'oxydation** sur les propriétés mécaniques a été analysée en oxydant les éprouvettes à  $\tau_{\text{ox}} = 2,5$  et  $5 \%$  ou à  $\tau_{\text{ox}} = 5$  et  $10 \%$  selon la rapidité de la dégradation et en les comparant au matériau non oxydé.

Chaque condition d'essai, caractérisée par un type de sollicitation et d'oxydation correspond à une série de 2 à 5 tests. Le nombre important de paramètres à étudier, nous a conduit à faire des choix pour limiter le nombre des essais. Ainsi toutes les conditions d'oxydation n'ont pas été étudiées sur chacune des éprouvettes d'essais mécaniques. Le tableau IV.1 récapitule les conditions d'oxydation avec les essais mécaniques correspondants [123] :

| Matériau | Conditions d'oxydation  | Comp. Z | Cisail. inter. | Traction X |
|----------|-------------------------|---------|----------------|------------|
| MHT      | 550°C                   |         |                |            |
|          | 650°C                   |         |                |            |
|          | 800°C                   |         |                |            |
|          | 650°C air hum.          |         |                |            |
|          | 500°C catalysée         |         |                |            |
|          | 650°C catalysée         |         |                |            |
|          | 650°C catalysée air hum |         |                |            |
| MBT      | 550°C                   |         |                |            |
|          | 650°C                   |         |                |            |

Tableau IV.1 Conditions d'oxydation vues par les divers types d'éprouvettes d'essais mécaniques (les cases grisées représentent les conditions testées)

| Type          | Surface<br>géométrique<br>totale<br>St<br>(cm <sup>2</sup> ) | Surface<br>géométrique<br>avec des fibres<br>débouchantes<br>Sfd<br>(cm <sup>2</sup> ) | Volume<br>géométrique<br>total<br>Vt<br>(cm <sup>3</sup> ) | $\frac{St}{Vt}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $\frac{Sfd}{Vt}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------|--|--|--|--|---|
| Pion ATG      | 2,80   | 2,20   | 0,30   | 9,33                                   | 7,33                                    |
| Comp.A        | 6,52   | 5,72   | 0,88   | 7,41                                   | 6,50                                    |
| CompN         | 9,52   | 7,92   | 1,76   | 5,41                                   | 4,50                                    |
| Cisai. inter. | 16,98  | 8,92   | 4,03   | 4,21                                   | 2,21                                    |
| TractionA     | 29,49  | 11,01  | 4,62   | 6,38                                   | 2,38                                    |
| TractionN     | 65,96  | 37,92  | 17,56  | 3,76                                   | 2,16                                    |

Tableau IV.2 Aires et volumes des différentes éprouvettes mécaniques (A : nouvelle; B : ancienne ; t : total; fd : fibre débouchantes)

### 3- RESULTATS

#### 3.1- Analyses thermogravimétriques

##### 3.1.1- Influence de la géométrie des éprouvettes sur la vitesse d'oxydation

L'étude mécanique a nécessité d'oxyder et de tester des éprouvettes de géométrie et de masses différentes ce qui peut entraîner des disparités entre les vitesses d'oxydation selon les conditions d'oxydation considérées.

En effet, en régime chimique, la vitesse est proportionnelle à la surface développée alors qu'en régime diffusionnel, elle est proportionnelle à la surface extérieure [89]. Les éprouvettes, à l'état initial, présentent des surfaces géométriques différentes et donc des surfaces spécifiques différentes. Le tableau IV.2 donne les surfaces et le volume de chaque éprouvette ainsi que les rapports  $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$  qui sont des paramètres influents pour la vitesse d'oxydation.

On constate que les pions ATG et les éprouvettes de traction ont respectivement le rapport  $\frac{S_t}{V_t}$  le plus grand et le plus faible avec  $\frac{S_t}{V_t} = 9,33$  et  $\frac{S_t}{V_t} = 3,76$ . La surface géométrique totale  $S_t$  d'une éprouvette peut se décomposer en deux types de surface  $S_d$  et  $S_z$  qui présentent des réactivités différentes.

- La surface  $S_{fd}$ , où un grand nombre de fibres débouchent (normalement ou avec un angle  $\alpha_j$ ),
- la surface  $S_z$  où débouchent seulement quelques fils  $Z$  et qui est essentiellement constituée de plans basaux.

La surface  $S_{fd}$  est la plus réactive car elle contient un plus grand nombre de fibres qui ont une réactivité plus grande que le pyrocarbone [95]. Le rapport  $\frac{S_{fd}}{V_t}$  est également plus grand pour le pion ATG que pour les éprouvettes de traction.



| Materiau   | Conditions d'oxydation | vp epr.traction (%/h) | dispersion absolue (%/h) | dispersion relative (%) | vp pion ATG (%/h) |
|------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------|
| <b>MHT</b> | 550°C air sec          | 0,023                 | *                        | *                       | 0,024             |
|            | 650°C air sec          | 0,8                   | ± 0,06                   | 7,5                     | 0,62              |
|            | 650°C air sec:haute d. | 0,7                   | ± 0,1                    | 14,3                    | -                 |
|            | 650°C air humide       | 0,75                  | ± 0,06                   | 8                       | 0,8               |
|            | 800°C air sec          | 20                    | ± 5                      | 14,3                    | 26                |
|            | 500°C catalysé air sec | 3                     | ± 0,4                    | 13,3                    | -                 |
|            | 650°C catalysé air sec | 55                    | ± 5                      | 9,1                     | -                 |
|            | 650°C catalysé air hum | 88                    | ± 9                      | 10,2                    | -                 |
| <b>MBT</b> | 650°C air sec          | 2,5                   | ± 0,2                    | 8                       | 3,3               |

Tableau IV.3 Vitesse d'oxydation des éprouvettes de traction et des pions ATG à 5 % d'oxydation

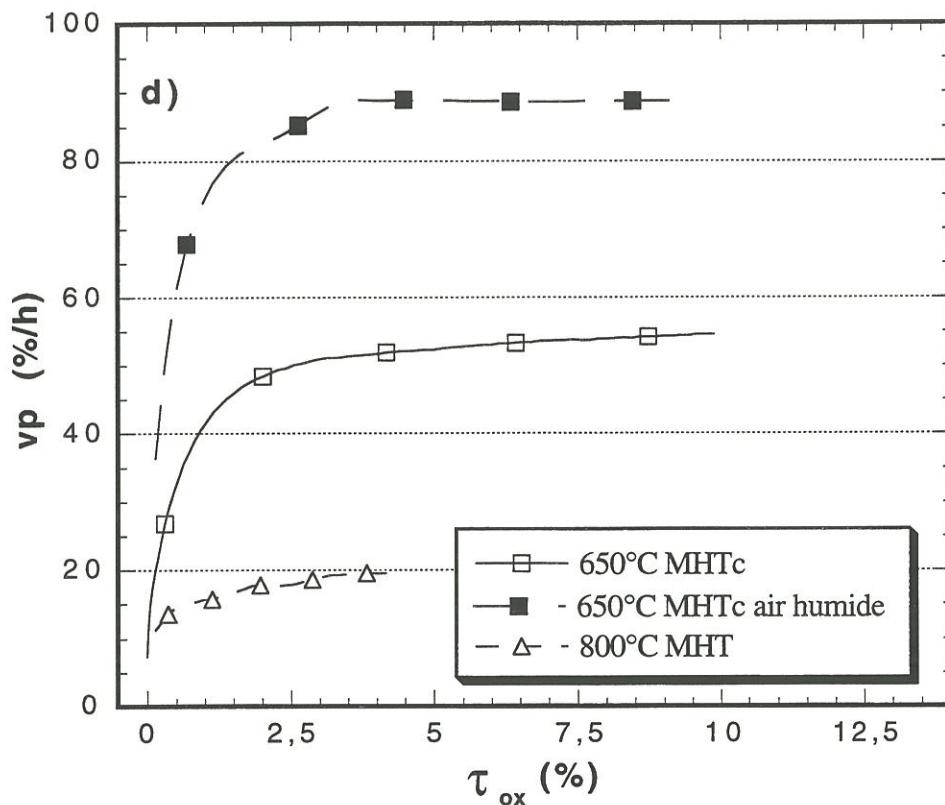
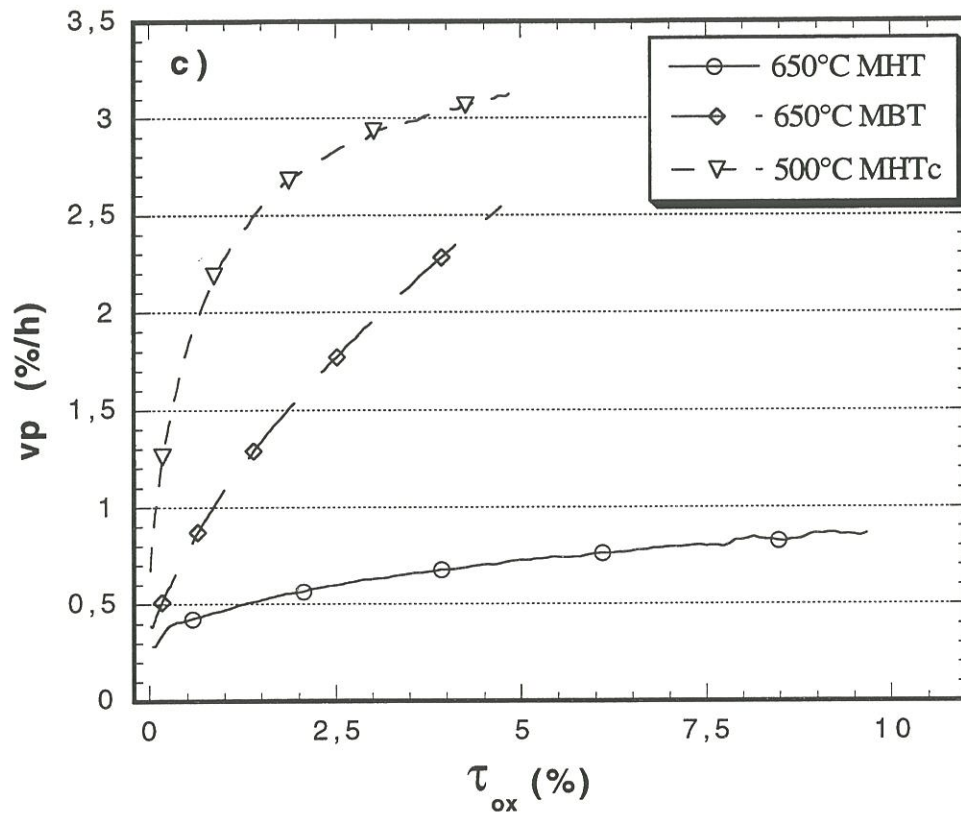


Le tableau IV.3 montre la dispersion sur les vitesses d'oxydation des éprouvettes de traction issues du même lot. Cette dispersion est typiquement de l'ordre de 10 %. La vitesse d'oxydation pour ces deux géométries d'éprouvette est sensiblement la même aux basses températures alors qu'à 800°C, elle est plus importante pour les pions ATG. Pour les autres conditions d'oxydation, les vitesses d'oxydation des éprouvettes (traction, cisaillement, compression, pion ATG) sont sensiblement identiques.

### ***3.1.2- Evolution des vitesses d'oxydation pour les matériaux non catalysés***

L'évolution des vitesses d'oxydation au cours de l'avancement de la réaction est représentée à la figure IV.2(a, b, c, d). Chaque sous-figure regroupe des conditions d'oxydation donnant lieu à des vitesses d'oxydation du même ordre.

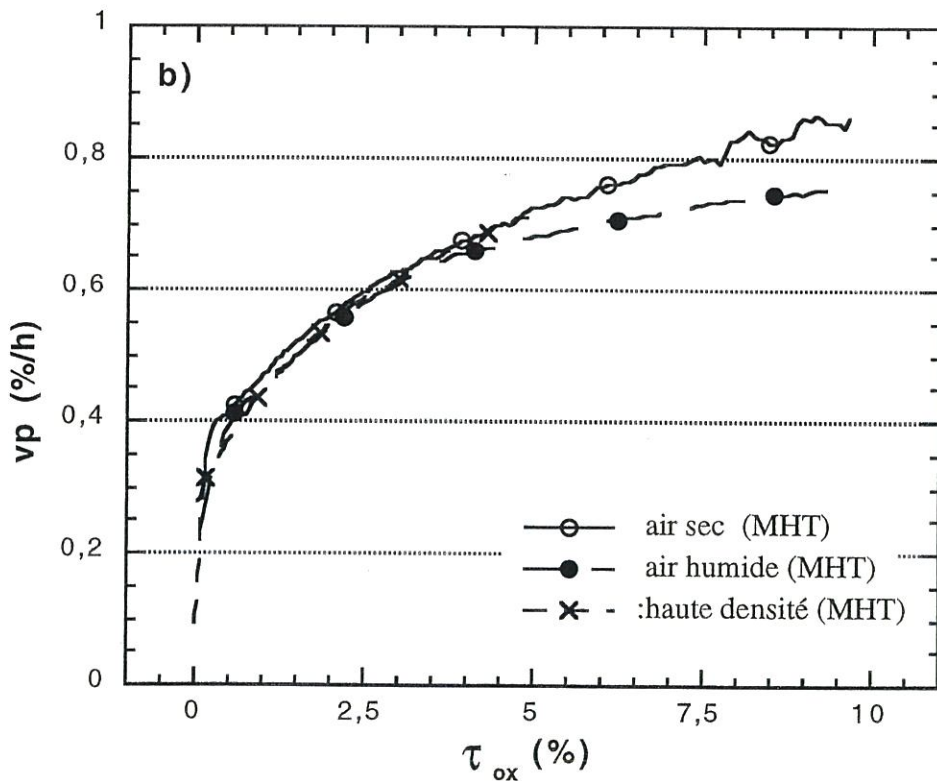
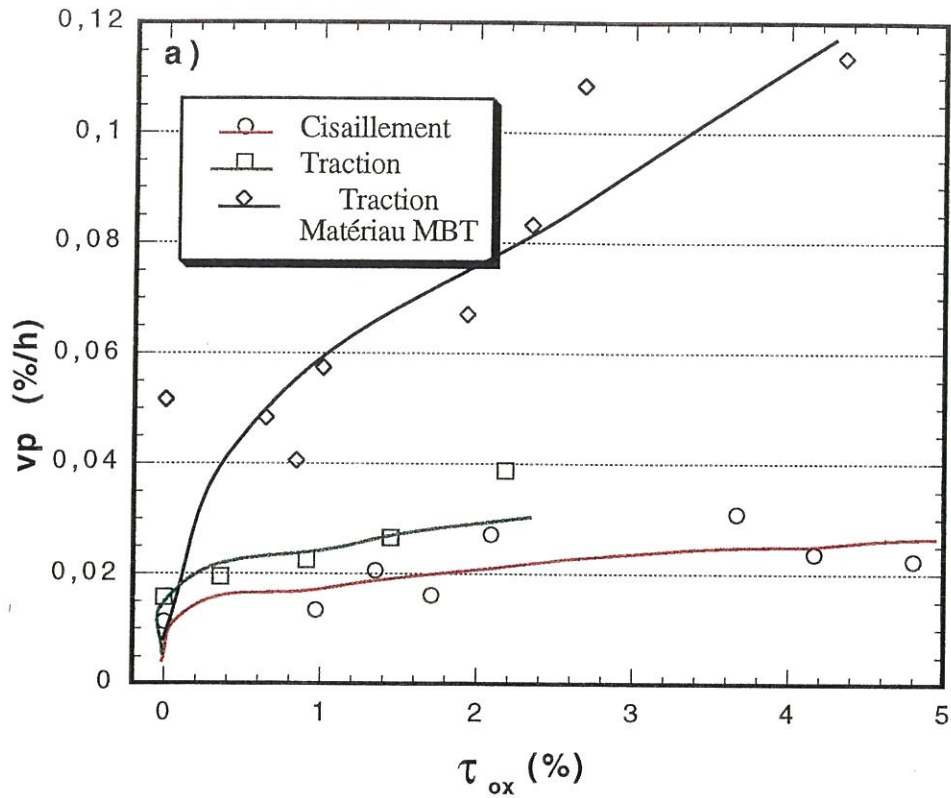
Les courbes correspondantes aux **cinétiques les plus lentes**, obtenues sur le matériau en l'absence de catalyseur à 550°C sont rassemblées à la figure IV.2a. Les pertes de masses ont été mesurées à des intervalles de temps élevés et le nombre de points est faible, ce qui explique une certaine discontinuité au niveau des courbes. Pour des conditions d'oxydation un peu plus rapides, les enregistrements ont été réalisés avec un système d'acquisition de données automatique et plus précis (Fig.IV.2b, IV.2c). Etant donné la dispersion des résultats (de l'ordre de 10 %), il semble qu'à ces températures, l'humidité ainsi que l'augmentation de la densité du matériau MHT (soit de 1,65 à 1,8) aient très peu d'influence sur les vitesses d'oxydation du matériau. On vérifie que le matériau MBT s'oxyde 3 à 4 fois plus rapidement que le matériau MHT à 650 °C.



**Fig.IV.2 Evolution de la vitesse d'oxydation au cours de l'oxydation pour les éprouvettes de traction**

**c) Influence du THT et du catalyseur**

**d) Oxydation rapide**



**Fig.IV.2 Evolution de la vitesse au cours de l'oxydation**

**a) Oxydation à 550°C (vitesses lentes)**

**b) Influence de la densité et de l'humidité à 650°C  
pour les éprouvettes de traction**






### ***3.1.3- Evolution de la vitesse d'oxydation des éprouvettes en présence de catalyseur***

Les oxydations réalisées sur les éprouvettes en **présence de carbonate de potassium** confirment les résultats obtenus sur les pions ATG :

- la présence de carbonate de potassium augmente la vitesse d'oxydation et l'effet a tendance à s'atténuer quand la température augmente.
- la présence d'humidité dans l'atmosphère réactionnelle augmente la vitesse d'oxydation catalysée à 650°C d'un facteur 1,6 (Fig. IV.2d).

### ***3.1.4 Classement général***

Les analyses thermogravimétriques ont permis de montrer que les différentes disparités existantes au niveau des éprouvettes ( e.g. les surfaces développées, les variations de densité géométrique selon les positions de prélèvement) n'ont pas une influence notable sur la vitesse d'oxydation du matériau MHT pour une condition donnée. Ainsi, quel que soit le type d'éprouvettes, les oxydations préalables aux essais mécaniques conduisent à classer les conditions d'oxydation de la manière suivante :

|                            |            |   |                                |
|----------------------------|------------|---|--------------------------------|
| 550°C air sec              | (0,023%/h) |  | vitesse d'oxydation croissante |
| 650°C air sec              | (× 30)     |   |                                |
| 650°C air humide           | (× 32)     |   |                                |
| 500°C catalysée air sec    | (× 130)    |   |                                |
| 800°C air sec              | (× 870)    |   |                                |
| 650°C catalysée air sec    | (× 2400)   |   |                                |
| 650°C catalysée air humide | (× 4000)   |   |                                |



## **3.2- Caractérisation mécanique**

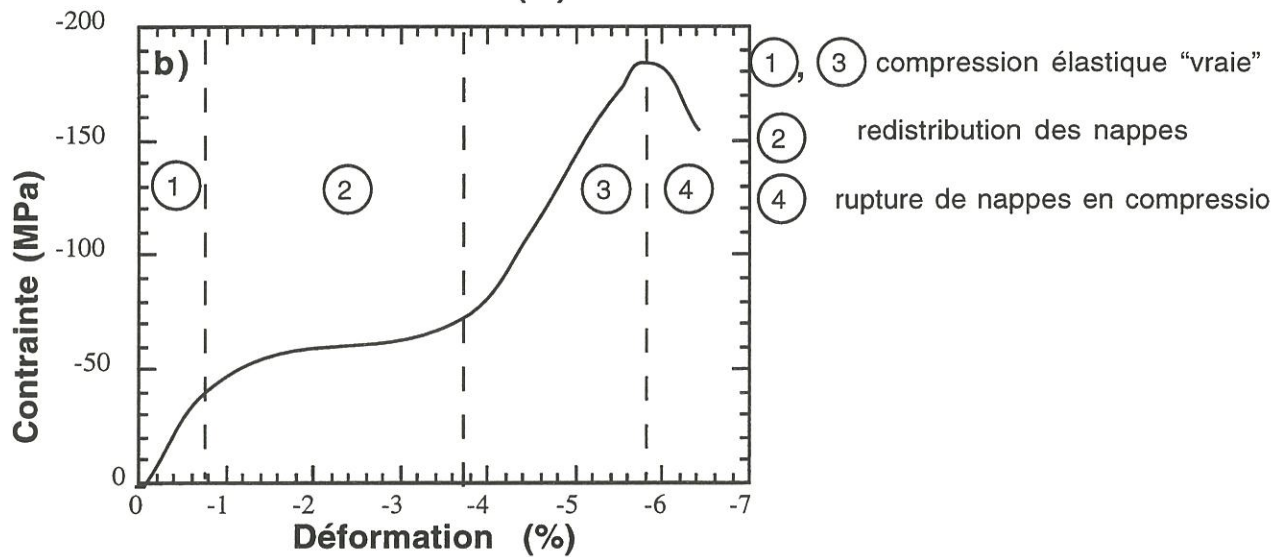
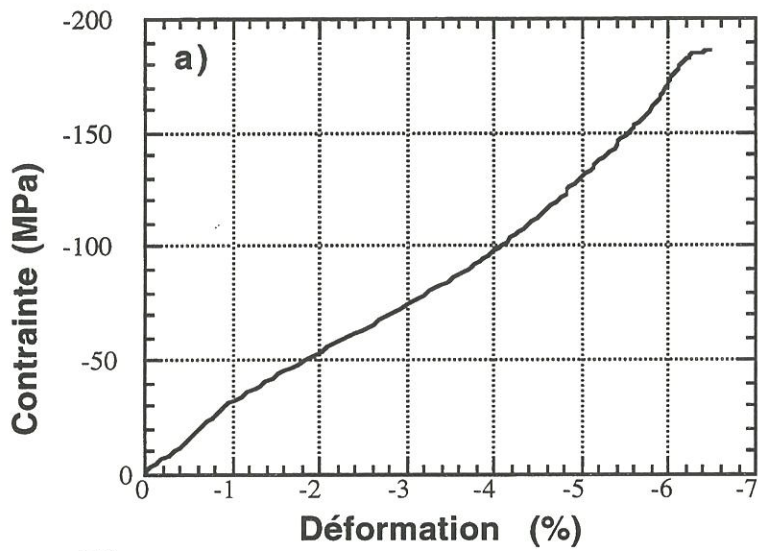
### ***3.2.1- Remarques préliminaires***

Les valeurs des caractéristiques mécaniques indiquées pour un test donné et une condition d'oxydation fixée sont obtenues en faisant la moyenne sur deux à cinq essais. Une exploitation statistique des données n'est donc pas permise. De ce fait, sur l'ensemble des graphes, les résultats ont été représentés par la caractéristique moyenne encadrée par les valeurs mini et maxi. Pour une meilleure visualisation des résultats, les valeurs sont indiquées pour un taux d'oxydation donné (0- 2,5- 5- 10 %), avec des légers décalages d'abscisse pour représenter simultanément les caractéristiques mécaniques consécutives à différentes conditions d'oxydation.

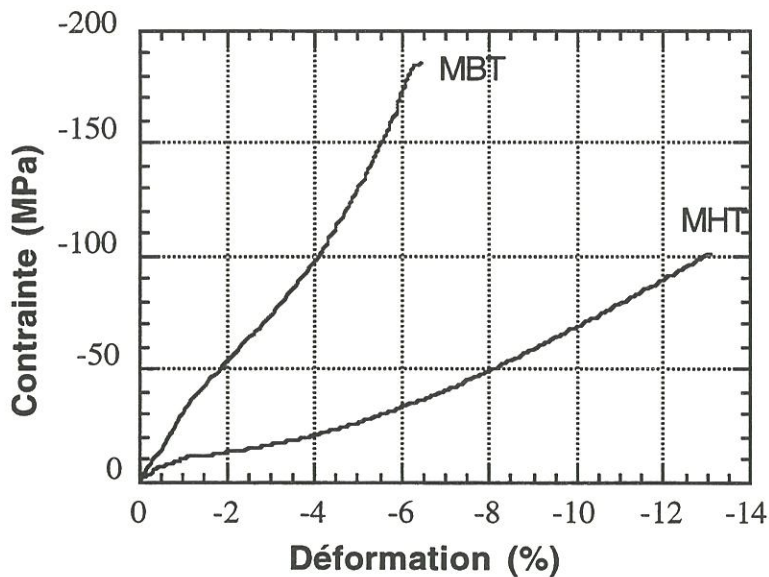
Les caractéristiques mécaniques du composite présentent à l'état initial une certaine dispersion (par exemple, environ 10% sur le module d'Young en traction). De manière générale, celle-ci a tendance à augmenter avec le taux d'oxydation, du fait du nombre important de paramètres entrant en ligne de compte (température, taux de catalyseur, disposition des strates, répartition de l'oxydation, ...) qui ne sont pas toujours parfaitement reproductibles . Il faut donc rester prudent dans l'analyse de ces résultats et ne prendre véritablement en considération que les tendances marquées.

### ***3.2.2- Evolution des propriétés en compression en Z***

La figure IV.3a montre un exemple de courbe contrainte-déformation obtenue pour le matériau MBT lors d'un essai de compression. La première partie de la courbe est quasi-linéaire. Le module d'Young est mesuré à



**Fig.IV.3 Courbe de comportement en compression Z**  
 a) matériau MBT  
 b) description schématique



**Fig.IV.4 Influence du THT sur le comportement en compression du matériau composite**



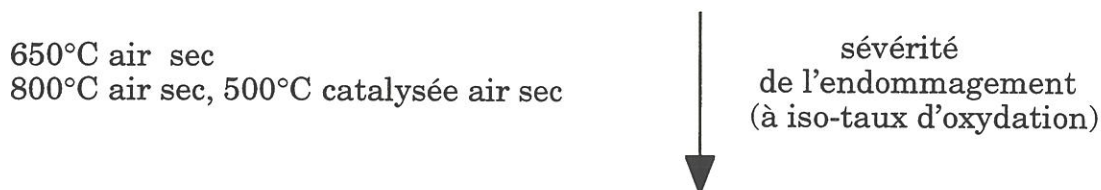
l'origine. La figure IV.3b représente le comportement schématique en compression de ces matériaux composites 2,5 D [147] que l'on peut décomposer en 4 étapes. La première et la troisième partie correspondent à des zones où le matériau travaille en compression élastique. Dans la deuxième étape, la pente s'adoucit : les différentes nappes qui composent le matériau se réordonnent en minimisant les espaces inter-nappes. Enfin, la dernière étape correspond à la rupture de l'éprouvette.

Le matériau MBT par rapport au matériau MHT présente à l'état initial (Fig.IV.4) :

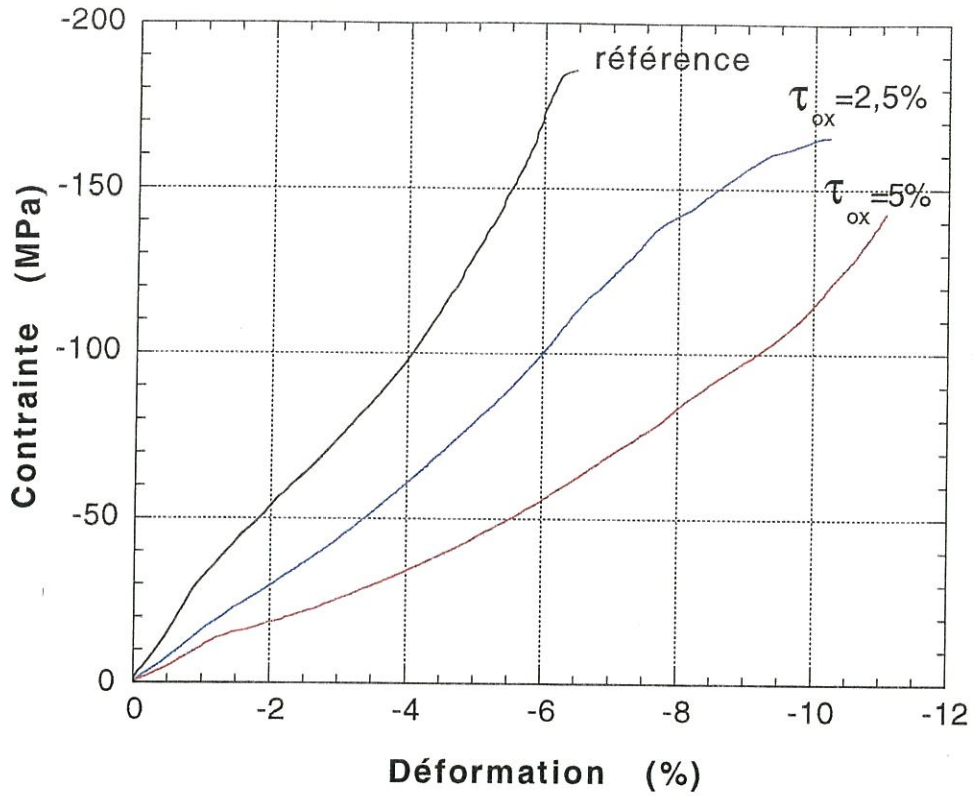
- un module initial plus important (2,5 GPA contre 2,15 GPa),
- une zone de linéarité plus importante,
- une déformation à la rupture pratiquement deux fois plus faible (- 6% au lieu de - 13%).

Ces essais mettent en évidence la grande déformation à la rupture suivant l'axe Z de ce type de matériau.

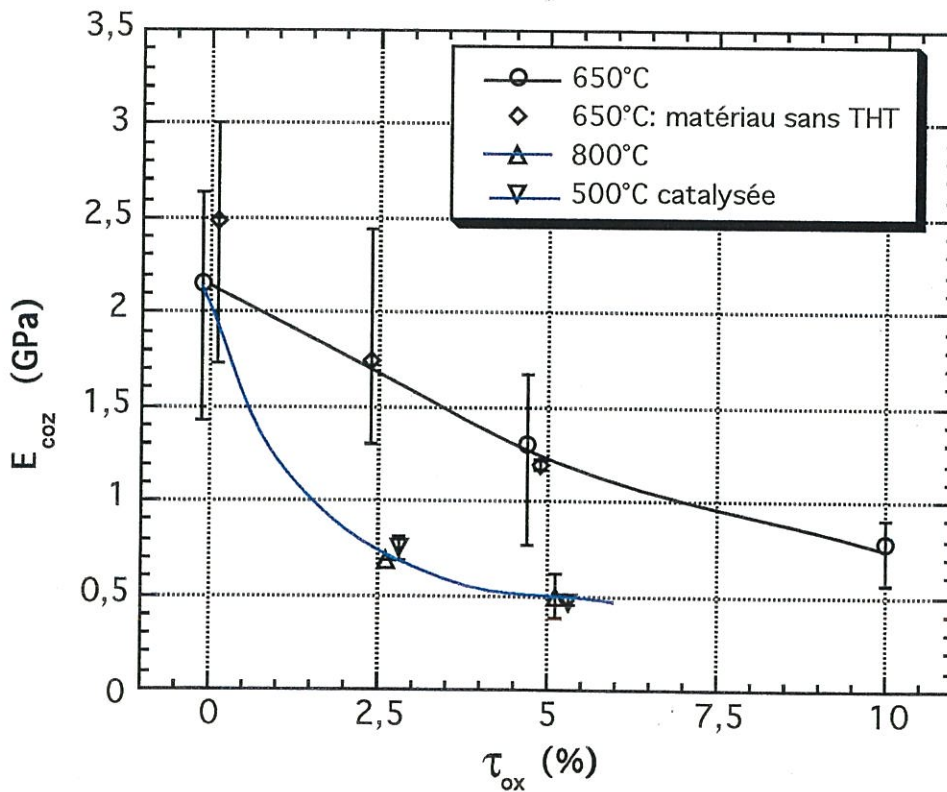
Les figures IV.5 et IV.6 montrent l'influence du taux d'oxydation sur le comportement en compression et l'évolution du module de compression en Z à l'origine, Ecoz. L'oxydation conduit à une diminution du module. Les matériaux MBT et MHT, à l'état oxydé, présentent des modules comparables. Pour le matériau MHT, la perte est de l'ordre de 40 % après 5 % d'oxydation à 650°C. Après oxydation, à 800 °C et 500 °C en présence de catalyseur, la perte est encore plus marquée (75%). Les pertes de module Ecoz décroissent en fonction des conditions d'oxydation dans l'ordre suivant :







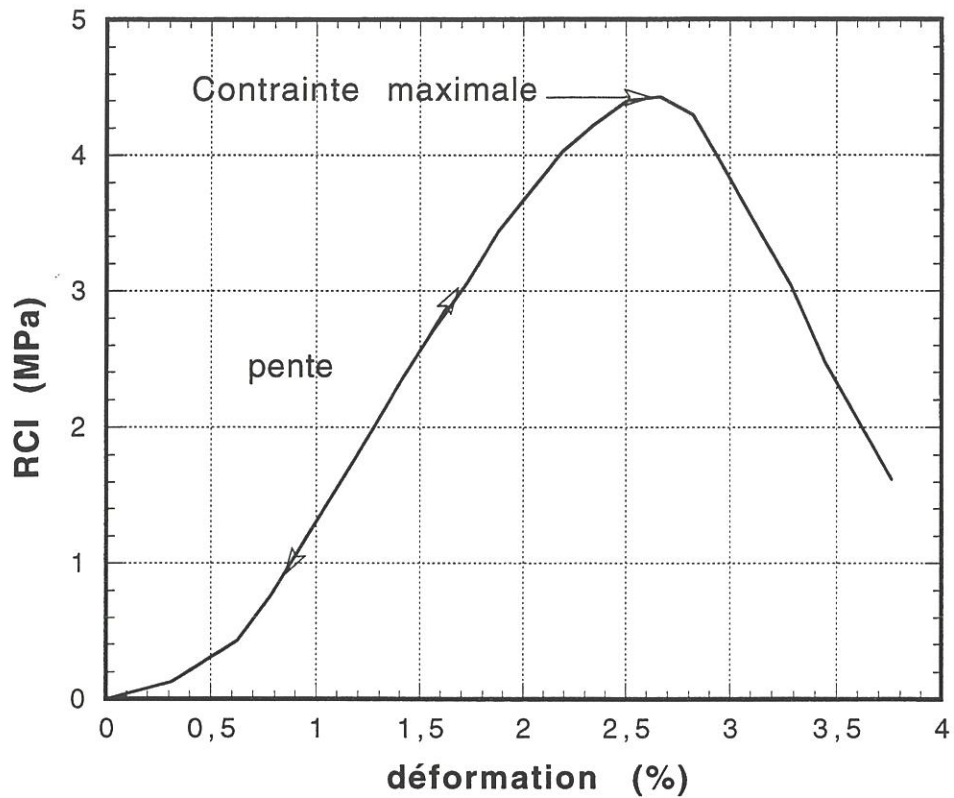
**Fig.IV.5** Influence de l'oxydation non catalysée à 650°C sur le comportement en compression du matériau MBT



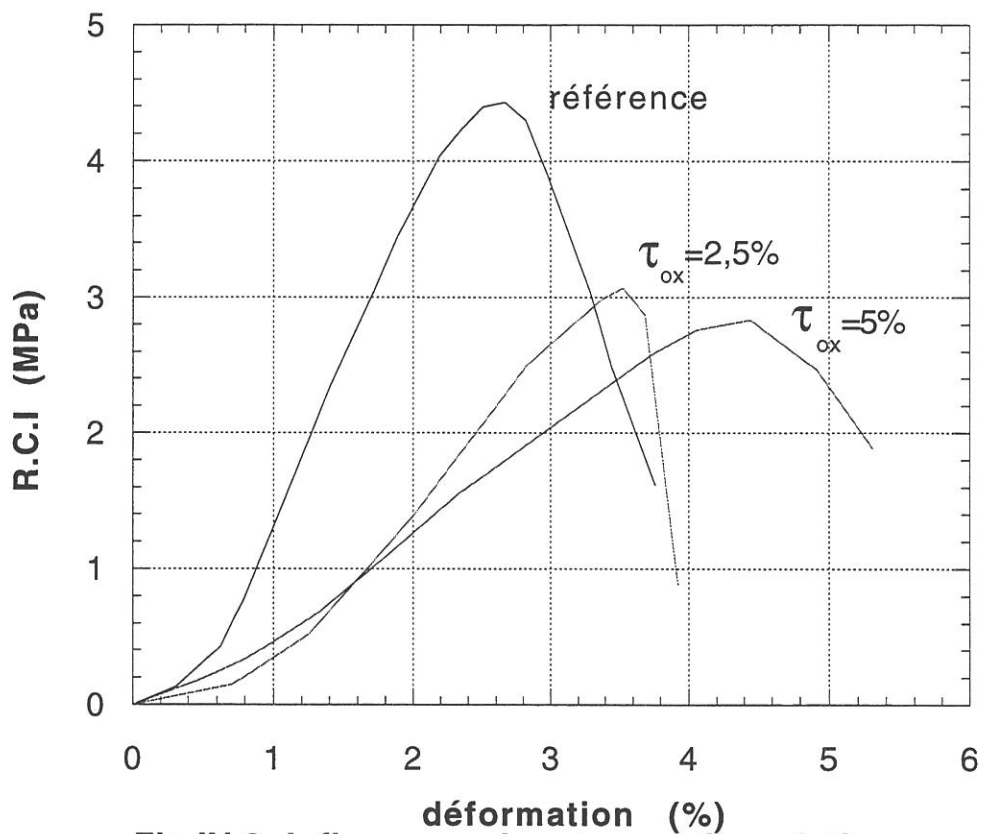
**Fig. IV.6** Evolution du module de compression Z après différentes oxydations







**Fig.IV.7 Courbe de référence du comportement en cisaillement interlaminaire du matériau MHT**



**Fig.IV.8 Influence du taux d'oxydation sur le comportement en cisaillement interlaminaire du matériau MHT oxydé à 650 °C**

Le tableau IV.4 montre l'influence du taux de fibres en Z sur l'évolution du module  $E_{coz}$  en fonction du taux d'oxydation . Sa réduction d'un facteur 2,5 fait chuter le module  $E_{coz}$  d'un facteur 4 à l'état initial et diminue légèrement la résistance du matériau à l'oxydation.

| Matériau | Eprouvette | Taux de fils Z     | $E_{coz}$<br>à $\tau_{ox} = 0\%$<br>(GPa) | variation du module $E_{coz}$<br>(%) |                    |
|----------|------------|--------------------|---|--------------------------------------|--------------------|
|          |            |                    |   | $\tau_{ox} = 5\%$                    | $\tau_{ox} = 10\%$ |
| MHTa     | ancienne   | $2,5 \times \beta$ | 8,35                                      | -35                                  | -46                |
| MHT      | ancienne   | $\beta$            | 2,15                                      | -39                                  | -64                |
| MHT      | nouvelle   | $\beta$            | 1,81                                      | -                                    | -                  |

Tableau IV.4 Influence du taux de fibres en Z sur l'évolution du module d'Young  $E_{coz}$  selon le taux d'oxydation (oxydation sous air sec à 650°C).

### ***3.2.3- Evolution des propriétés en cisaillement interlaminaire***

La figure IV.7 représente une courbe typique contrainte-déformation en cisaillement interlaminaire, pour le matériau MHT. Au cours des oxydations, la pente, qui est à relier au module de cisaillement, ainsi que la valeur de la contrainte max, ont tendance à diminuer (Fig.IV.8).

Il est important de noter que cet essai est sensible à la planéité des nappes situées dans le plan médian et à la densité. En effet, pour des conditions d'oxydation similaires, des éprouvettes présentant des ondulations au niveau de la partie médiane ont des contraintes à rupture plus élevées.(schémaIV.1). La présence d'ondulation favorise une rupture où la fissure se propage en traversant en final une nappe. D'autre part, il apparaît (Fig.IV.9), à travers la dispersion, que la contrainte à rupture est une fonction croissante de la densité géométrique pour les faibles densités. La contrainte max se stabilise ensuite aux fortes densités. Dès lors, on peut penser que le matériau le mieux densifié

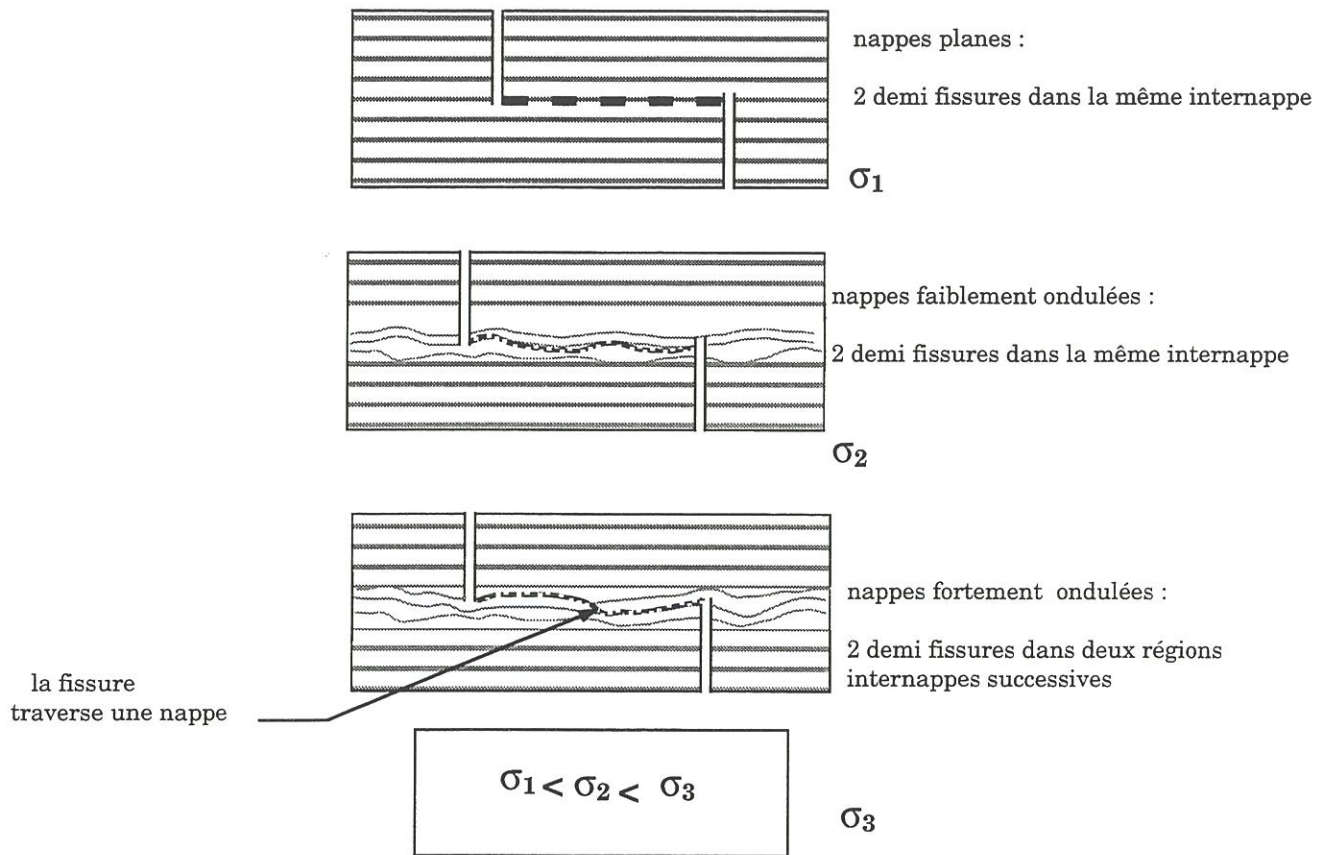


Schéma IV.1 Influence de l'ondulation des nappes sur la résistance au cisaillement interlaminaire

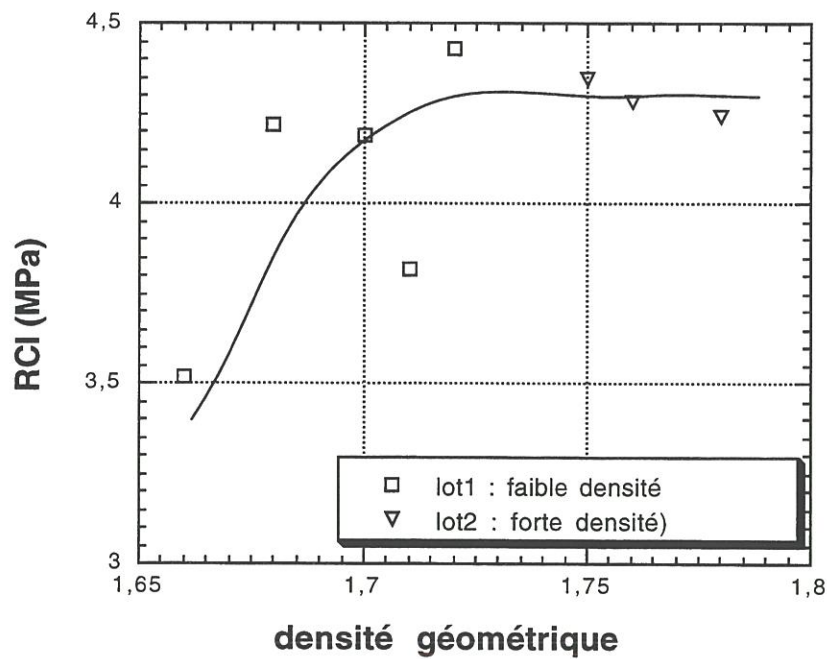
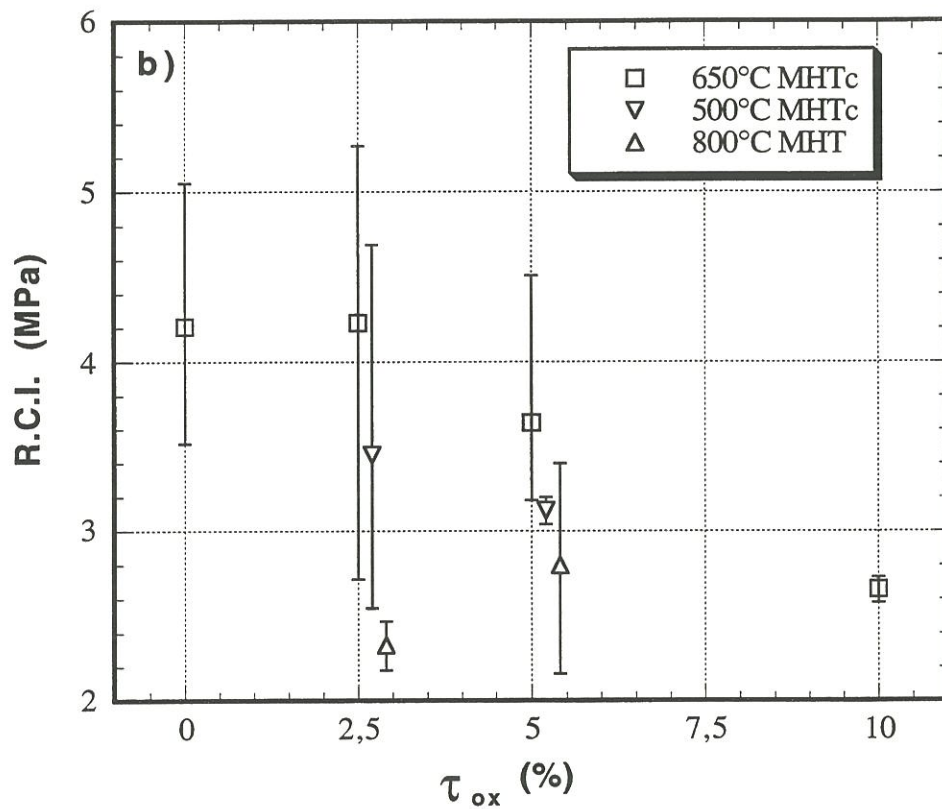
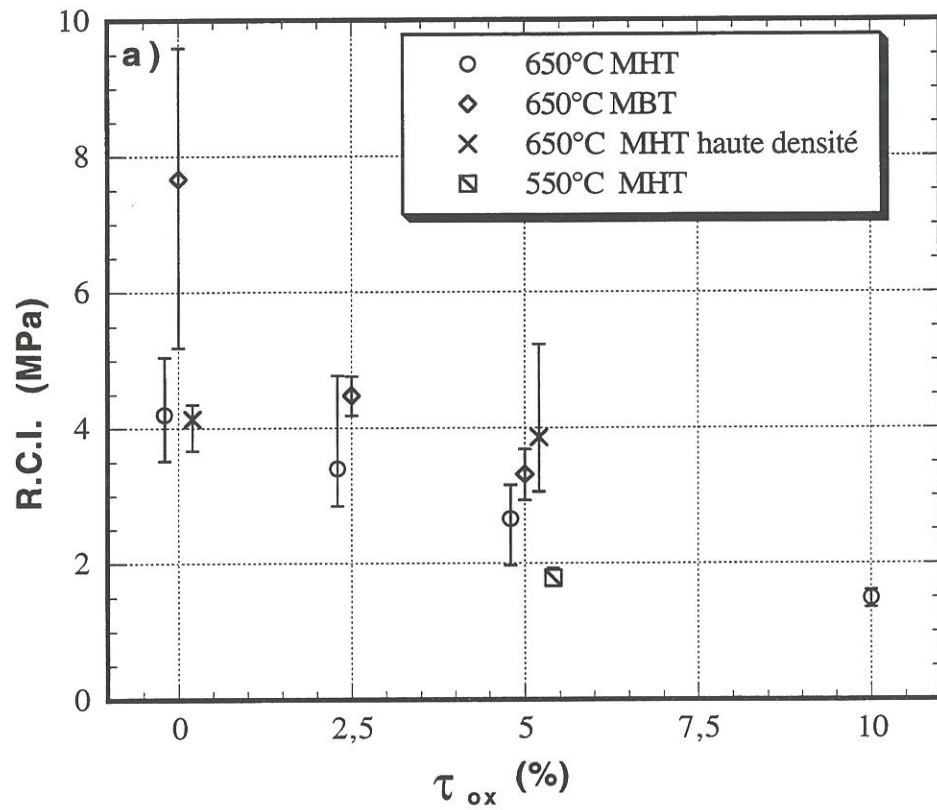


Fig.IV.9 Influence de la densité géométrique sur la contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire pour le matériau MHT



**Fig.IV.10 Influence de l'oxydation sur la résistance au cisaillement interlaminaire**

**a) Oxydation non catalysée**

**b) Vitesses d'oxydation rapides**



aura à iso-taux d'oxydation la meilleure résistance au cisaillement interlaminaire.

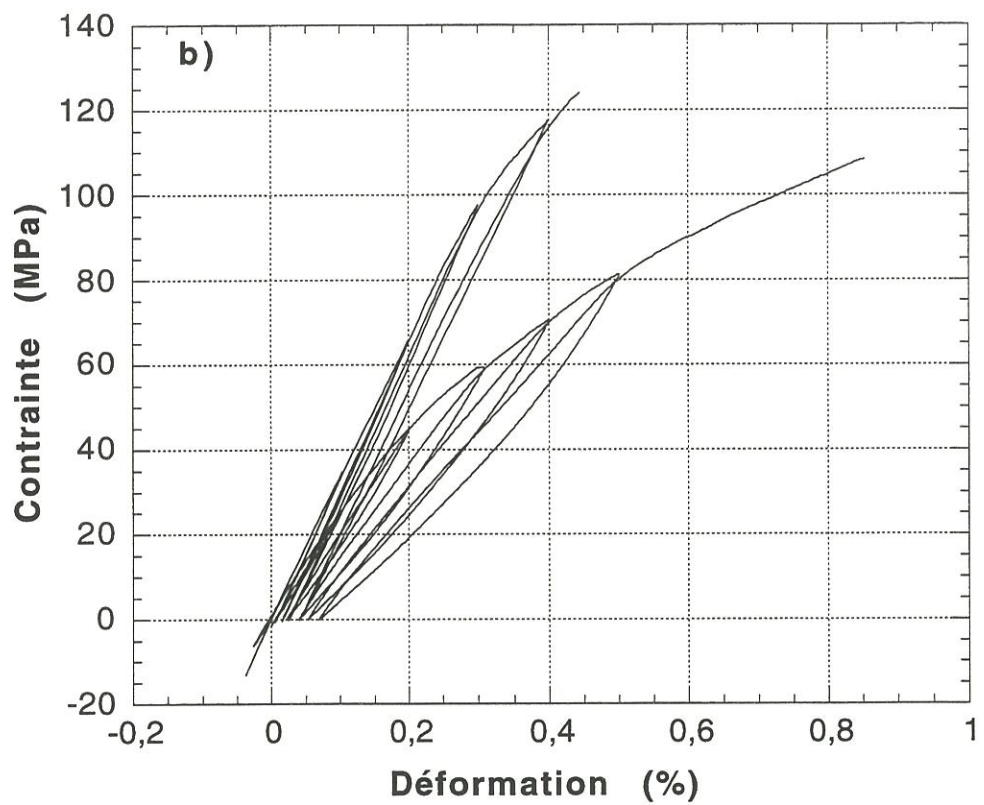
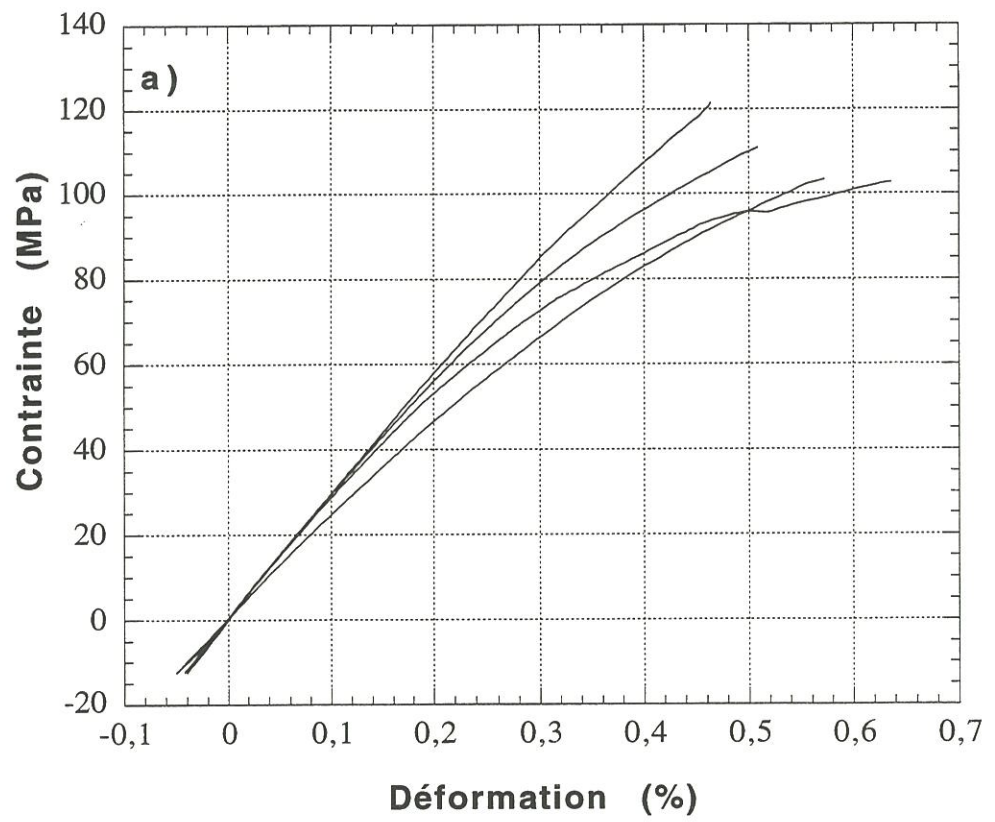
L'évolution de la contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire en fonction du taux oxydation est représentée à la figure IV.10. Le THT conduit à un abaissement de cette contrainte à l'état initial (4,2 MPa contre 7,7 MPa pour le matériau non traité). Cependant, sa diminution en fonction de l'oxydation est moins rapide que pour le matériau non traité thermiquement. Elle suit une loi quasi linéaire en fonction du taux d'oxydation pour atteindre -65 % à 10 % d'oxydation.

| Matériau | Eprouvette     | Taux de fibre en Z | $\sigma_{\max}$ initial (MPa) | variation de la RCI (%)    |                          |                           |
|----------|----------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
|          |                |                    |                               | $\tau_{\text{ox}} = 2,5$ % | $\tau_{\text{ox}} = 5$ % | $\tau_{\text{ox}} = 10\%$ |
| MHTa     | entaille avant | $2,5 \times \beta$ | 13                            |                            | - 9,3                    | - 40                      |
| MHT      | entaille avant | $\beta$            | 4,2                           | - 50                       | - 62                     |                           |
| MHT      | entaille après | $\beta$            | 4,2                           | - 20                       | - 35                     | - 65                      |
| MBT      | entaille après | $\beta$            | 7,7                           | - 43                       | - 57                     |                           |

Tableau IV.5 Influence du taux de fibres en Z, des entailles et du THT sur l'évolution de la contrainte max des éprouvettes de cisaillement interlaminaire au cours de l'oxydation (ent. : entaille)

Le tableau IV.5 montre l'influence du taux de fibres en Z, des entailles et du THT sur l'évolution de la résistance au cisaillement interlaminaire en fonction du taux d'oxydation. La résistance du matériau MHT à l'état initial au cisaillement interlaminaire est sensiblement proportionnelle au taux de fibres en Z, comme on pouvait l'attendre.

De même, la réduction du taux de fibres en Z favorise la dégradation des propriétés mécaniques au cours de l'oxydation (perte de résistance au cisaillement interlaminaire de 10 à de 60 % à 5 % d'oxydation).



**Fig.IV.11 Dispersion du comportement mécanique du matériau MHT : a) traction monotone, b) traction cyclée**

L'usinage des entailles **préalablement** à l'oxydation, favorise une baisse de la résistance au cisaillement interlaminaire au cours de l'oxydation ( passage de 20 à 60 % pour  $\tau_{ox} = 2,5 \%$  ). Elle n'évolue plus de façon notable au delà. On peut penser qu'à iso-taux d'oxydation, l'usinage de ces entailles a favorisé l'oxydation du matériau dans la zone où la fissuration doit s'amorcer. Cette zone étant davantage dégradée, la résistance au cisaillement interlaminaire est plus faible.

### ***3.2.4 Evolution des propriétés en traction***

#### **a) Matériau de référence**

L'étude du comportement mécanique en traction du matériau MHT sous sollicitation monotone ou cyclée fait apparaître la dispersion sur l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation (Fig.11a et 11.b). En traction simple, la déformation à rupture se situe entre 0,46 et 0,85 % pour des contraintes à ruptures de 120 à 100 MPa. L'augmentation de la déformation à rupture semble associée à une diminution de la contrainte correspondante. En sollicitation cyclée, la surface des cycles pour des sollicitations comparables peut varier de manière importante sur le matériau MHT. L'ensemble des essais en traction sur le matériau de référence conduit aux caractéristiques moyennes suivantes: un module d'Young en traction de l'ordre de 30 GPa, une contrainte à rupture de 110 MPa et une déformation à rupture de 0,5%. Les cycles de charge et de décharge montrent un comportement non réversible du matériau (existence de déformations résiduelles). Le comportement à rupture observé est du type **non linéaire endommageable**, avec une partie non linéaire relativement importante par rapport à la partie linéaire [148].



### b) Matériau oxydé

La figure IV.12 montre l'influence du taux d'oxydation sur le comportement mécanique du matériau MHT, oxydé à 650°C. Le changement est assez important lors des tout premiers pourcents, entre 0 et 5% d'oxydation. Entre 5 et 10%, le comportement est moins affecté.

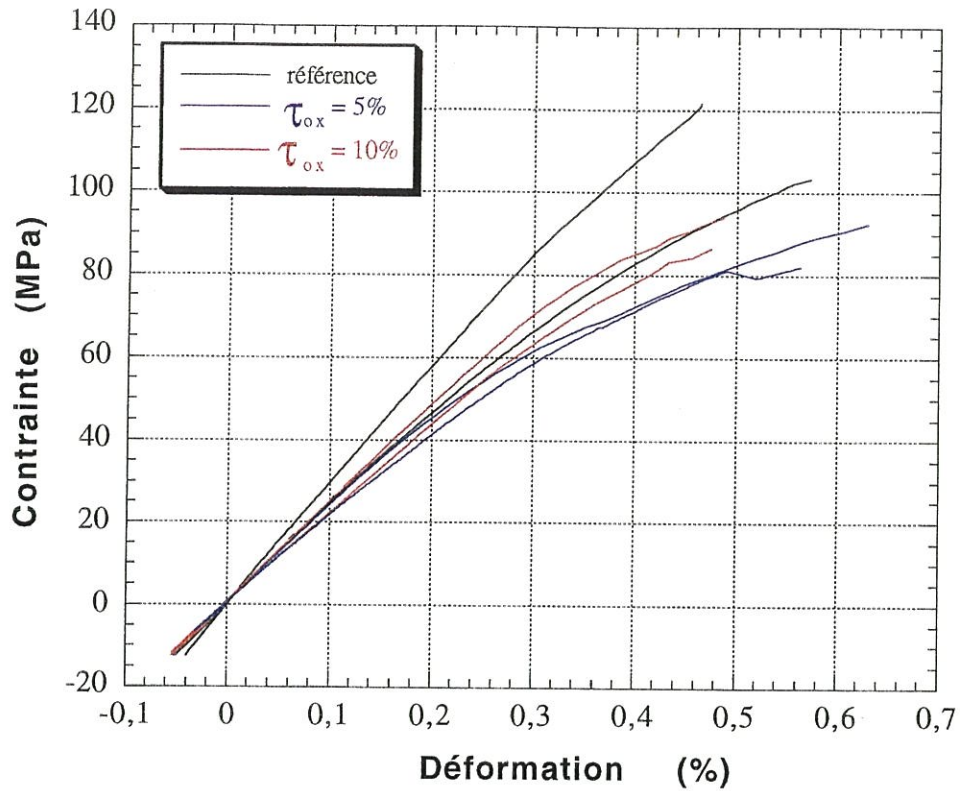
La figure IV.13 montre le comportement mécanique du matériau MHT à 5% d'oxydation pour diverses températures d'oxydation. Dans le domaine de température considéré [550°C ; 800 °C], l'oxydation non catalysée conduit à une diminution de la contrainte à rupture. Le matériau oxydé à 550°C présente une contrainte à rupture prématurée (67 MPa à 0,3 %). Par contre, avant rupture, les courbes sont proches de celle du comportement du matériau de référence non oxydé.

Les différents essais menés sur des éprouvettes oxydées montrent que l'oxydation conduit à une augmentation de la dispersion au niveau des courbes de comportement. . Compte tenue de la dispersion (obtenue en règle générale sur trois essais), il n'est pas raisonnable de détailler trop précisément la courbe de comportement. De même, un enregistrement sous sollicitation cyclée en traction par condition d'essai, n'est pas suffisant pour établir des corrélations solides entre l'évolution de l'endommagement et les conditions d'oxydation l'oxydation.

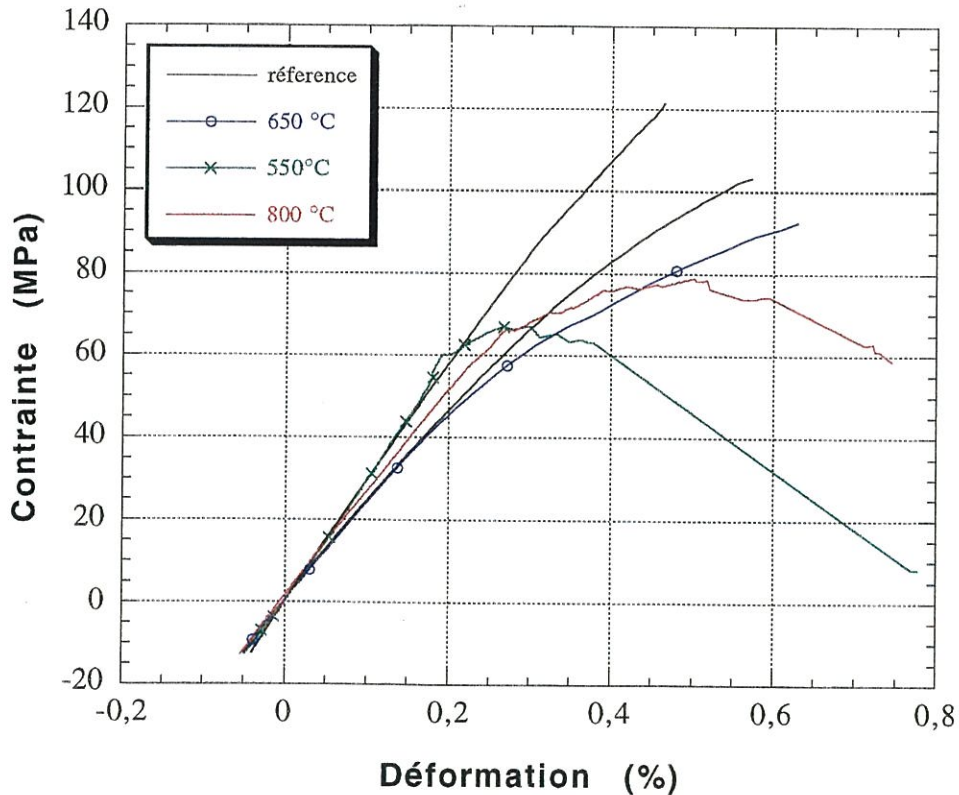
Ainsi, la caractérisation du comportement mécanique des composites C/C 2,5 D en traction suivant les conditions d'oxydation, repose sur les deux grandeurs suivantes :

- la contrainte à rupture en traction, qui demeure la valeur la moins dispersée,
- le module d'Young en compression et en traction suivant X.





**Fig.IV.12 Influence du taux d'oxydation à 650°C sur le comportement en traction du matériau MHT**



**Fig. IV.13 Influence de la température d'oxydation sur le comportement mécanique du matériau MHT à  $\tau_{ox} = 5\%$**



Les figures IV.14 à IV.16 représentent l'évolution du comportement en traction, de la contrainte à rupture et du module d'Young à l'origine en fonction du taux d'oxydation pour des conditions d'oxydation différentes.

- Les matériaux MHT et MBT, à l'état initial, ont sensiblement les mêmes contraintes à rupture (Fig. IV.15a). A basse température, ils subissent, de manière similaire, des pertes de résistance à rupture significatives.
- De manière identique aux sollicitations en cisaillement interlaminaire ou en compression, les oxydations non catalysées à 800°C et surtout à 550°C sont les plus défavorables pour les éprouvettes de traction (Fig. IV.15b)
- L'évolution de la perte des modules d'Young à l'origine (exprimé en pourcents) en fonction du taux d'oxydation est représentée aux figures IV.16a,b,c. En effet, les modules initiaux ont été mesurés avant oxydation. Pour cela, les éprouvettes ont subi des contraintes faibles de (-12,5 à 12,5 MPa). La dispersion des valeurs initiales est de l'ordre de 10 %. La mesure initiale du module a l'inconvénient de provoquer un micro-endommagement du matériau et d'augmenter ainsi légèrement la vitesse d'oxydation. Cependant, elle a l'avantage de diminuer la dispersion sur l'évolution de la valeur des modules en fonction de l'oxydation.

Les essais de compression et de traction conduisent sensiblement à des valeurs de modules identiques.

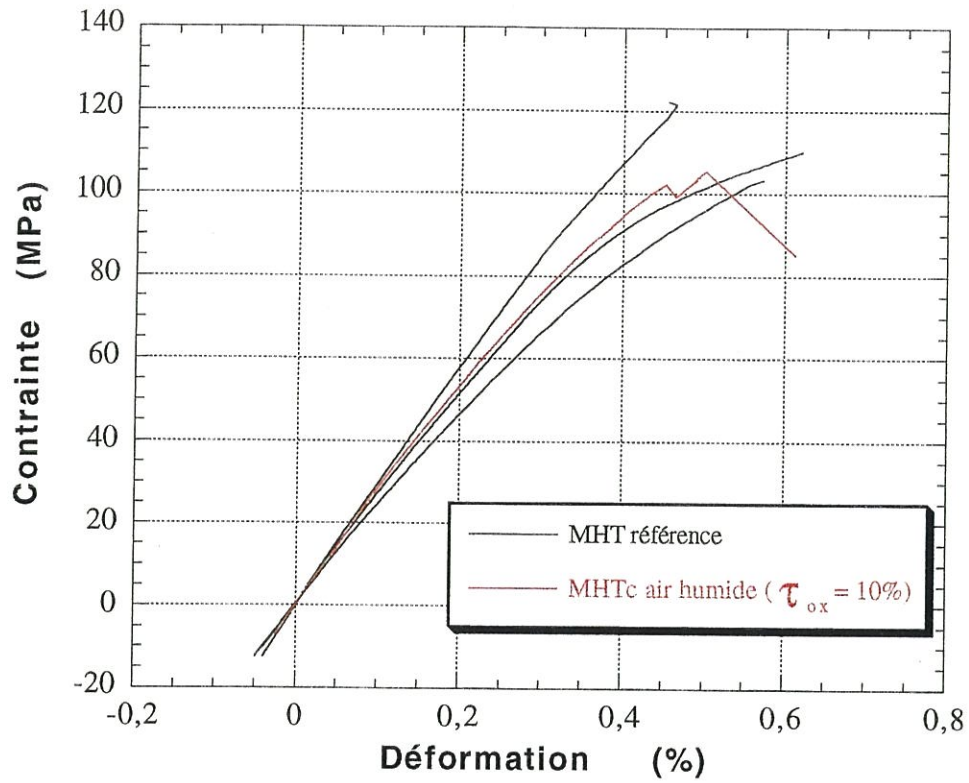
Les évolutions des modules (Fig. IV.16) suivent, dans l'ensemble, celle de la contrainte à rupture à quelques différences près.

- A 650°C, les matériaux MBT et MHT subissent les mêmes pertes alors qu'à 550°C, le matériau MBT est plus affecté.

La dispersion sur les valeurs ne permet pas de conclure sur une influence particulière de la température d'oxydation sur le module .

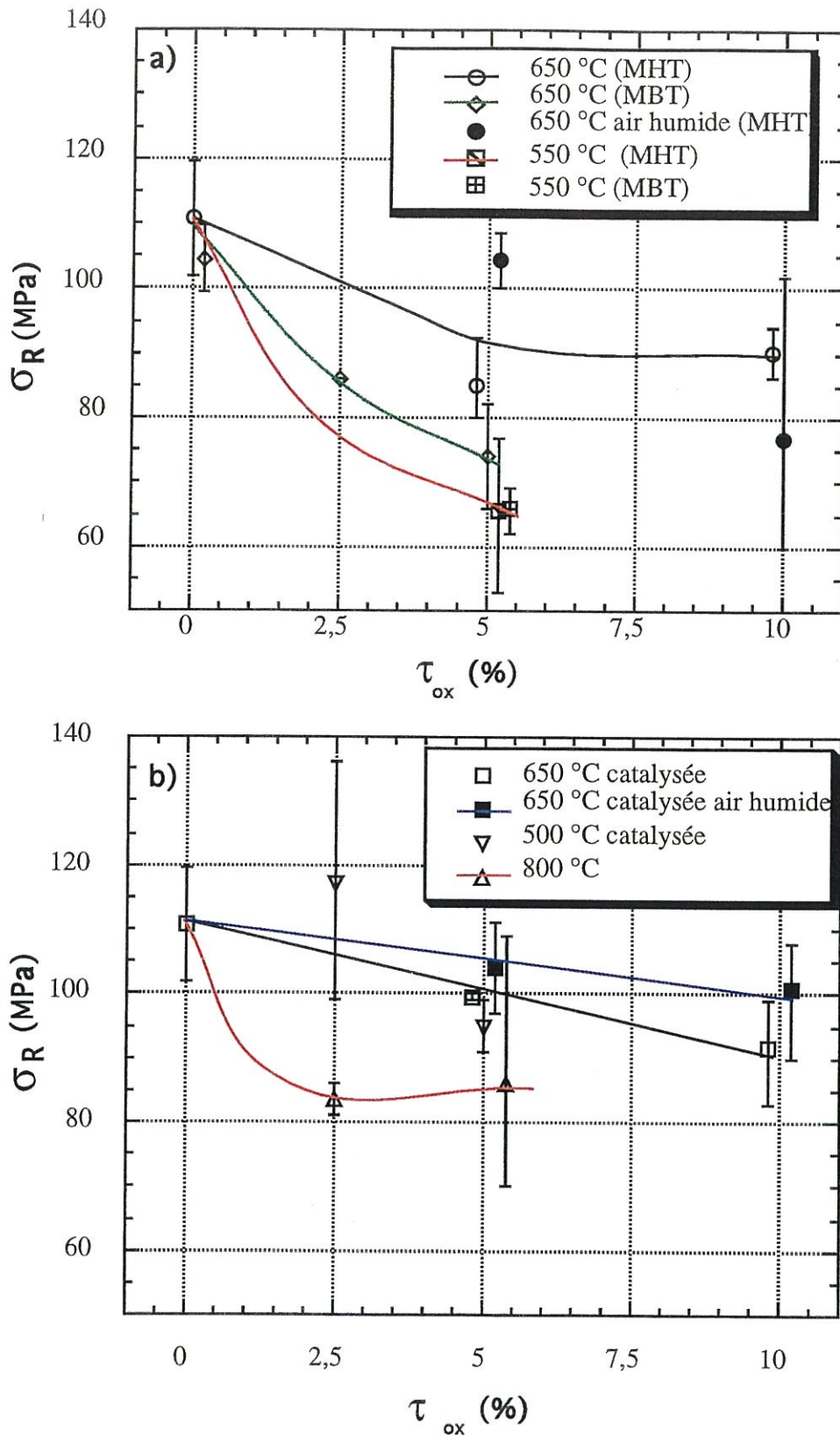






**Fig.IV.14** Influence de l'oxydation catalysée sous air humide à 550°C sur le comportement en traction du matériau MHT dans la direction X

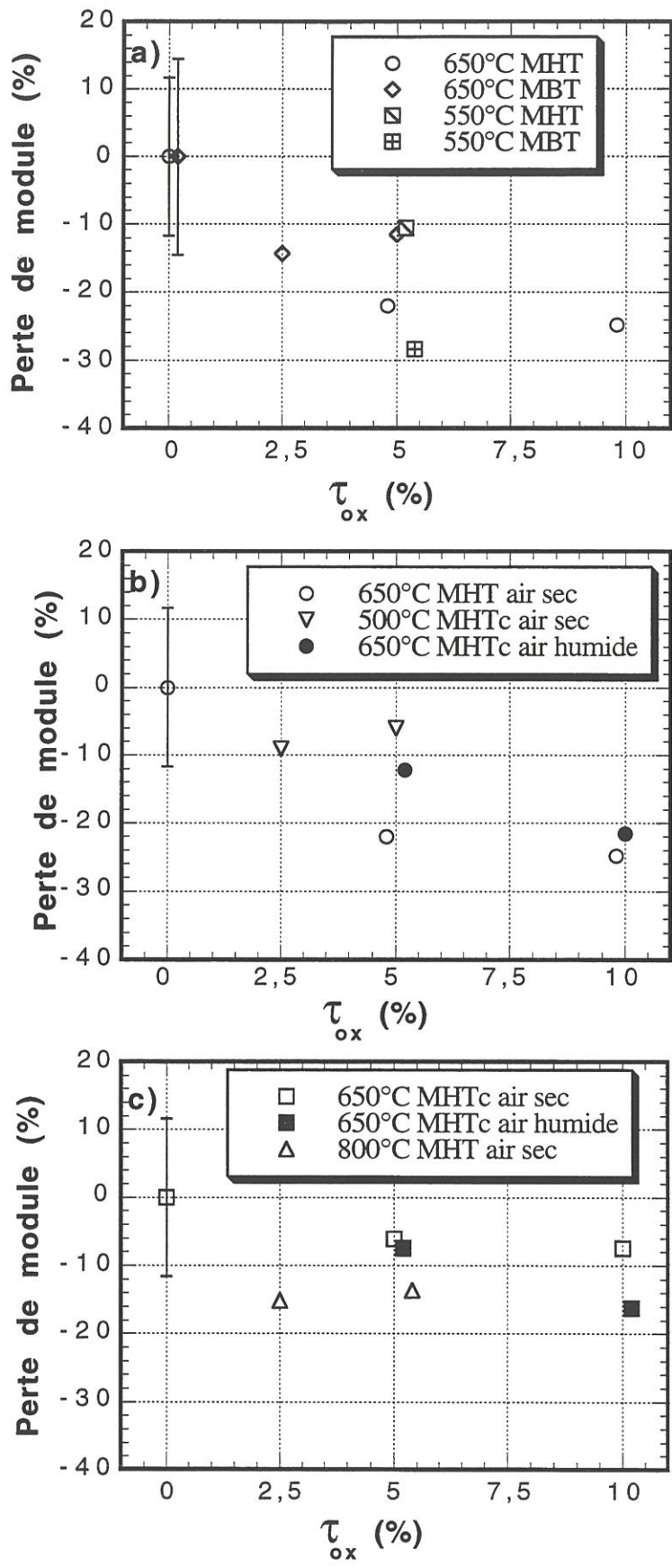




**Fig.IV.15** Evolution de la contrainte à rupture en traction dans la direction X après différentes oxydations :  
 a) Oxydations lentes  
 b) Oxydations rapides (matériau MHT)







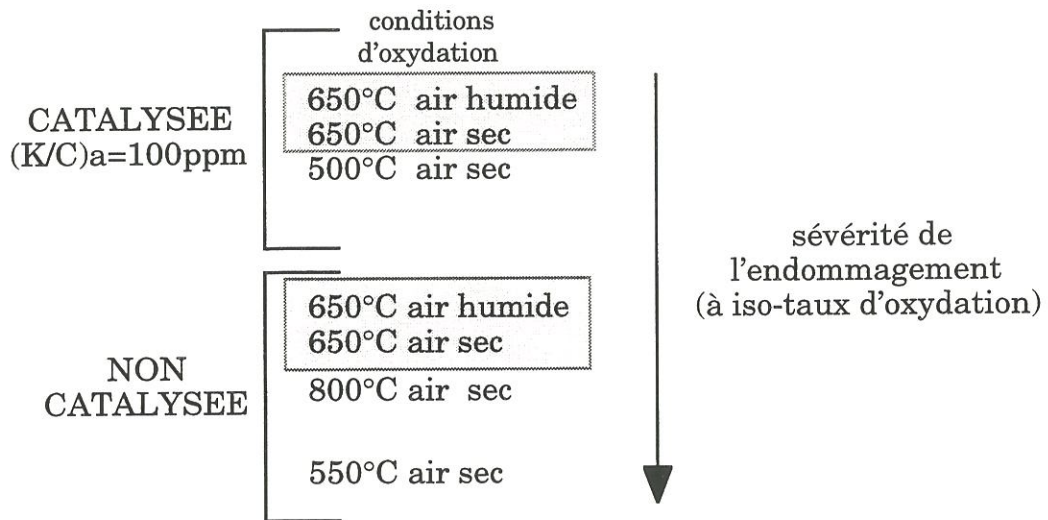
**Fig.IV.16. Evolution du module d'Young en traction après différentes oxydations :**

**a) influence du THT**

**b) Influence de l'humidité et du catalyseur**

**c) vitesses d'oxydation rapides**

L'ensemble des résultats obtenus sous sollicitation uniaxiale en traction peut se résumer selon le classement des conditions d'oxydation conduisant aux pertes des propriétés mécaniques les plus importantes :



Ce classement souligne que les réactions en absence de catalyseur sont les plus endommageantes pour le composite C/C et plus particulièrement à basse température. A iso-taux d'oxydation, la chute des propriétés mécaniques est moindre en présence de catalyseur. La présence de vapeur d'eau a tendance à limiter très légèrement la diminution des propriétés mécaniques.

### 3.3- Résultats morphologiques

#### 3.3.1- Evolution de la densité et de la porosité

La densité géométrique et la densité à l'hélium ont été mesurées avant et après oxydation. Le couplage des 2 mesures de densité permet d'obtenir la porosité relative exprimée en % par rapport au volume géométrique.

La figure IV.17 montre les variations de la porosité des matériaux MHT et MBT à l'état initial, en fonction de la densité géométrique des éprouvettes.

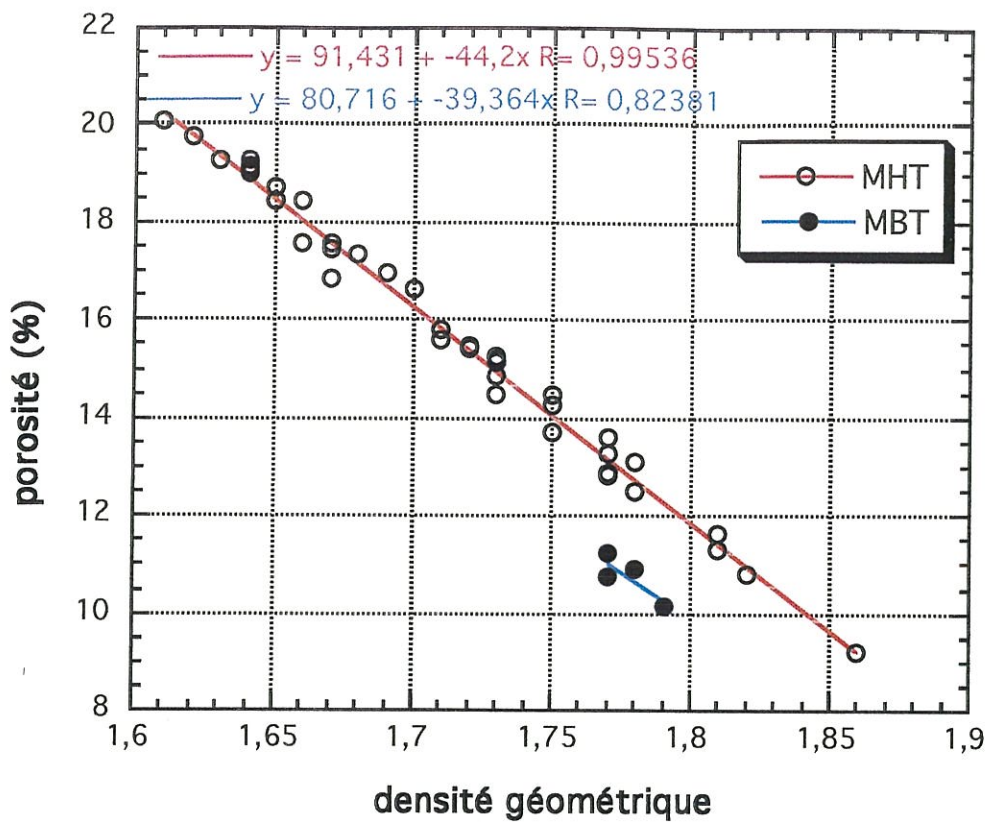


Fig.IV.17 Porosité ouverte initiale des matériaux MHT et MBT en fonction de la densité géométrique

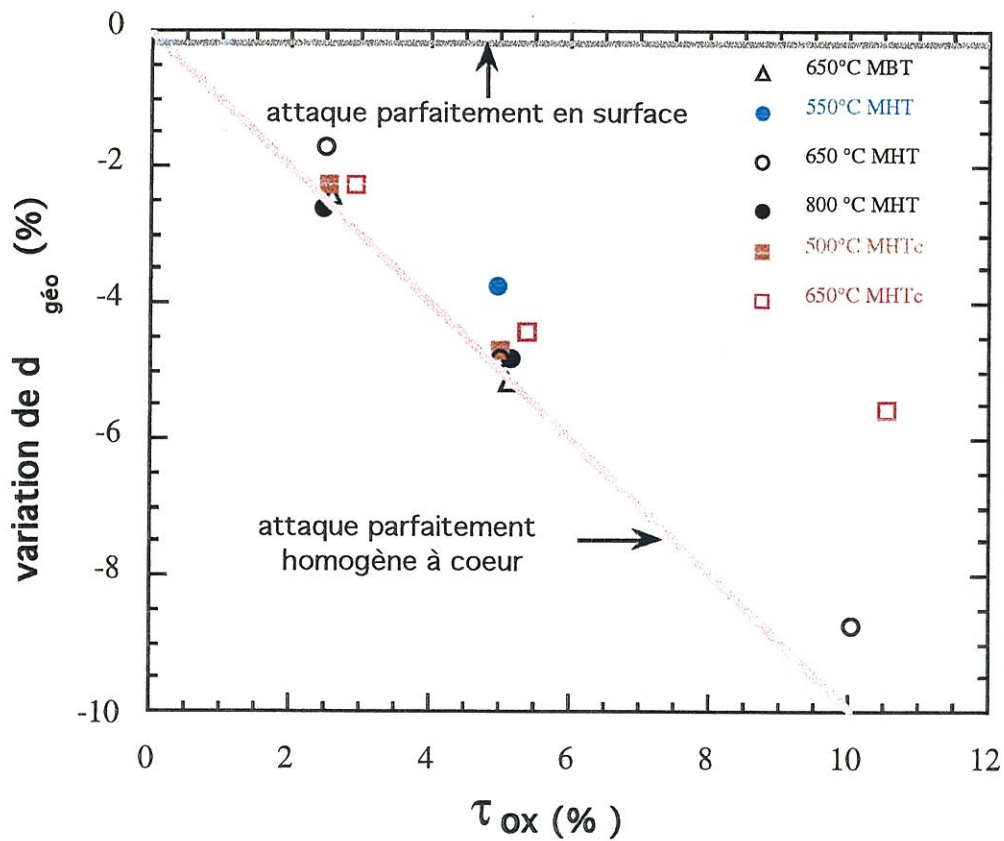


Fig.IV.18 Evolution de la densité géométrique en fonction du taux d'oxydation selon les conditions d'oxydation





Les éprouvettes présentent des densités géométrique différentes. La porosité est une fonction linéaire décroissante de la densité géométrique allant de 20 % à 10 % pour des densités respectives de 1,61 à 1,86.

L'oxydation augmente la porosité. La figure IV.18 représente l'évolution relative de la densité géométrique en fonction du taux d'oxydation selon le type de matériau et les conditions d'oxydation. On n'observe pas, de manière générale, de différences notables au niveau de l'évolution de la densité géométrique entre les matériaux et les conditions d'oxydation. La diminution de la densité est proportionnelle au taux d'oxydation. A 10 % d'oxydation, la diminution de densité géométrique du matériau ayant subi une oxydation catalysée, est moins importante par rapport au matériau sans catalyseur, ce qui traduit une attaque du matériau localisée plus en surface . La densité à l'hélium croit très légèrement au cours de l'oxydation (de l'ordre de 1 %).

### ***3.3.2- Observations microscopiques***

Précédemment, les observations des figures d'attaque sur les matériaux oxydés avait été réalisées en surface. Dans ce chapitre, elles ont porté sur les faciès de rupture des éprouvettes de cisaillement et de traction observés au MEB à effet de champ. Les faciès de rupture en cisaillement interlaminaire permettent d'observer les conséquences de l'oxydation à coeur du matériau sur les nappes et les fils Z alors que ceux de traction sont intéressants pour les fils X et Y.

a) Matériaux non oxydés

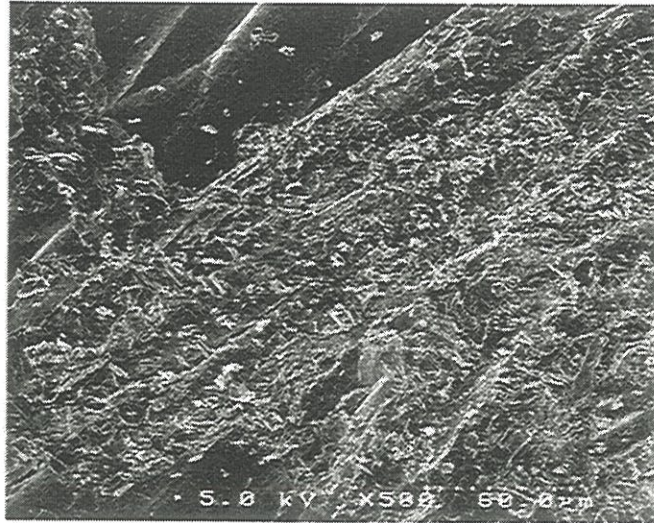
L'observation des faciès de rupture des éprouvettes de résistance au cisaillement interlaminaire montre que :

- la fissuration se fait toujours entre la nappe Y et la nappe X inférieure,
- les nappes, en surface de rupture, ne présentent pratiquement pas d'altération suite à leur décohésion (vue 2,3) ( le matériau MBT est un peu plus altéré que le matériau MHT) (Vue 1 ),
- les nappes X présentent des fissures longitudinales (Vue 2), les nappes Y des fissures transversales aux fils (Vue 3),
- la rupture des fils Z, dirigés le plus souvent de la nappe Y vers la nappe X, est localisée à l'intersection avec la nappe X . A ce niveau, le diamètre des fils Z est plus petit. Ainsi après extraction des deux parties , le faciès contenant la nappe Y, contient la majorité des fils Z émergents. On constate également que ces fils sont vrillés (Vue 4).
- En assimilant la section d'un fil Z à une ellipse, on constate que la rupture se fait sensiblement dans le plan de la nappe lorsque le grand axe de l'ellipse est parallèle à la direction principale de la nappe.(Vue 5).

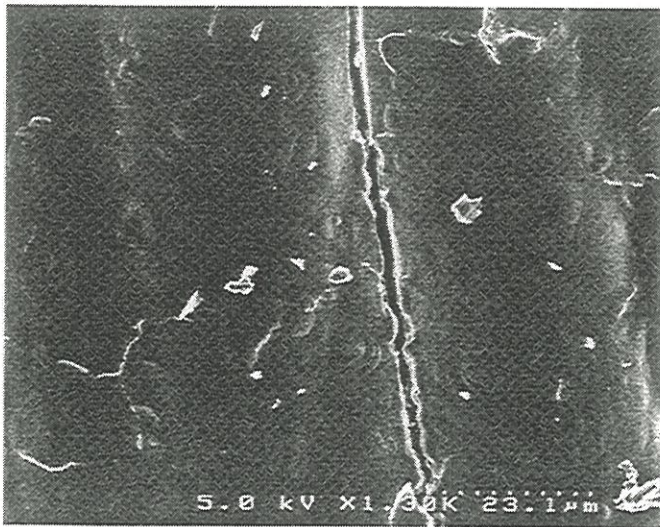
L'observation comparative des faciès de rupture des matériaux de référence MBT et MHT au niveau des fils X conduit aux remarques suivantes :

- le faciès de rupture des fibres du matériau MHT (Vue 6) présente un caractère plus granuleux que celui du matériau MBT (Vue7)
- le matériau MHT présente des longueurs de déchaussement plus importantes (Vue 8),
- le THT entraîne une diminution des agrégats matriciels sur les fibres après rupture (Vue 9)

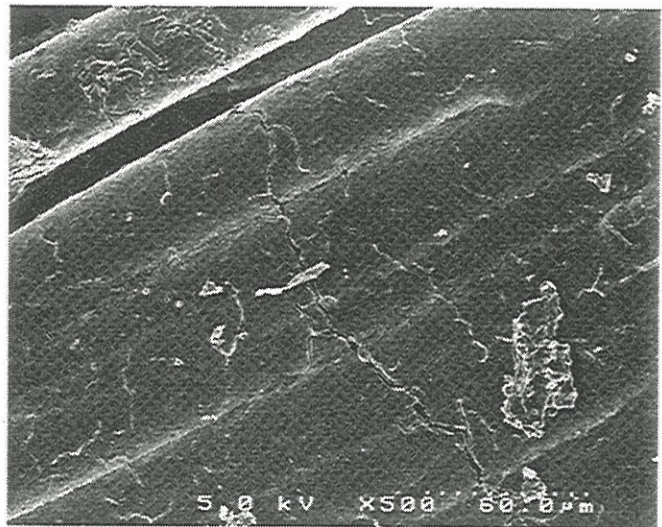




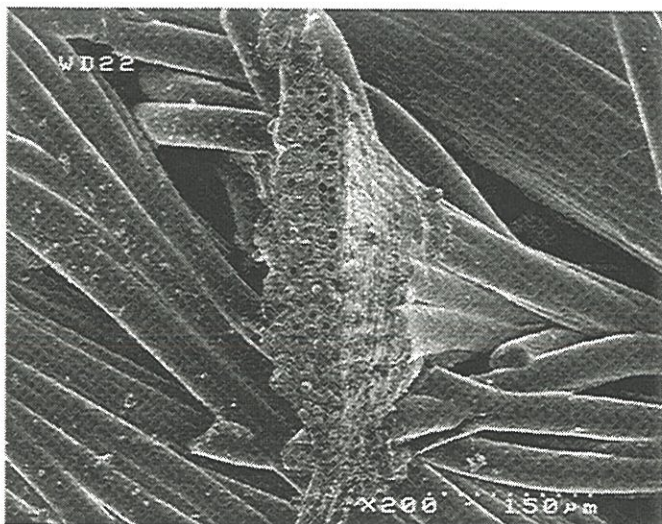
Vue 1 Présence d'agrégats en surface de rupture pour le matériau MBT



Vue 2 Fissure longitudinale suivant X



Vue 3 Fissure perpendiculaire aux fils Y



Vue 4

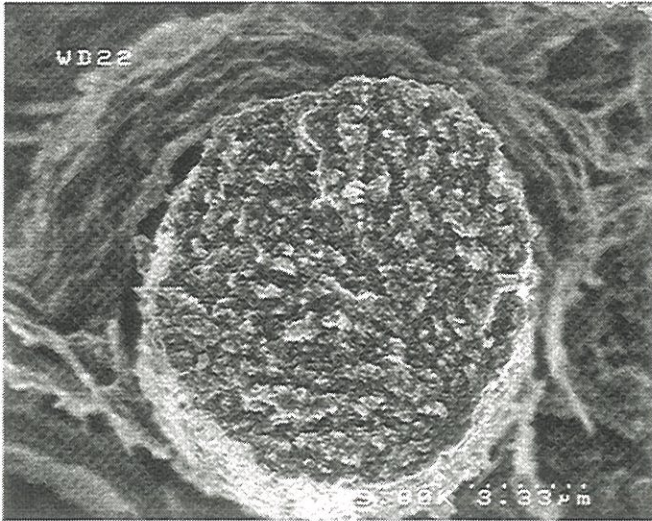


Vue 5

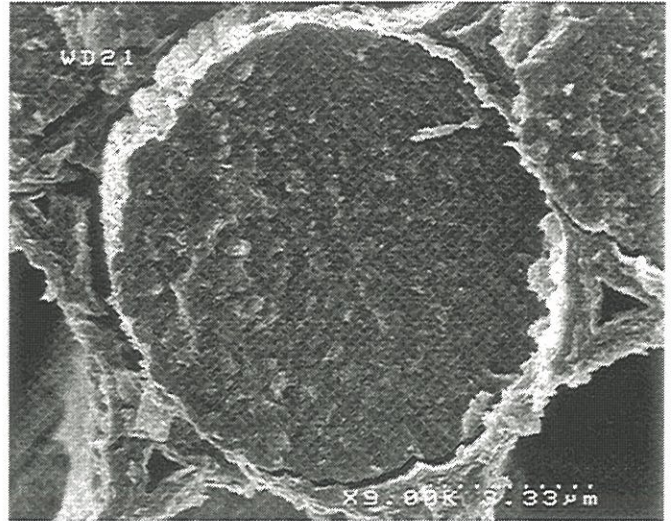
Observations microscopiques sur les facies de rupture en cisaillement interlaminaire



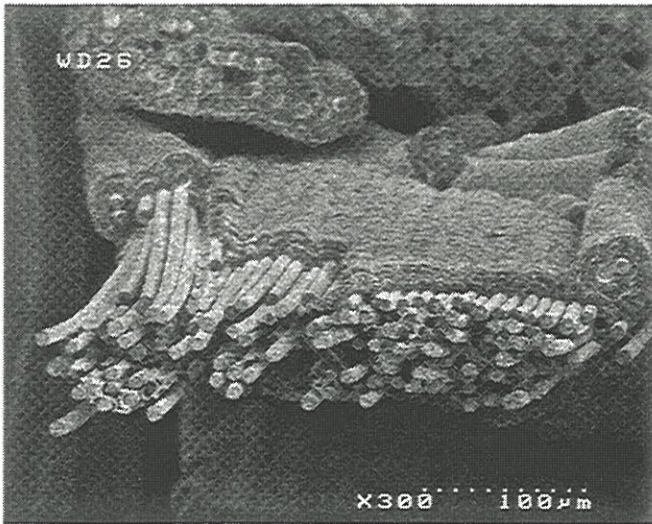




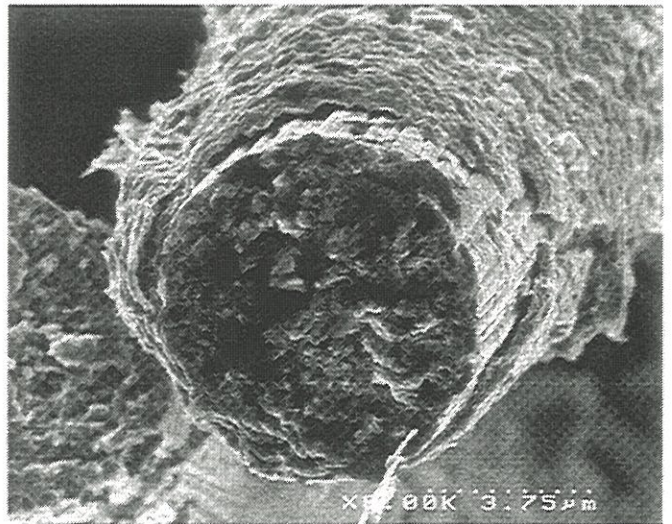
Vue 6



Vue 7



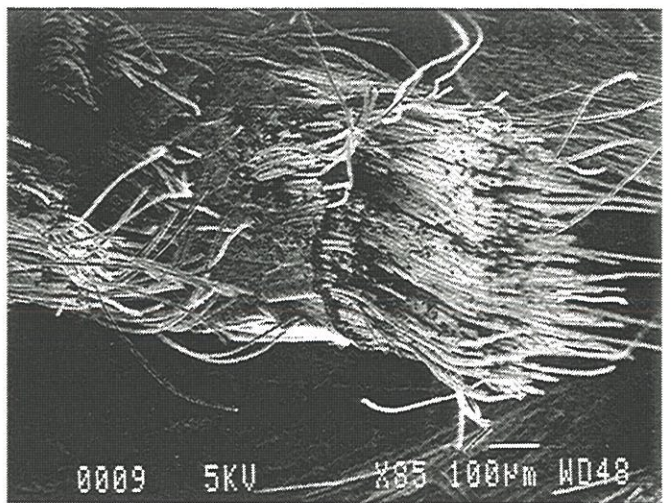
Vue 8



Vue 9



Vue 10



Vue 11





- les fils X ont tendance à se rompre en laissant apparaître une surface de rupture plus tourmentée dans la matrice (marches d'escalier). Cette tendance croît avec l'oxydation (Vues 10,11),
- la rupture des fils Y<sub>i</sub> se fait transversalement à leur axe principal,
- les faciès de rupture des fils Z sont similaires à ceux observés sur les faciès, de rupture des éprouvettes de cisaillement interlaminaire.

#### b) Matériaux oxydés

On constate pour les oxydations non catalysées, à iso-taux d'oxydation, une **attaque de l'interface fibre-matrice des fils Z** de plus en plus marquée, lorsque la température baisse de 800°C à 550°C.

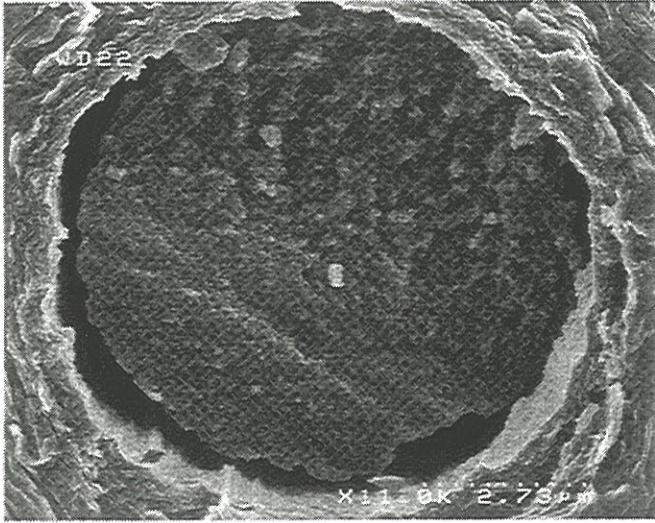
- pour ( $\tau_{ox} = 2,5\%$ , 800°C), les fils Z présentent localement des attaques dans la zone interfaciale fibre-matrice (Vue 12).
- pour ( $\tau_{ox} = 5\%$ , 550°C), cette zone est **uniformément attaquée** quel que soit le fil considéré (Vue 13)

Pour les oxydations catalysées, on observe sur les faciès de cisaillement :

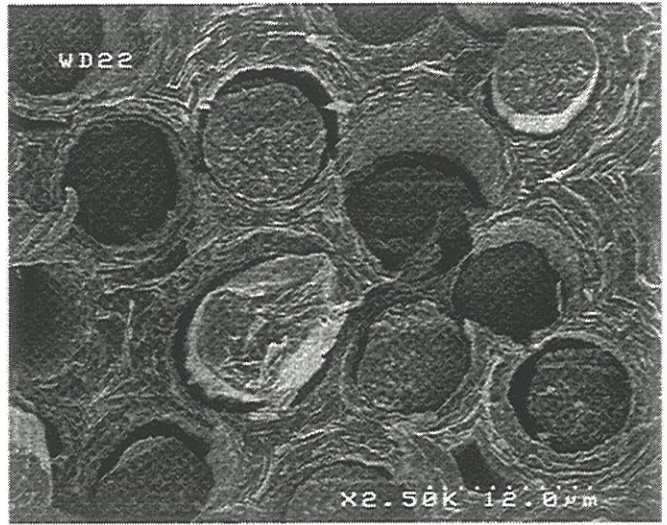
- un gradient du nombre et du degré des d'attaques suivant la largeur de la nappe. Alors que l'éprouvette fait 10 mm de large, les figures d'attaque présentes aux bords (Vues 14,15), disparaissent à partir de 2,5 mm et 1 mm du bord pour les oxydations réalisées respectivement à 500 et 650 °C (Vues 16,17).
- Le **catalyseur est essentiellement présent sur les surfaces extérieures** de l'éprouvettes. Il n'apparaît pratiquement pas entre les nappes.







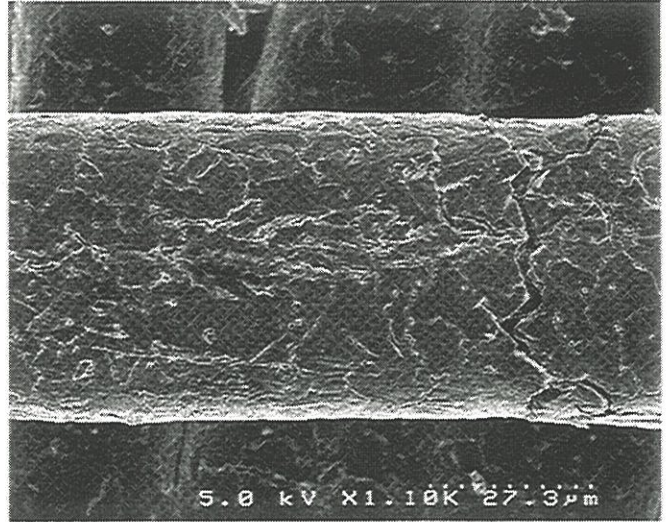
Vue 12



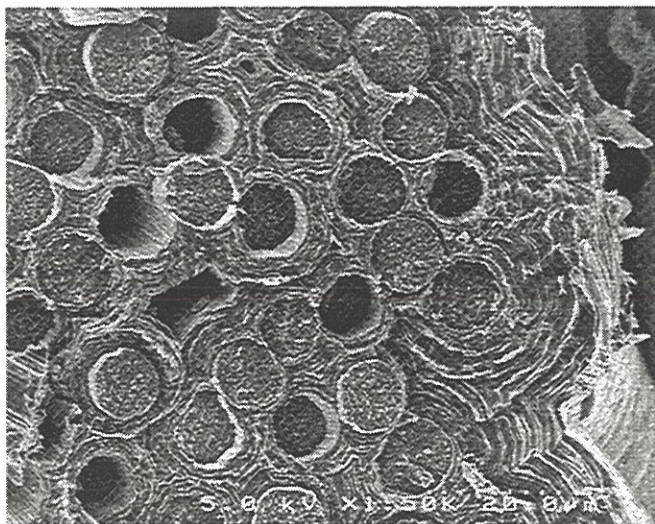
Vue 13



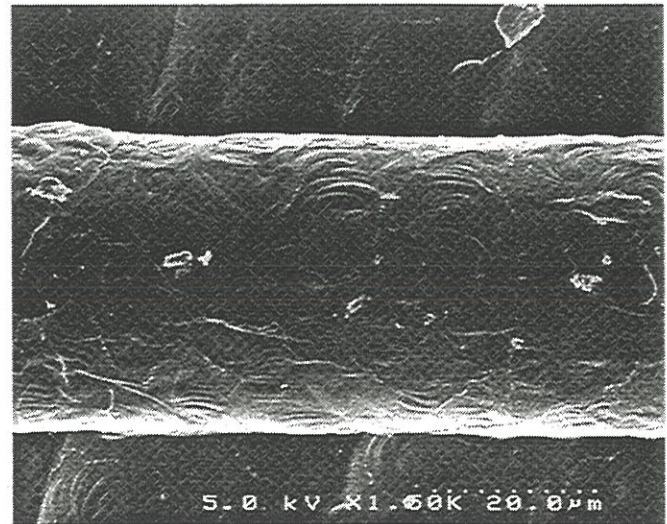
Vue 14



Vue 15



Vue 16



Vue 17





En traction, on observe :

- une augmentation de la longueur des déchaussements pour les fils X. A 2,5 % d'oxydation, la longueur des déchaussements est déjà importante pour les fils X oxydés à 800°C (vue 19 ) Elle augmente avec la diminution de la température.
- que le faciès de rupture des fils Z est identique à celui observé en cisaillement interlaminaire,
- des fissures de la gaine matricielle sans rupture des fibres au niveau des fils X pour des taux d'oxydation importants, ( $\tau_{ox} = 17\%$ , 650°C)(Vue 18).

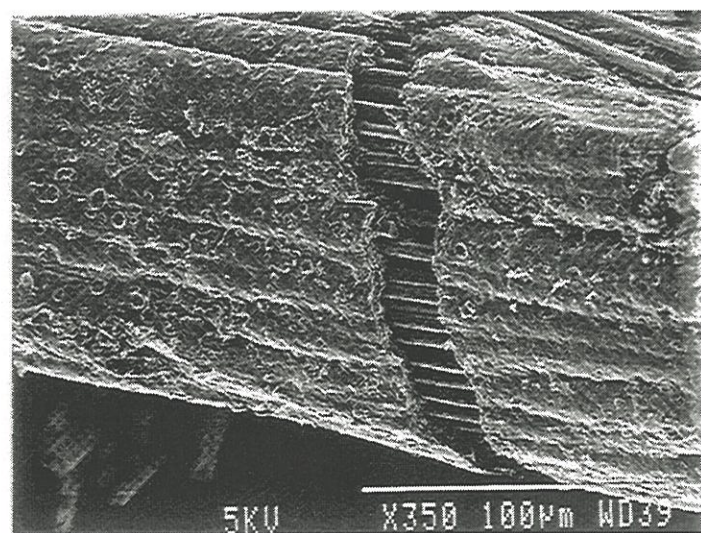
La rupture fait apparaître des **déliaisons** à la zone interfaciale fibre/matrice (même pour les matériaux non oxydés) qui peuvent avoir des origines différentes. Elles peuvent provenir du retrait de la fibre lors du traitement thermique, ou d'un léger déplacement de la fibre hors de son logement matriciel lors d'une sollicitation. Elle peuvent également avoir été créées lors de l'oxydation de la zone interfaciale. Selon les conditions d'oxydation, ces porosités sont plus ou moins présentes et peuvent apparaître sur un même fil voire sur une fibre.

La vue 20 montre une fibre et sa gaine de pyrocarbone après rupture ( $\tau_{ox} = 5\%$ , 800°C). On constate une décohésion totale de la fibre :

- la partie inférieure de la fibre (Vue 23) n'est pas altérée. On aperçoit les striures de la fibre provenant de son processus d'élaboration et des fines particules provenant de la matrice. Ces dernières soulignent que la rupture du matériau s'est produite pour cette fibre avec un déchaussement et que la liaison fibre/matrice n'était pas très forte.
- en remontant vers la partie supérieure, la texture de la matrice change (Vue 22 ) . La surface est plus piquée ce qui indique un début d'oxydation.



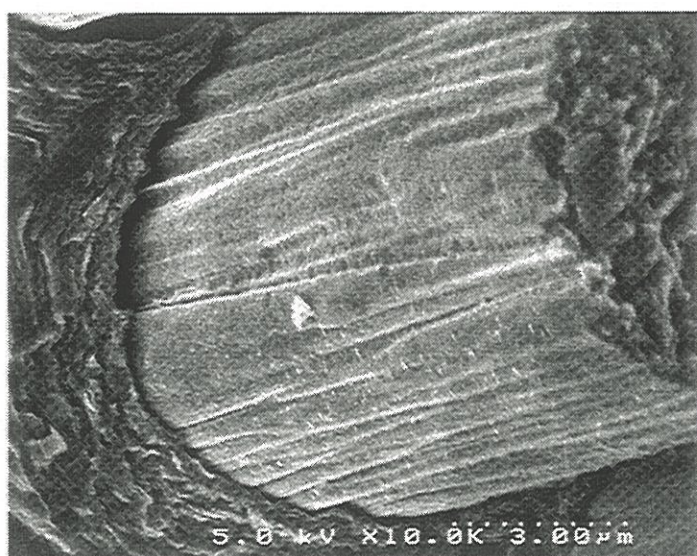




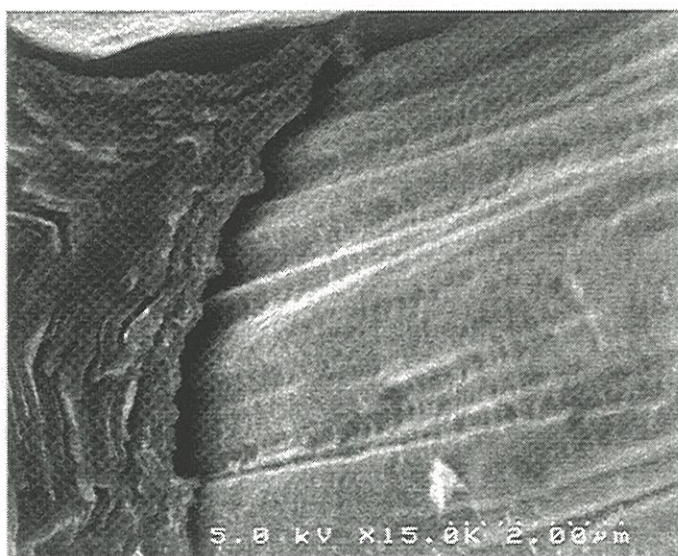
Vue 18



Vue 19



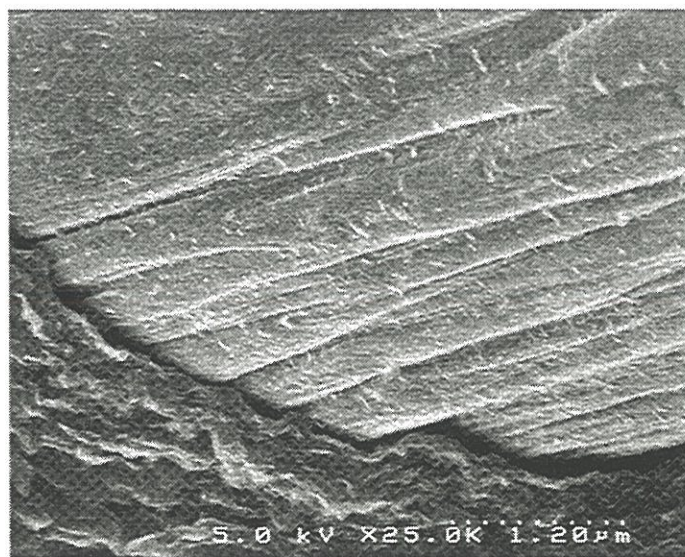
Vue 20



Vue 21



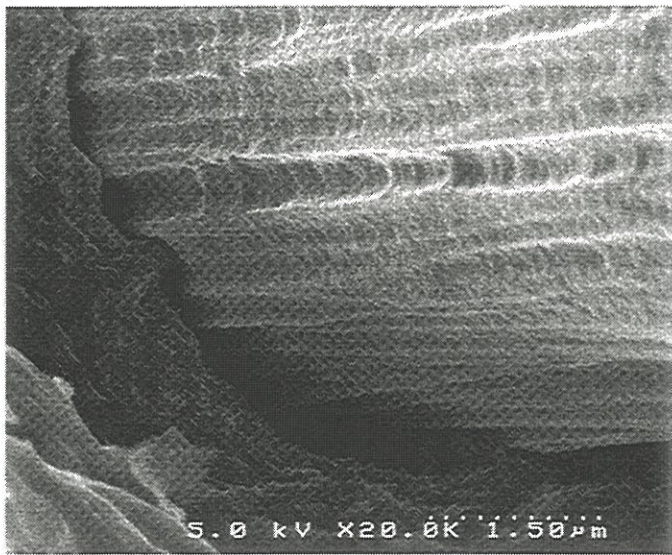
Vue 22



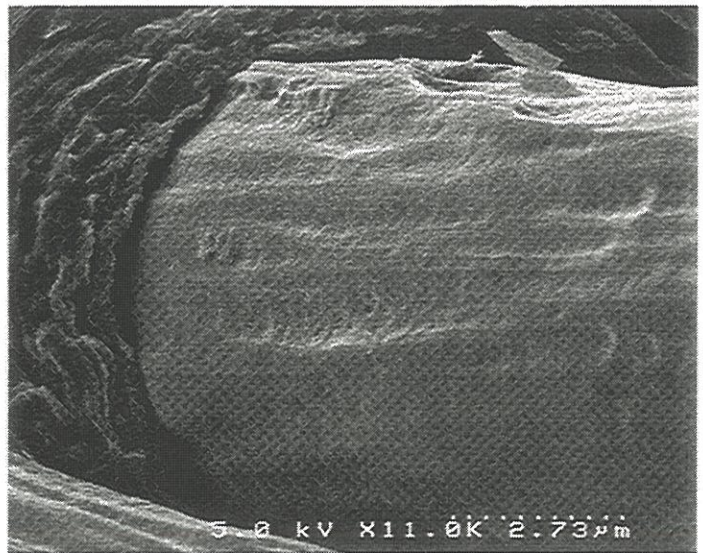
Vue 23







Vue 24



Vue 25

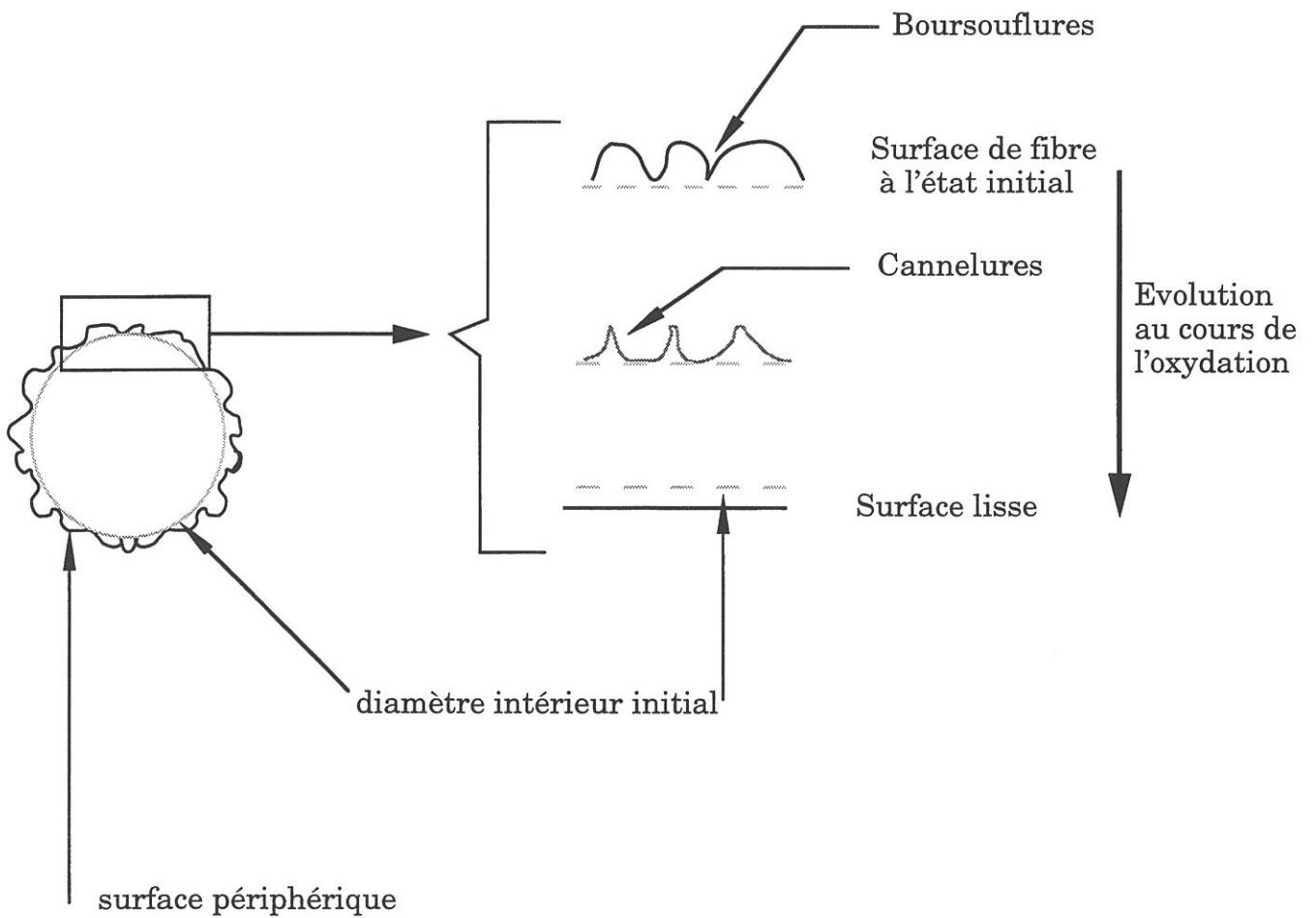


Schéma IV.2 Evolution de la surface de fibre au cours de l'oxydation non catalysée





- sur la partie supérieure, l'état d'oxydation est plus avancé (Vues 21,24). La fibre présente des canaux dont la forme est à relier à la forme originelle de la fibre. Le lit des canaux correspond aux anciennes stries de la fibre. Les sommets effilés correspondent aux sommets des anciennes "boursouflures" (schéma IV.2).

La fréquence et l'épaisseur des porosités interfaciales fibre/matrice pour chaque fil augmente lorsque la température d'oxydation décroît. Elles résultent d'une diminution du diamètre de la fibre. Les canaux formés initialement par l'oxydation, disparaissent pour laisser une surface périphérique plus lisse (Vue 25).

#### **4- DISCUSSION/INTERPRETATION**

La discussion sur l'influence de l'oxydation sur le comportement mécanique d'un composite C/C est organisée en trois étapes. La première traite des problèmes de dispersion. La deuxième aborde, de manière générale, les différents comportements mécaniques observés sous les trois sollicitations étudiées. La dernière, en s'appuyant sur les résultats cinétiques et morphologiques, tente d'expliquer l'influence de l'oxydation sur le comportement mécanique.

#### **4.1- Dispersion des mesures**

L'ensemble des essais a souligné une dispersion importante des valeurs de vitesse d'oxydation et des caractéristiques mécaniques. Elle a nécessité d'une part de tripler le nombre d'expériences (voire plus, dans certains cas). D'autre part, elle a induit des changements au niveau de l'approche expérimentale. Malgré ces dispositions, elle est restée fortement présente dans les résultats. Il est donc important de la discuter, de manière à pouvoir ensuite tenter de dégager les principales conséquences de l'oxydation sur le comportement mécanique.

##### ***4.1.1- Mesure de la vitesse d'oxydation***

L'étude cinétique a montré que des vitesses d'oxydation  $v_p$  étaient sensiblement les mêmes malgré des rapports  $\frac{St}{\sqrt{t}}$  différents pour chaque type d'éprouvettes. On est donc amené à penser que la réactivité des surfaces des différentes éprouvettes est sensiblement la même ou que la dispersion sur les valeurs des vitesses ne permet pas de vérifier ce fait.

Pour les éprouvettes de traction, on arrive à atteindre des valeurs de dispersion de l'ordre de 10 %. Cependant cette valeur peut facilement augmenter et des facteurs 2 entre les vitesses d'oxydation d'échantillons placés dans les mêmes conditions ont été observés. La diminution de la température d'oxydation et le changement de lot de prélèvement favorisent cet accroissement de la dispersion pour une géométrie donnée. En effet, à basse température, la moindre présence d'impuretés catalytiques a tendance à multiplier la vitesse d'oxydation de façon notable. L'étude a nécessité l'utilisation de plusieurs plaques pour l'usinage de l'ensemble des éprouvettes. En changeant de lot, on ajoute à la dispersion totale, une composante qui est propre au processus d'élaboration. De même, la diminution de la taille de l'éprouvette amène des problèmes de dispersion supplémentaires.

#### ***4.1.2- Mesure des caractéristiques mécaniques***

Lors des essais mécaniques, les mesures ont porté sur la contrainte et sur la déformation. La dispersion sur les contraintes à rupture et celle sur le module d'Young en traction sont de l'ordre de 10%. Sur ce type de matériau composite C/C, la dispersion sur les caractéristiques mécaniques varie entre 5 et 10 %. Elle est liée à la nature du matériau. Elle résulte de légères différences sur les caractéristiques physico-chimiques après l'élaboration (e.g. différences au niveau du gradient de densification et/ou au niveau des contraintes résiduelles après le traitement thermique). Dans le cadre de notre étude, l'oxydation et l'architecture du matériau sont les deux facteurs essentiels favorisant cette dispersion. En effet, l'oxydation peut l'augmenter en provoquant localement des différences au niveau de la répartition des figures d'attaque. L'architecture a pour effet de rendre le prélèvement, lors de l'usinage, important pour les mesures ultérieures des caractéristiques mécaniques. En effet, pour une épaisseur d'éprouvette donnée et selon la hauteur du prélèvement dans la plaque, le nombre de couches  $X$  par rapport aux couches  $Y_i$  [122] ainsi que leur répartition relative en fonction de la hauteur peut varier. Sur un matériau similaire, Tallaron [149] a montré que les éprouvettes qui possédaient le moins de nappes à  $0^\circ$  et donc le plus de nappes  $Y_i$ , révèlent des modules initiaux plus faibles et une non-linéarité plus grande. D'autre part, au sein du matériau certaines nappes présentent des ondulations plus ou moins marquées qui peuvent modifier le champ de contrainte. En cisaillement interlaminaire, la présence de ces ondulations a tendance à augmenter la contrainte à rupture. Sur les éprouvettes de traction, leur présence en surface conduit après usinage à une discontinuité de la nappe. Elles ne participent plus à la résistance du matériau et sont sensiblement plus réactives à l'oxydation (elles débouchent en surface, offrant alors une surface réactive plus importante).



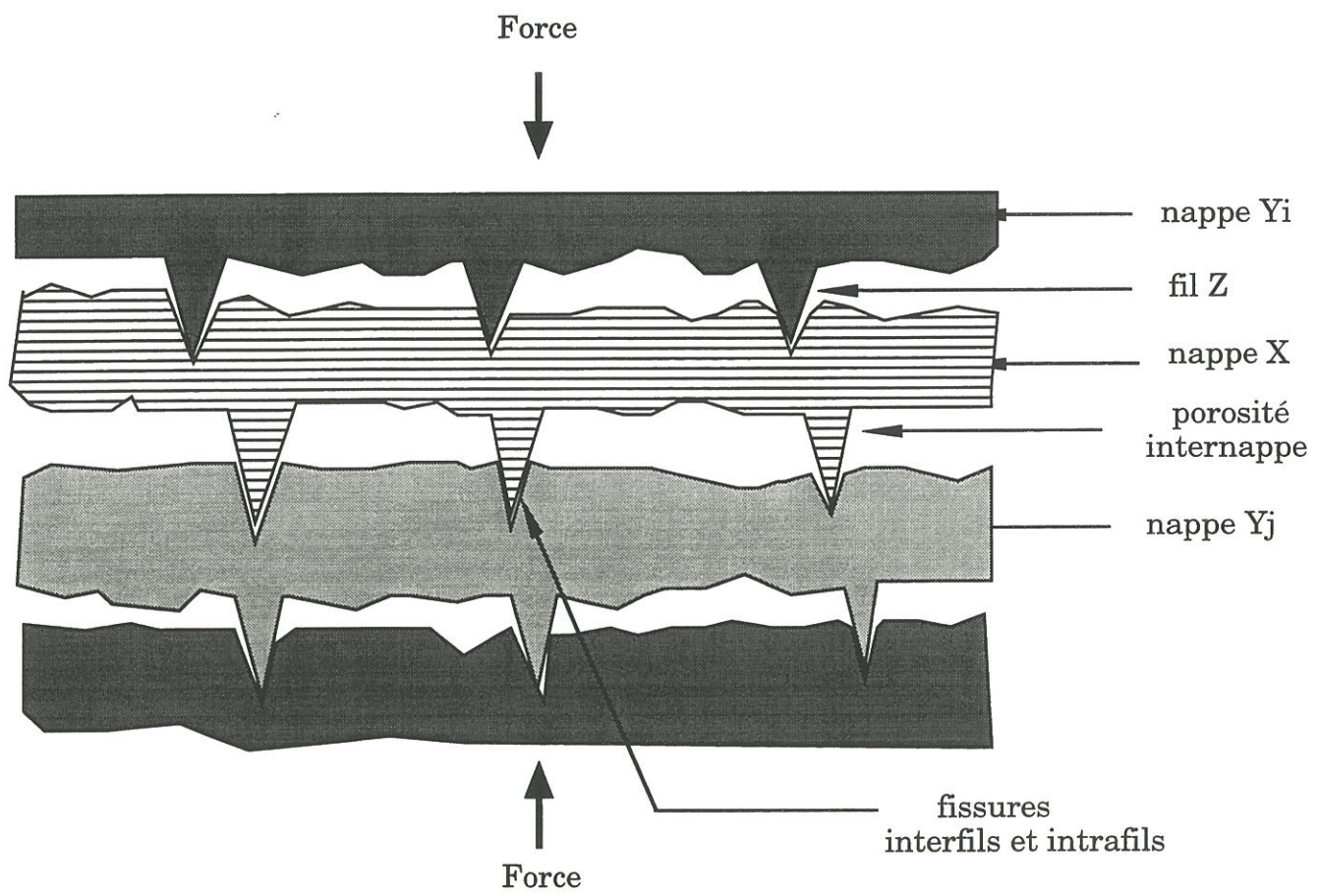


Schéma IV.3 Représentation schématique du matériau MHT



## 4.2- Comportement mécanique

L'effet de l'endommagement du matériau par oxydation sur le comportement mécanique a été étudié à partir de trois tests considérés comme représentatifs des sollicitations vues par le composite au niveau des principales applications. Afin d'interpréter l'influence qualitative et quantitative de l'oxydation sur le comportement mécanique, il est important de comprendre les paramètres gouvernant la baisse de rigidité à l'état initial et le mode de rupture.

### 4.2.1- Sollicitation en compression suivant Z

Dans le cadre de cette étude , nous nous sommes intéressés aux faibles déformations pour éviter ensuite les comportements parasites (flambage...). Le début de la courbe de comportement en compression suivant la direction Z indique **une faible partie linéaire** (déformation inférieure au pourcent) suivie d'une diminution du module. Les résultats des essais de compression (Tab.IV.4) ont souligné que la rigidité initiale du matériau était une fonction croissante du taux de fibres en Z. Les observations microscopiques du matériau originel (Cf. chapitre 2) nous ont conduit à considérer le matériau comme une succession de nappes (voir schéma IV.3) présentant des pointes (fils Z) en forme de delta enfoncés dans la nappe inférieure. Il existe des macroporosités entre ces nappes. Et pour certaines couches (entre les couches X et Y), cette porosité est plus importante . Lorsque le matériau est soumis à une sollicitation en compression, ce sont les fils Z qui s'opposent aux déplacements latéraux des nappes . La rigidité initiale du matériau, pour un taux de fils Z donné, est donc conditionnée par l'intégrité mécanique de ces fils Z ( état de la

liaison fibre/matrice, présence de fissures) et par leur liaison avec les nappes dans lesquelles ils ont été aiguilletés.

Les résultats ont montré que le THT conduisait à une diminution du module Ecoz (Fig.IV.4). Les observations microscopiques (Cf. chapitre 2) indiquent que le matériau après THT présente des **fissures intrafils et des fissures interfils**. Des fissures interfils sont présentes entre les nappes et les fils Z. Elles facilitent le glissement des fils Z dans la nappe inférieure et/ou des fibres au sein du fil vis à vis de leur gaine matricielle ce qui se traduit par une baisse de la rigidité. L'observation des faciès de rupture des éprouvettes de cisaillement (Vue 13) souligne que l'oxydation conduit à une **attaque préférentielle de l'interface fibre-matrice** surtout pour les réactions non catalysées. Cette attaque favorise le déplacement des fibres dans la gaine matricielle des fils Z et provoque la diminution du module.

#### ***4.2.2- Sollicitation en cisaillement interlaminaire suivant X***

Les observations après rupture montrent que la fissuration se situe dans un plan proche du plan médian et qu'elle se manifeste par une décohésion entre les deux nappes sans altération de celles-ci comme pour un matériau 2D. Ces résultats confirment ceux de Peres et al. qui avaient étudié l'influence de la forme et de l'architecture fibreuse des éprouvettes de cisaillement sur la contrainte à rupture [124]. Ces auteurs ont suivi par microscopie optique, l'endommagement sous charge d'un composite C/C 3D. Les fils Z, perpendiculaires au plan de cisaillement freinent la progression du front de fissure jouant ainsi leur rôle de raidisseur. Ils ne cassent pas lors de l'avancée de la fissure en raison de la souplesse de la liaison fils-nappe. Cette absorption d'énergie diffère la rupture finale et se produit avec déchaussement des fils.

Au delà de ce stade, le matériau endommagé conserve son intégrité avant que les fils Z soient cisailés à leur tour ou déchaussés.

Les essais mettent également en évidence que la présence d'ondulations au sein des nappes médianes augmente le module et la contrainte à rupture. En effet, l'ondulation de ces fils dirigés dans le sens de l'effort du cisaillement freine la propagation du front de fissuration [124].

Les observations morphologiques soulignent que la fissuration se propage toujours entre les nappes X et  $Y_i$ . On peut penser d'une part, que sous charge, la concentration des contraintes entre les nappes X et  $Y_i$  est plus importante qu'entre les nappes  $Y_i$  à cause de la dissymétrie des comportements sous sollicitations des fils suivant l'axe X ( $0^\circ$ ) par rapport à ceux des fils  $Y_i$  orientés suivant la direction  $\alpha_i$ . D'autre part, la plus grande porosité entre les nappes X-Y vis à vis de celle entre  $Y_i$ - $Y_j$  peut justifier aussi le fait que la fissure se propage toujours entre les nappes X et  $Y_i$ .

#### ***4.2.3- Comportement en traction (compression) suivant X***

##### a) Matériau de référence

La très faible partie linéaire de la courbe contrainte-déformation en chargement suivant X résulte de la présence d'un pré-endommagement avant la charge, induit par des contraintes d'origines thermiques [148]. Les cycles charge/décharge montrent un comportement non réversible, du type "pseudo-plastique". Ce comportement vient probablement du frottement des surfaces de fissures intra-nappes et inter-nappes.



La décroissance du module sécant met en évidence l'évolution de l'endommagement : c'est à dire, la propagation des fissures existant initialement ainsi que la création de nouvelles fissures [97,149]. Ces dernières se créent d'abord dans les fils parallèles à la direction de sollicitation, puis dans les fils Y. La rupture finale a lieu lors de la rupture des fils X [149].

L'accroissement de la surface des cycles s'explique en général par du glissement avec frottement et par les effets de déliaison entre :

- la fibre et la matrice (la force de la liaison fibre/matrice est suffisamment faible pour permettre le glissement de la fibre),
- les nappes X et Y (suite au délaminage).

Les études ont montré que la rupture du matériau MHT était essentiellement contrôlée par la rupture des fils X. D'ailleurs, les caractéristiques à la rupture du matériau MHT (module d'Young de 15 GPa et contrainte à rupture de 110 MPa) sont proches de celles d'un fil non infiltré, composé des mêmes fibres ex-PAN ayant subi un THT et dont le nombre est équivalent à celui rencontré dans les fils X du composite.

#### b) Matériau oxydé

Lors de l'oxydation, le module d'Young en traction ainsi que la résistance au cisaillement interlaminaire ont tendance à diminuer. Sur la base des observations morphologiques, on peut penser que la baisse de rigidité du module d'Young en compression ou en traction suivant X est favorisée par une attaque à coeur du matériau. En effet, la section de la zone utile demeure identique mais le volume effectif de matière au sein de l'éprouvette a diminué.

Cette diminution résulte d'une **attaque préférentielle de l'interface fibre/matrice** constituée, d'une part, par la périphérie de la fibre et , d'autre



part, par les premières couches de pyrocarbone qui ne sont pas encore bien organisées contrairement aux couches plus externes. La baisse des fractions volumiques de matrice et de fibres due à l'oxydation explique celle du module d'Young du composite.

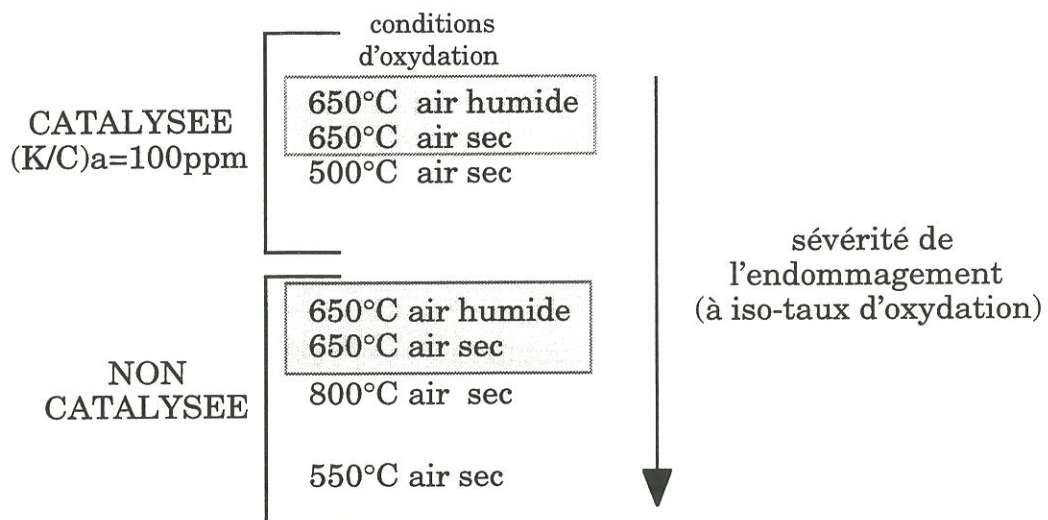
La baisse de la contrainte à rupture du matériau pourrait s'expliquer par celle de la fibre suite à son oxydation partielle lors de l'oxydation de la zone interfaciale.

Les résultats montrent que la chute des propriétés mécaniques en traction en fonction du taux d'oxydation est limitée par rapport aux tests de compression et de cisaillement interlaminaire (baisse de la contrainte à rupture de 20 % en traction contre une baisse de 30% de la résistance en cisaillement interlaminaire). Les tableaux IV.4 et IV.5 ont souligné toute l'importance de la fraction volumique de fibres en Z pour les propriétés en compression et en résistance au cisaillement interlaminaire. Comme cette fraction volumique est faible par rapport à celle des fils X, la moindre dégradation des fils Z par oxydation entraîne une chute rapide des propriétés mécaniques associées.

Les observations morphologiques ont mis en évidence que l'oxydation du matériau se développe de la surface vers le coeur, le long de l'interface F/M avec en plus quelques cratères sur la surface du pyrocarbone et la disparition de quelques feuillets au sein des gaines matricielles. Pour des conditions d'oxydation données, on peut donc considérer que plus la longueur du fil dans l'éprouvette est grande et moins l'interface fibre/matrice à coeur du matériau sera touchée. La chute des propriétés mécaniques sera donc plus limitée. Le fait que le nombre et la longueur des fils contrôlant la rupture soient plus importants dans les éprouvettes de traction par rapport à celles de compression et de cisaillement interlaminaire permettrait d'expliquer leur sensibilité moins marquée à l'oxydation.

### 4.3- Comportement mécanique et conditions d'oxydation

L'ensemble des résultats a souligné que, quel que soit le test mécanique considéré, l'oxydation conduit à une chute des propriétés mécaniques. Pour les sollicitations en traction et en cisaillement, on obtient le même classement des conditions d'oxydation en fonction de la dégradation des propriétés mécaniques. La hiérarchie est la suivante :




Ce classement peut s'expliquer en bonne partie à partir d'un raisonnement reposant sur la nature des **régimes cinétiques** lors de l'oxydation.

En effet, les observations des faciès de rupture dans le domaine de température et d'oxydation considéré, montrent que la dégradation de la zone interfaciale est souvent importante pour les conditions d'essais les plus favorables à l'oxydation ( ex 550 °C, 650°C sous air sec).

Comme nous l'avons vu précédemment, en régime purement chimique, l'oxydation se fait à coeur pour un matériau poreux et pour un matériau à plusieurs composants, elle se fait préférentiellement au niveau de l'élément le plus réactif. En régime diffusionnel, la vitesse de réaction est contrôlée par la diffusion des gaz à travers les pores puis à travers la couche limite pour des températures plus importantes. Le classement des conditions d'oxydation en

fonction de la dégradation mécanique, basée sur la vitesse et les régimes de réaction, donnerait le résultat suivant :

| conditions<br>d'oxydation  | vitesse d'oxydation / cas<br>à 550°C sous air sec |  |
|----------------------------|---|--|
| 650°C catalysée air humide | (× 4000)  |  sévérité de<br>l'endommagement<br>(à iso-taux d'oxydation) |
| 650°C catalysée air sec    | (× 2400)  |  |
| 800°C air sec              | (× 870)   |  |
| 500°C catalysée air sec    | (× 130)   |  |
| 650°C air humide           | (× 32)  |  |
| 650°C air sec              | (× 30)  |  |
| 550°C air sec              | (0,023%/h)  |  |

Ce classement est donc semblable au classement expérimental mis à part la condition à 800°C. Les études cinétiques ont montré qu'à 800°C la cinétique d'oxydation demeure à dominante chimique pour le matériau MHT (Cf. chapitre 2) . A 500°C, le matériau MHTc s'oxyde également dans le régime chimique avec une vitesse d'oxydation 6 fois plus faible. Cependant les observations morphologiques indiquent que **le catalyseur agit surtout en surface externe** du matériau et qu'il existe un fort gradient d'attaque entre le bord et le coeur du matériau. On peut donc penser que l'oxydation en régime chimique, se fait plus en surface pour le matériau en présence de catalyseur par rapport au matériau de référence où elle est localisée majoritairement à la zone interfaciale F/M. A iso-taux d'oxydation, la dégradation des propriétés mécaniques sera plus faible à la suite d'une oxydation à 500°C en présence de catalyseur que celle d'un matériau qui a été oxydé à 800°C sans catalyseur, cela pour une éprouvette suffisamment volumineuse. En effet, si la section de l'éprouvette est faible (ex éprouvette de compression), on peut avoir des résultats similaires, voire inversés. La présence de catalyseur, lors d'une augmentation de la température ( passage de 500 à 650°C) va également faciliter le passage du régime chimique au régime diffusionnel et donc favoriser une oxydation plus en surface.



Pour le matériau de référence, entre 450°C et 800°C, d'après les études cinétiques, l'oxydation se déroule en régime chimique. L'observation des faciès de rupture en microscopie électronique fait apparaître une dégradation notable de l'interface fibre/matrice. Mais celle-ci est davantage marquée lorsque l'on se déplace vers des températures plus basses. L'examen morphologique montre donc que le régime cinétique à 800 ° C n'est pas parfaitement chimique. Les essais mécaniques sur des éprouvettes oxydées à 800 °C ont mis en évidence une chute importante des propriétés mécaniques dès **2,5 % d'oxydation**. Au delà de ce taux d'oxydation, on ne constate plus d'évolution notable quelles que soient les sollicitations appliquées. Il semble donc qu'à 800°C, un mécanisme d'oxydation différent se mette en place. En effet, le matériau peut être considéré suivant différentes échelles vis à vis de l'oxygène :

- à l'échelle de la fibre (attaque de l'interface F/M au sein du matériau),
- à l'échelle des fils ( attaque située entre les fils et aux fissures matricielles),
- à l'échelle de la nappe,
- et enfin à l'échelle de l'échantillon (lorsque l'oxydation se fait en régime diffusionnel externe).

A 800°C, le régime cinétique est proche du régime diffusionnel. L'oxydation se fait en partie à l'interface fibre-matrice d'après les observations mais elle doit également se faire à l'échelle supérieure entre les fils. Ce dernier type d'attaque favorise la décohésion entre les fils de même nature au sein d'une nappe ou entre les nappes et les fils Z et limite ainsi les reports de charge. D'autre part, par rapport à une oxydation à 550 °C, les fibres sont davantage dégradées en surface du matériau. On peut donc penser par rapport au cas à 550 °C, où les fibres sont sensiblement attaquées de façon homogène, qu'un certain taux de fibres en surface, présente désormais une très faible



contrainte à rupture relativement à celles qui sont situées plus à coeur. Pour une charge donnée, la rupture prématurée de ces fibres affaiblies, entraînerait une reprise de l'effort par le restant des fibres moins altérées. Au delà d'un certain taux critique de fibres oxydées, les fibres les plus intactes ne seraient plus assez nombreuses pour supporter la surcharge et on aurait alors une rupture prématurée comparativement aux éprouvettes oxydées à 650 °C, où les fibres sont dégradées de manière plus homogène.

#### 4.4- Influence de l'humidité

La présence d'humidité semble limiter la dégradation des propriétés mécaniques pour un taux d'oxydation donné et quel que soit l'essai considéré. Les résultats précédents ont montré que le catalyseur agissait de manière locale et que l'humidité favorisait la dispersion du catalyseur. Ainsi, en présence de vapeur d'eau, les figures d'attaques liées à la présence de catalyseur sont à la fois plus uniformes et plus superficielles, conduisant à un endommagement du matériau moins important.

Pour le matériau **sans catalyseur**, les vitesses d'oxydation et les figures d'oxydation en air sec et en air humide sont **similaires** et ne permettent pas de proposer une explication à la dégradation plus faible du matériau oxydé sous air humide. Cependant des oxydations réalisées à 650°C avec des pressions partielles de vapeur d'eau plus élevées ( $P_{H_2O} = 50$  kPa), pour une pression partielle d'oxygène constante, se sont traduites par une augmentation de la vitesse d'oxydation et une attaque privilégiée au niveau de la surface de contact de l'échantillon avec la plaquette en alumine. Des études récentes [150] ont souligné que les oxydes réfractaires comme l'alumine sont susceptibles d'accélérer la vitesse d'oxydation du graphite vers 650°C alors qu'ils se



montrent sans aucune influence pour des carbones amorphes. D'autre part, Heuchamps et al.[151] ont montré que la présence de vapeur d'eau exalte l'effet catalytique de cendres alors qu'elles inhibent la combustion du graphite pur. On peut donc penser que l'oxydation des éprouvettes sous humidité est, par rapport à celle sous air sec, localisée un peu plus en surface au niveau des points de contact avec les plaques et les tubes d'alumine, ce qui se traduit par une dégradation des propriétés mécaniques moins marquée.

#### 4.5- Influence du THT

Les observations morphologiques ont permis de dégager l'influence du THT sur le matériau. Le THT occasionne des fissures supplémentaires à l'état brut d'élaboration du fait de la différence des coefficients de dilatation thermique du pyrocarbone et de la fibre [97]. Le THT permet de diminuer la force de la liaison fibre-matrice (sur les faciès de rupture, les agrégats matriciels ont tendance à diminuer alors que la longueur de déchaussement augmente [152]). Des travaux menés au sein du laboratoire ont quantifié la nature de l'endommagement créé par le THT sur des composites C/C similaires. Celui-ci passe par une augmentation de la décohésion fibre/matrice (passage du taux de décohésion de 44 % à 72 % et une fissuration matricielle importante) [98]. Ces observations ont été confirmées en microscopies optique et électronique sur le matériau MHT à l'état initial. Ce dernier présente des fissures matricielles au niveau des fils Z orientées soit transversalement soit longitudinalement par rapport aux fils.

Compte tenu de la dispersion, les résultats mécaniques ne révèlent aucune influence du THT sur les propriétés en traction alors que celui-ci conduit à une **diminution importante** des caractéristiques en **compression et cisaillement**. Les tableaux IV.4 et IV.5 ont souligné l'importance de la fraction

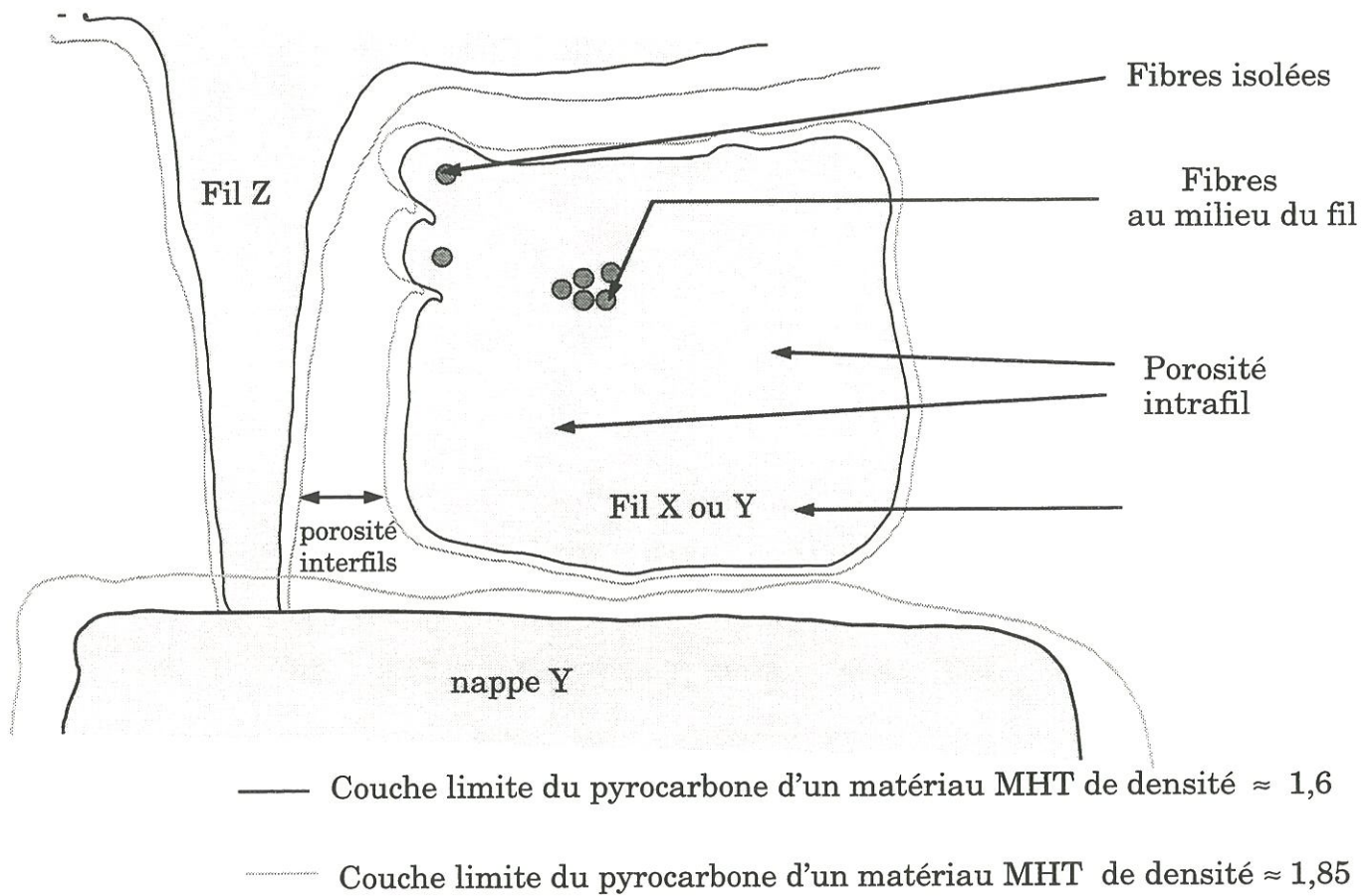


Schéma IV.4 Relation entre densité et porosité du matériau



volumique des fibres en Z sur la rigidité en compression dans la direction Z et sur le module d'Young ainsi que sur la contrainte à rupture en cisaillement interlaminaire. On peut donc penser que cette diminution des propriétés mécaniques en compression et en cisaillement interlaminaire pourraient être essentiellement due à l'endommagement d'origine thermique des fils Z.

De même, l'augmentation du degré de graphitisation [Cf. chapitre 2] suite au THT révèle une meilleure organisation des plans graphitiques. Elle doit favoriser la propagation de la fissure entre les nappes X et Y lors de l'essai de cisaillement interlaminaire et conduire ainsi à des faciès de rupture moins altérés.

D'autre part, les essais ont révélé que le THT permettait de limiter la chute des caractéristiques mécaniques provoquée par l'oxydation. En effet, le THT permet une élimination partielle des impuretés contenues dans la fibre qui peuvent favoriser son oxydation et ainsi diminuer ses propriétés mécaniques.

#### **4.6- Influence de la densité**

Les plaques de composites 2,5 D présentent, après élaboration, un gradient de densité. Les éprouvettes prélevées ont des densités géométriques pouvant varier de 1,60 à 1,85 selon la densité moyenne de la plaque et la localisation de prélèvement. Une densité plus élevée entraîne une augmentation de l'épaisseur du pyrocarbone autour des fibres seules ou au niveau des gaines de pyrocarbone. Celle-ci entraîne une diminution des porosités intrafils, interfils et internappes.( schéma IV.4).

Les variations de densité géométrique n'ont pas d'influence notable sur la vitesse d'oxydation du matériau MHT pour des taux allant jusqu'à 10 %

d'oxydation. En effet, les éprouvettes sont usinées après la dernière infiltration (ou le THT) à 1 cm du bord extérieur (en radial) de la plaque. Ainsi toutes les faces présentent des fibres débouchantes (soit X, Y ou Z). Comme la zone d'attaque privilégiée est l'interface fibre/matrice, une densification plus importante ne permet pas d'en limiter l'accès à l'oxygène. Il s'ensuit que les écarts par rapport à la densité nominale n'ont pas d'influence sur la vitesse d'oxydation.

Une densification plus importante n'est pas sans conséquence sur les propriétés mécaniques en traction et en cisaillement interlaminaire. L'augmentation de la densité des éprouvettes (de 1,6 à 1,74) entraîne une légère augmentation du module d'Young [121] en compression et en traction suivant X sans modification notable de la contrainte à rupture (qui est contrôlée par les fibres). En effet, une densification plus importante se traduit par une augmentation de la fraction volumique de matrice,  $V_m$ , pour une fraction volumique de fibres donnée.

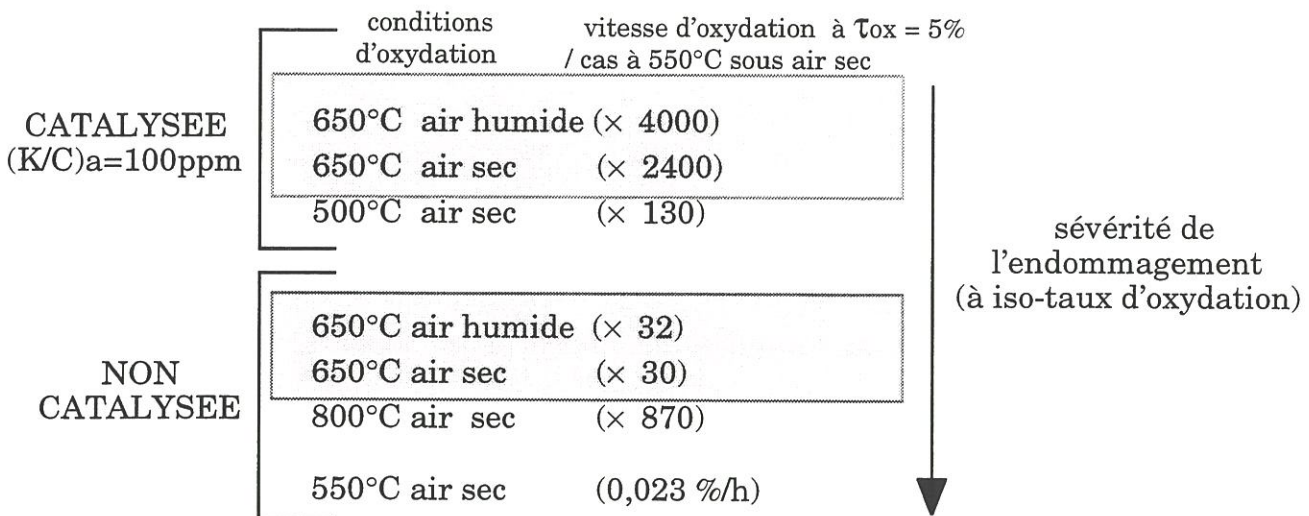
Pour les éprouvettes de cisaillement interlaminaire, cette augmentation de  $V_m$  conduit à la fois à un accroissement du module de cisaillement interlaminaire et de la contrainte à rupture. En effet, une densification plus importante se traduit logiquement par des porosités interlaminaires plus faibles et par une plus grande rigidité de la liaison internappe. Il faudra alors pour le même taux de fils en Z, un effort plus important pour provoquer la propagation de la fissure.

## 5- CONCLUSION

L'étude de l'influence de l'oxydation sur le comportement mécanique d'un composite C/C a permis :

(i) de quantifier la chute des propriétés mécaniques en fonction du taux d'oxydation selon les conditions d'oxydation rencontrées par le matériau (température, présence de catalyseur, humidité).

(ii) d'établir un classement des conditions d'oxydation en fonction de la sévérité de l'endommagement.



Ce classement permet de souligner les principaux résultats :

- Les oxydations en l'absence de catalyseur sont les conditions les plus endommageantes vis-à-vis du comportement mécanique du composite C/C, surtout à basse température (i.e. 550° C). Elle s'explique par une attaque préférentielle de la zone la plus réactive (i.e. l'interface fibre/matrice).
- la présence de catalyseur permet d'augmenter la vitesse d'oxydation du composite mais l'altération des propriétés mécaniques est moindre car l'oxydation se fait plus en surface du matériau. Ceci résulte d'une part du mode de mode de dépôt du catalyseur sur le composite. D'autre part, comme la présence de catalyseur entraîne une nette augmentation de la réactivité



du matériau, les phénomènes de diffusion sont favorisés. La dégradation se faisant essentiellement en surface, les propriétés mécaniques sont amenées à moins chuter.

- de même, la présence de vapeur d'eau semble avoir tendance à limiter la chute des propriétés mécaniques. En effet, en absence d'un dépôt de catalyseur, elle permet l'activation des impuretés catalytiques situées à proximités du matériau (soit sur le matériau, soit sur le porte-échantillon,...) et donc une oxydation plus en surface. En présence d'un dépôt de catalyseur, elle entraîne une meilleure dispersion de celui-ci à la surface de l'échantillon.

L'étude a également permis de mettre en valeur :

- l'importance de la fraction volumique de fibres en Z aussi bien sur les caractéristiques mécaniques initiales que sur leurs évolutions au cours de l'oxydation,
- l'influence du THT sur les propriétés mécaniques, qui a tendance à diminuer les modules et les contraintes à rupture à l'état initial mais qui limite par la suite la dégradation des propriétés au cours de l'oxydation,
- que l'accroissement de la densité permettait d'augmenter les propriétés mécaniques en cisaillement interlaminaire à iso-taux d'oxydation.

Une étude plus fine de la compréhension de l'évolution du comportement mécanique en fonction des conditions d'oxydation nécessiterait, d'une part, de réduire la dispersion des caractéristiques mécaniques mesurées à l'état initial pour mieux suivre ensuite l'évolution de ces dernières en fonction des conditions d'oxydation. Il serait sans doute nécessaire de travailler sur des



éprouvettes prélevées au même endroit comme l'avait fait Siron [97], en s'attachant à avoir une densité ainsi qu'un nombre et une répartition des nappes, similaires d'une éprouvette à l'autre. Comme l'oxydation apporte de la dispersion sur les caractéristiques mécaniques, il faudrait faire un nombre d'essais plus important pour pouvoir ensuite bien différencier l'influence des conditions d'oxydation sur le comportement mécanique. D'autre part, l'utilisation de l'analyse d'image pourrait permettre de mieux quantifier l'endommagement des éprouvettes dû à l'oxydation au sein du matériau.



## **CONCLUSION GENERALE**





Le présent travail est une contribution à l'étude de l'influence d'un environnement l'oxydant (i.e., l'air sec ou humide) sur l'évolution du comportement mécanique des composites C/C en fonction des conditions d'oxydation rencontrées.

Le matériau d'étude est un composite C/C 2.5 D. Il est constitué d'une préforme de fibres de carbone ex-PAN et d'une matrice de pyrocarbone. Afin de reproduire les conditions d'utilisation des composites C/C et d'étudier l'influence de l'oxydation sur des éprouvettes mécaniques, un four de traitement thermique a été conçu et réalisé au LCTS spécifiquement pour cette étude. Il permet d'oxyder les matériaux à l'air sous un taux d'humidité variable et d'oxyder directement les éprouvettes d'essais mécaniques à des taux d'oxydation donnés. Afin de reproduire la pollution qui peuvent voir les composites C/C lors de leur utilisation, des dépôts de carbonate de potassium -puissant catalyseur d'oxydation- ont été réalisés par imprégnation.

L'étude a débuté par un important travail bibliographique qui a permis de souligner l'originalité et la complexité du sujet. Il a permis de prendre connaissance des nombreux résultats antérieurs sur la gazéification du carbone en présence de carbonate de potassium, sous  $\text{CO}_2$  et sous  $\text{H}_2\text{O}$ , pour pouvoir ensuite les transposer et les utiliser dans l'interprétation des phénomènes catalytiques rencontrés dans la présente étude lors de l'oxydation des composites C/C sous air.

Puis l'oxydation du composite C/C a été étudiée selon les conditions d'oxydation (température, présence de catalyseur, humidité) à travers (i) des analyses thermogravimétriques visant à mesurer la vitesse d'oxydation et (ii) des caractérisations physico-chimiques pour mesurer les effets de l'oxydation sur l'évolution des surfaces et de la morphologie du matériau.

En l'absence de catalyseur, les analyses thermogravimétriques ont montré que l'oxydation du composite C/C se déroule en régime chimique jusqu'à 800°C avec une énergie apparente d'activation importante ( $E_a = 205$  kJ/mole à  $\tau_{OX} = 5$  %). L'oxydation développe les surfaces spécifique et active et se caractérise par une attaque préférentielle de l'interface fibre/matrice. Le traitement THT subi par le composite a, d'une part, provoqué des décohésions qui facilitent la pénétration en profondeur de l'oxygène. Mais il a permis, d'autre part, de diminuer la réactivité des constituants, ce qui se traduit globalement par une diminution d'un facteur 4-5 de la vitesse d'oxydation du composite pour  $\tau_{OX} = 5$  %. La présence de vapeur d'eau n'a pas d'influence notable sur la vitesse d'oxydation du composite C/C de référence.

En présence de catalyseur, la vitesse d'oxydation du matériau s'accroît de façon très significative notamment pour les faibles taux de catalyseur et les faibles taux d'oxydation, en augmentant principalement la densité des sites réactionnels et en diminuant légèrement l'énergie d'activation. Le catalyseur agit de manière locale. Il facilite les transferts oxygène-carbone et la hiérarchie des sites les plus réactifs en absence de catalyseur est conservée en présence de catalyseur. L'augmentation de la quantité de potassium en surface du matériau favorise l'oxydation préférentielle en surface et l'apparition de phénomènes de diffusion avec l'élévation de la température.

L'utilisation d'une procédure de prétraitement du dépôt de catalyseur avant l'oxydation et celle de substrats carbonés différents ont permis de souligner les nombreux paramètres qui entrent en jeu dans l'évolution de la vitesse d'oxydation catalysée, tels :

- la quantité de potassium déposée
- la microtexture du substrat
- la nature chimique de la surface à l'état initial
- la température de prétraitement thermique
- la présence d'humidité.



Les expériences thermogravimétriques et les analyses XPS avec l'appui des mécanismes réactionnels proposés récemment par Meijer et Kapteijn et al. sur la gazéification du carbone en présence de potassium, ont permis de proposer un **modèle d'action du catalyseur** sur le composite en présence d'air. Le carbonate de potassium, sous l'effet de la température, se décompose sous forme d'oxydes, qui sont les formes actives du catalyseur. Il en existe deux. Il y a tout d'abord la formation de **phénolates** (C-O-K) qui sont les espèces les plus stables, puis celle d'**agrégats de d'oxyde de potassium non stoechiométrique** ( $K_xO_y$ ), qui sont les espèces les plus réactives.

L'utilisation de faibles dépôts de catalyseur a, permis de mettre en évidence un régime d'oxydation avec un phénomène d'activation-désactivation où la vitesse d'oxydation passe par un maximum,  $V_{max}$ , suivi d'un régime stationnaire où la vitesse devient constante. Ce phénomène disparaît au delà d'une certaine quantité de catalyseur et il est fonction du taux d'oxydation. La présence d'humidité permet de le reproduire et d'augmenter la vitesse d'oxydation du matériau catalysé.

Une étude parallèle sur l'**oxydation des constituants** du composite en présence de catalyseur, sous air sec et sous air humide, a permis de faciliter la compréhension des phénomènes observés sur le composite C/C et de proposer une interprétation. Le phénomène d'activation - désactivation observé sur le composite en présence de catalyseur est à relier à **la dispersion du catalyseur** sur les zones les plus réactives des fibres et de la matrice. Il met en valeur la forte contribution de la microtexture des fibres dans le comportement à l'oxydation du composite. La présence d'humidité en présence de catalyseur conduit à une accélération des processus d'oxydation pour le composite et la fibre qui pourrait être reliée à une meilleure dispersion du catalyseur vis à vis des zones les plus réactives des fibres et de la matrice ou/et à une meilleure mouillabilité du carbone par le catalyseur qui faciliterait alors les transferts carbone-oxygène.

L'oxydation des matériaux ayant été caractérisée sur le plan cinétique et physico-chimique selon les conditions d'oxydation rencontrées, l'influence de l'oxydation sur le comportement mécanique a été étudiée, pour trois types de sollicitation : compression suivant la direction Z (i.e. la direction des fils Z) cisaillement interlaminaire et traction X (i.e. la direction des nappes X). Le nombre important des essais à réaliser nous a conduit à limiter l'étude à l'influence de l'humidité dans l'air et la présence de catalyseur avec des taux uniques  $P_{H_2O} = 5 \text{ kPa}$  et  $\left(\frac{K}{C}\right) = 100 \text{ ppm}$ .

La diminution des caractéristiques mécaniques en fonction des conditions d'oxydation et selon le taux d'oxydation a été quantifiée. Un classement des conditions d'oxydation en fonction de la sévérité de l'endommagement a été établi :

|                            | conditions d'oxydation | vitesse d'oxydation à $\tau_{ox} = 5\%$<br>/ cas à 550°C sous air sec |   |
|----------------------------|------------------------|---|---|
| CATALYSEE<br>(K/C)a=100ppm | 650°C air humide       | (× 4000)  | sévérité de<br>l'endommagement<br>(à iso-taux d'oxydation)<br>↓ |
|                            | 650°C air sec          | (× 2400)  |   |
|                            | 500°C air sec          | (× 130)   |   |
| NON<br>CATALYSEE           | 650°C air humide       | (× 32)  |   |
|                            | 650°C air sec          | (× 30)  |   |
|                            | 800°C air sec          | (× 870)   |   |
|                            | 550°C air sec          | (0,023 %/h)   |   |

Les oxydations en l'absence de catalyseur sont les conditions les plus endommageantes vis-à-vis du comportement mécanique du composite C/C, surtout à basse température (i.e. 550°C). Elle s'explique par une attaque préférentielle de la zone la plus réactive (i.e., l'interface fibre/matrice).



La présence de catalyseur accélère la vitesse d'oxydation du composite mais l'altération des propriétés mécaniques est plus modérée car les attaques se font plus en surface du fait du mode de dépôt et car le catalyseur a tendance à déplacer le régime cinétique vers le régime diffusionnel. La présence de vapeur d'eau semble avoir tendance à limiter également la chute des propriétés mécaniques en activant le catalyseur ou les impuretés catalytiques présentes sur le matériau.

Cette étude sur l'influence de l'oxydation sur le comportement mécanique a été réalisée en raisonnant sur un taux d'oxydation donné.

L'oxydation en l'absence de catalyseur entre 550 et 800 °C a mis en valeur l'importance de la notion de champ d'oxydation de la fibre au sein du matériau. La connaissance de ce paramètre par des analyses d'image permettrait de limiter la dispersion sur les caractéristiques mécaniques avec l'oxydation et de justifier le fait que des oxydation à 800 °C puissent être plus endommageantes qu'à 650 °C.

Le fait d'avoir également travaillé sur des matériaux différents permet de proposer des solutions pour améliorer le comportement mécanique à l'oxydation. Cette amélioration passerait par la diminution de la réactivité de la fibre, l'augmentation de la fraction volumique des fils dans la direction Z et de la densité géométrique. La réalisation de plusieurs cycles [infiltration-traitement thermique THT] supplémentaires permettrait de diminuer la réactivité de chacun des composants et de limiter l'accès de l'oxygène au sein du matériau en limitant le volume poreux dû aux décohésions fibre/matrice.



## **BIBLIOGRAPHIE**





- [1] Janaf, Thermochemical Tables 3d. Ed. J.Phys.Chem.Ref.Data, Vol14, Suppl.1 (1985)
- [2] Z.Du, A.F. Sarofim, J.P. Longwel, "The CO/CO<sub>2</sub> ratio in the products of the carbon-oxygen reaction", Proc. of the NATO workshops in Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity p91-106, Ed by J. Lahaye and P. Ehrburger (1991)
- [3] L. Bonnetain, G.Hoynant, Les Carbones Tome II, GFEC, Masson éd. Paris (1965)
- [4] A. Cheng, P. Harriot, Carbon 24, 143 (1986)
- [5] I.W. Smith, "Mass transport and carbon reactivity at high temperature", Proc. of the Nato workshops in Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity,, Ed by J. Lahaye and P. Ehrburger, Kluwer Academic Publishers, 49-77 (1991)
- [6] P.L. Walker Jr. F. Rusinko Jr. and L.G. Austin, "Gas Reactions of Carbon", Adv. Catalysis 11, 133-220 (1959)
- [7] K.L. Luthra, "Oxidation of C/C Composite, a Theoretical Analysis", Carbon 26, 217-224 (1988)
- [8] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers", J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319 (1938)
- [9] G.R. Hennig, "Electron microscopy of reactivity changes near lattice defects in graphite, Chemistry and physics of carbon, 2, 1 (1966)
- [10] N.R. Laine, F.J. Vastola, P.L. Jr. Walker, "The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction", J. Chem. Phys. 67, 2030-2034 (1963)
- [11] R.C. Bansal, F.J. Vastola, P.L. Jr Walker, J. of Colloid and Int.Sci. 32, 187 (1970)
- [12] P. Magne, X. Duval, Carbon 11, 475 (1973)
- [13] J.M. Thomas, "Microscopic studies of graphite oxydation", Chemistry and Physics of Carbon, 1, 121-202 (1965)
- [14] J. Lahaye, J. Dentzer, P. Soulard, P. Ehrburger, "Carbon gasification : active site concept", Fondamental issues in control of carbon gasification reactivity (Ed. J. Lahaye, P. Ehrburger) Kluwer Academic Publ. p143-158 (1991)
- [15] P. Ehrburger, F. Louys, J. Lahaye, "The concept of active sites applied to the study of carbon reactivity", Carbon 27, 3, 389-393 (1989)
- [16] A.A Lizzio, H. Jiang, L.R. Radovic, "On the kinetics of carbon (char) gazification : reconciling models with experiments", Carbon 28, 7-19 (1990)

- [17] B. McEnaney, "Active sites in relation to gasification of coal chars, Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity , Proc. of the NATO workshop,(Ed. J. Lahaye, P. Ehrburger)  
Kluwer Academic Publ. , 175-203 (1991)
- [18]H.P. Boehm, E. Diehl, W. Heck , Angem. Chem. 3, 669 (1964)
- [19]J.B. Donnet, "Structure and reactivity of carbons : from carbon black to carbon composites, Carbon, 20, 266-282 (1982)
- [20] B. Marchon, J. Carraza, H. Heinemann, "TPD and XPS studies of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O adsorption on clean polycrystalline graphite", Carbon, 26, 507-514 (1988)
- [21] Q. L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, Energy & Fuels, 8, 714-718 (1994)
- [22] B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann, G. A. Somorjai, "TPD and XPS studies of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O", Adsorption on clean polycrystalline graphite", Carbon, 26, 507-514 (1988)
- [23] F. Kapteijn, R. Meijer, J.A. Moulijn, "Transient kinetic study of the gasification of carbon in CO<sub>2</sub>", Am. Chem. Soc., Div. Fuel, Chem. Prepr. 36, 3, 906 (1991)
- [24] R. Meijer, "Kinetics and mechanism of the alkali-catalysed gasification of carbon", Thesis, University of Amsterdam, Netherlands (1992)
- [25] F. Kapteijn, R. Meijer, J.A. Moulijn, "Transient kinetic techniques for detailed insight in gas-solid reaction", Energy Fuel, 6, 494-497 (1992)
- [26] L.R. Radovic, H. Jiang., A. A. Lizzio, "Transient kinetics study of char gasification in carbon dioxide and oxygen", Energy Fuels, 5, 68 (1991)
- [27] H. Freund, "Gasification of Carbon by CO<sub>2</sub> : a transient kinetics experiment", Fuel, 65, 63-66 (1986)
- [28] K.L. Hüttinger, J. Nill, "A method for the determination of active sites and true activation-energie in carbon gasification.2. Experimental results", Carbon, 28, 457-465 (1990)
- [29] J. Wang, B. Mc Enaney, "Studies of TPD Spectra from surface oxides on polymers chars and coal chars ", Abstracts 19 th American conference on carbon, Pennsylvania state university, 25-30 June, 590 (1989)
- [30] S.G. Chen and R.T. Yang, F. F. Kapteijn, J.A. Moulijn, "A new surface oxygen complex on carbon : toward a unified mechanism for carbon gasification reactions", Ind.Eng.Chem. Res. 32, 2835-2840 (1993)
- [31] M.R. Hayns, "Molecular orbital calculation on the chemisorption and diffusion of oxygen and water on a graphite substrate", Theoret. Chim. Acta (Berlin), 39, 61 (1975)



- [32] S.R. Kelemen, H. Freund, "A comparison of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> oxidation of glassy carbon surfaces", *Carbon*, 23, 6, 723-729 (1985)
- [33] Jr. P. L. Walker, F. J. , P. J. Hart, In *Fundamentals of Gas -Surface Interactions*, Academic Press, New York, 307-317 (1967)
- [34] Q. L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, "Dynamics of surface oxygen complexes during carbon gasification with oxygen", *Energy and Fuel*, 9, 630-634 (1995)
- [35] K. Skokova, L.R. Radovic, "CO/CO<sub>2</sub> ration in the products of the carbon -oxygen reaction", *Carbon* 95, 608-609 (1995)
- [36] H. Marsh, *Chem. Soc Spec. Publ.* , 32, 133 (1978)
- [37] R.T. Yang, C. Wong, *J. Chem. Phys.* , 75, 4471 (1981)
- [38] C.A. Mims, "Catalytic gasification of carbons : fundementals and mechanism", *Fondamental issues in control of carbon gasification reactivity* (Ed. J. Lahaye, P. Ehrburger) Kluwer Academic Publ. p383-407 (1991)
- [39] D.W. McKee, "The catalysed gasification reaction of carbon, *Chemistry and Physics of Carbon*. Eds P.C, Jr Walker.and P.A Thrower, Marcel Dekker New-York, vol 16, 1-118 (1981)
- [40] F.J. Long and K.W. Zykes, *Proc. Roy. Soc. (London) Série A*, A215, 100 (1952)
- [41] C. Kröger, B. Neumann, E.Z. Fingas, *Anorg. Chem.*, 197, 321 (1931)
- [42] H. Amariglio, X. Duval, "Etude de la combustion du graphite", *Carbon*, 4, 323-332 (1966)
- [43] D.W McKee and D. Chatterji , "The catalytic behavior of alcali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions", *Carbon*, 13, 381-390 (1975)
- [44] F.H. Franke, M. Meraikib, *Carbon* 8, 423 (1970)
- [45] D.W. McKee, "Gasification of graphite in carbon dioxide and water vapor-the catalytic effects of alkali metal salts", *Carbon* 20 ,1, 59-66(1982)
- [46] S.Y. Yokoyama, K. Miyahara, K. Tanaka, J. Tashiro and I. Takakuwa, "The promoting effects of various alkali metal carbonates on the reduction of carbon dioxide with carbon", *Nippon Kagaku Kaishi*, 6, 974-980 (1980)
- [47] T. Wigmans, M. Elfrink, J.A. Moulijn, "The influence of potassium carbonate on surface area development", *Carbon* 21, 13-22 (1983)

- [48] W.Y. Wen, "Mechanisms of alkali metal catalysis in the gasification of coal, char, or graphite", *Catal.Rev.Sci.Eng.*, 22, 1-8 (1981)
- [49] C.A. Mims, J.K. Pabst, "Alkali catalysed gasification I. nature of the catalytic sites", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.*, 258-262 (1980)
- [50] C.A. Mims and J.K. Pabst *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, "Alkali catalysed carbon gasification II : kinetics and mechanism, 25, 263-269 (1980)
- [51] C.A. Mims and J.K. Pabst, "Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification, *Fuel*, 62, 176-179 (1983)
- [52] T. Wigmans, J.C. Goebel and J.A. Moulijn, "The influence of pretreatment conditions on the activity and stability of sodium and potassium catalyst in carbon-steam reactions, *Carbon* , 21, 295-301 (1983)
- [53] M.B. Cerfontain, J.A. Moulijn, *Proc. Int. Conf. Coal. Science, Pittsburgh, USA*, 419 (1983)
- [54] M.B. Cerfontain, J.A. Moulijn, "Alkali-catalysed gasification reactions studied by in situ FTIR spectroscopy", *Fuel*, 62, 256-258 (1983)
- [55] C.L. Spiro, D.W. McKee, P.J. Kosky, E.J. Lamby , "Catalytic CO<sub>2</sub> gasification of graphite versus coal char", *Fuel*, 62, 180 (1983)
- [56] B.Wood , R.H. Flemming, H. Wise *Proc. Int. Conf. Coal. Science, Pittsburgh, USA*, 415 (1983)
- [57] P.J.J. Tromp, E.H.P. Cordfunke, "A thermochemical study of the reactive intermediate in the alkali-catalysed carbon gasification. I X-ray diffraction results on the alkali-carbon interaction", *Thermochim. Acta.* , 77, 49-58 (1984)
- [58] M.B. Cerfontain, D. Agalinos, J.A. Moulijn, "CO<sub>2</sub> step-reponse experiments during alkali catalysed carbon gasification; evaluation of the so-called CO overshoot", *Carbon*, 25, 351-359 (1987)
- [59] M.B. Cerfontain, thesis, Alkali catalysed carbon gasification, Univ. Amsterdam (1986)
- [60] A. Jacob, J.A. Moulijn, M.B. Cerfontain, F. Kapteijn, "Mechanism of the potassium catalysed gasification of carbon in CO<sub>2</sub>", *Fuel*, 63, 1043-1047 (1984)
- [61] R.T.K. Baker, "Carbon and Coal Gasification", NATO ASI Serie E - No. 105, eds J. Figueirado, J.A. Moulijn, Eds. Nijhoff , 181 (1986)
- [62] M.B. Cerfontain, J.A. Moulijn, "A Fourier transform infrared study of the alkali catalysed carbon gasification", *Advances in Coal Chemistry*, 233-263 (1988)



- [63] M.B. Cerfontain, R. Meijer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, "Alkali catalysed carbon gasification in CO/CO<sub>2</sub> mixture: an extended model for the oxygen exchange and gasification reaction", *J. Catal.*, 107, 173-180 (1987)
- [64] S. Ergun, "Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon"*J.Phys. Chem.* , 60, 480 (1956)
- [65] F. Kapteijn, R. Meijer, J.A. Moulijn, D. Cazorla-Amoros, "On why do different carbons show different gasification rates : a transient isotopic CO<sub>2</sub> gasification study", *Carbon*, 32, 1223-1231 (1994)
- [66] Jacob A. Moulijn and Freek Kapteijn, "Toward a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules", *Carbon*, 33, 8, 1155-1165 (1995)
- [67] R.J. Lang, *Proc. Fund. Catal. Coal and Carbon Gasification* 86, 23 (1986)
- [68] M.J. Veraa, A.T. Bell, "Effect of alkali metal catalyst on gasification of coal char", *Fuel*, 87, 194-200 (1978)
- [69] F. Kapteijn, F. Abbel, J.A. Moulijn, "CO<sub>2</sub> gasification of carbon catalysed by alkali metals (reactivity and mechanism)", *Fuel*, 63, 1036-1042 (1984)
- [70] T.Wigmans, M. Elfring, J.A. Moulijn, "The influence of pretreatment conditions on the activity and stability of sodium and potassium catalysts in carbon-steam reactions", *Carbon*, 21, 1-12 (1983)
- [71] R. Meijer, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, "Kinetics of the alkali -carbonate catalysed gasification of carbon. III : H<sub>2</sub>(O) gasification, *Fuel*, 73, 5, 723-730 (1994)
- [72] R.J. Lang, " Anion effects in alkali-catalysed steam gasification", *Fuel*, 65, 1324-1329 (1986)
- [73] T.Wigmans, R. Elfring, E.H.P. Cordfunke, J.A. Moulijn, *Prepr. 15 th Conf. on Carbon, Philadelphia, USA*, 407 (1981)
- [74] F. Kapteijn, G. Abbel, J.A. Moulijn, "Outgassing and CO<sub>2</sub> of potassium carbonate/carbone: influence of catalyst content", *Ext. Abst. 17th Bienn Conf. on Carbon, Lexington, K.Y.* , 181a-181d (1985)
- [75] S.G. Chen, R. T. Yang, "The active species in alcali catalysed carbon gasification: phenolate (C-O-M) groups vs clusters (particles)", *J. Catal.*, 141, 102-113 (1993)
- [76] R.Meijer, M. Weeda,F.Kapteijn and J.A. Moulijn, " Catalyst loss and retention during alkali-catalysed carbon gasification in CO<sub>2</sub>", *Carbon*, 29, 7, 929-941 (1991)

- [77] C.A. Mims and J.K. Pabst, "Chemical characterisation of active sites in alkali catalysed gasification", Proc. Int. Congress on Coal Science, Düsseldorf, 730-735 (1981)
- [78] J. Chang, L.L. Lauderback, J.L. Falconer, "A SIMS study of the interaction of potassium carbonate with carbon black", J. Catal. , 122, 10-21 (1990)
- [79] P. Sjøvall, B. Kasemo, "Sticking and reaction of O<sub>2</sub> on a potassium covered graphite surface", The Journal of Chemical Physics, 98, 7, 5932-5937 (1993)
- [80] D.V. Chakarov, L. Osterlund, B. Kasemo, "Water adsorption and coadsorption with potassium on graphite (0001)", Langmuir, 11, 4, 1201-1219 (1995)
- [81] D.A. Sams, T. Talverdian, F. Shadman, "Kinetics of catalyst loss during potassium catalysed CO<sub>2</sub> gasification of carbon" Fuel, 1985, 64, 1208-1214 (1985)
- [82] M. Weeda, H.H. Abcouver, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Fuel Proc. Technol. 36, 235 (1993)
- [83] J. Gasby, F.L. Lang, P. Sleight, K.W. Sykes, Proc. Roy. Soc. , A 193, 357 (1948)
- [84] R. Neumann, Y. Sasson, J. Molec. Catal. , 35 130 (1986)
- [85] R.T.K. Baker, "Factors controlling the mode which a catalyst operates in the graphite-oxygen reaction", Carbon, 24, 6, 715-717 (1986)
- [86] P.L Walker, Jr, M. Shelef, R.A. Anderson, "Catalysis of carbon gasification", in Chemistry and Physics of Carbon. Eds P.C, Jr Walker and P.A Thrower, Marcel Dekker New-York, vol 4, 287-383 (1968)
- [87] K.H. Hunttinger, R. Mingos, "Catalytic water vapour gasification of carbon: importance of melting and wetting behaviour of the catalyst", Fuel, 64, 491-494 (1985)
- [88] C.G. Pantano, G. Cheng, D. Qi, "Interface reaction and wetting in carbon-fiber reinforced glass matrix composites", Mater.Sci.Eng., A126, 91-201 (1990)
- [99] A. Pacault, Les carbones, G.E.FE.C., tome 2, Ed. Masson, p. 781-912, 1965
- [90] P. Delhaes, "Les matériaux carbonés", dans "Introduction aux matériaux composites", tome 2, R. Naslain, Ed. du CNRS, 385-404 (1985)
- [91] B. Broquere, B. Butazoni, J.J. Choury , "Les composites carbone-carbone. Leurs applications industrielles", dans "Introduction aux matériaux composites", tome 2, R. Naslain, Ed. du CNRS, 405-438 (1985)



- [92] F. Doux, "Les carbones éclairés en lumière polarisée, communication interne", S.E.P. (1989)
- [93] J.M. Quenisset, "Mecanismes d'endommagement des matériaux composites", 23 ème colloque G.F.R. , Endommagement et rhéologie des solides, Bordeaux (1988)
- [94] R.J. Zaldivar, G.S. Rellick, "Microstructural observations on the failure modes of unidirectional carbon/carbon composites", Conference extended abstracts, 21 st biennial conference on carbon, American Carbon Society, Bufallo, 30 (1993)
- [95] F. Louys , thèse sur " Rôle des interfaces dans le mécanisme d'oxydation des composites Carbone/Carbone" (Université de Haute-Alsace 1987)
- [96] S.M. Oh, J.Y. Lee, "Effects of matrix structure on mechanical propertie of carbon/carbon composites", Carbon, 23, 6, 769-776 (1988)
- [97] O. Siron , "Approche micro-macro du comportement mécanique et de la rupture d'un compositecarbone-carbone à architecture fibreuse multidirectionnelle", thèse de l'université de Bordeaux-I (1996)
- [98] J.D. Deuil, "Traitement thermique de composites carbone/carbone : caractérisation structurale et décohésion de l'interface fibre/matrice " rapport de stage LCTS , (1993)
- [99] P.B. Pollock, "Tensile failure in 2D carbon-carbon composites", Carbon, 28, 5, 717-732 (1990)
- [100] K.Y. Sohn, S.M. Oh, J.Y. Lee, "Failure behavior of carbon-carbon composites prepared by chemical vapor deposition", Carbon, 26, 2, 157-162 (1988)
- 101] B. Dacic and S. Marinkovic, "Kinetics of air oxidation of unidirectional carbon fibres/CVD carbon composites", Carbon, 25, 3, 409-415 (1987)
- [102] L.E. Jones, P.A Thrower, P.L. Jr. Walker, "Reactivity and related microstructure of 3D carbon/carbon composites", Carbon, 24, 1, 51-59 (1986)
- [103] F. Lamouroux, "Etude du comportemnt en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC", Thèse de l'Université Bordeaux I (1992)
- [104] J. Rodrigue-Mirasol, P.A. Thrower, L.R. Radovic, "On the oxidation resistance of carbon-carbon composite : importance of fiber structure for composite reactivity", Carbon, 33, 4, 545-554 (1995)
- [105] N. Iwashita, Yoshiro Sawada, K. Shimizu, S. Shinke, H. Shioyama, "Effect of matrix texture on tensile strength and oxidation behaviour of carbon fiber reinforced carbon composites", Carbon, 33, 4, 405-413 (1995)

- [106] T. Cordero, P.A. Thrower, L.R. Radovic, "On the oxidation resistance of carbon-carbon composites obtained by chemical vapor infiltration of different carbon cloths", *Carbon*, 30, 3, 365-374 (1992)
- [107] P. Crocker, B. McEnaney, "Oxidation and fracture of a woven 2D carbon-carbon composite", *Carbon* 29, 7, 881-885 (1991)
- [108] J.X. Zhao, R.C. Bradt, P.L. Walker Jr., "Effect of air oxidation at 873 K on the mechanical properties of a carbon-carbon composite", *Carbon* 23, 1, 9-13 (1984)
- [109] C. Ahearn, B. Rand, "Modification of the fibre-matrix in a brittle carbon-carbon composite by controlled oxidation", *Carbon*, 34, 2, 239-249 (1996)
- [110] A.G. Evans, F.W. Zok, J. Davis, "The role of interfaces in fiber-reinforced brittle matrix composites", *Composite Science and Technology*, 42, 3-24 (1991).
- [111] R. Naslain, J.Y. Rossignol, P. Hagenmuller, F. Christin, L. Héraud et J.J. Choury, "Synthesis and properties of new composite materials for high temperature applications based on carbon fibers and C-SiC or C-TiC hybrid matrices" *Rev Chimie Minérale*, 18, 544-564 (1981).
- [112] R. Naslain, H. Hannache, L. Héraud, J. Y. Rossignol, F. Christin et C. Bernard, "Chemical vapor infiltration technique", *Proc. Chemical Vapour Deposition European Conference (Euro CVD-IV)*, J. Bloem et al., eds., Eindhoven, 1983, pp.293-304.
- [113] R. Naslain et F. Langlais, "CVD processing of ceramic-ceramic composite materials", in "Tailoring multiphase and composite ceramics" (R.E. Tressler et al., eds.), *Materials Science Research* 20, 145-146 (1986), Plenum Press, New York.
- [114] R. Naslain, F. Langlais et R. Fedou, "The CVI-processing of ceramic matrix composites", *Journal de Physique*, 50, C5-191-C5-207 (1989).
- [115] R. Naslain et F. Langlais "Fundamental and practical aspects of the chemical vapor infiltration of porous substrates", *High Temperature Science*, 27, 221-235 (1990).
- [116] R. Naslain, "CVI-Composites" in "Ceramic Matrix Composites" (R. Warren, Ed.), 8, 199-244, Blackie, Glasgow and London (1992).
- [117] M.A. Short, P.L. Walker "Measurement of interlayer spacings and crystal sizes in turbostratic carbons", *Carbon*, 1, 3-9 (1963)
- [118] I. Maire, J. Mering, In *Chemistry and Physics of Carbon*, edited by P.L. Walker, Jr. vol. 6 p. 125 Marcel Dekker, New York (1970))



- [119] S. Ergun, M. Mentser, " Reactions of carbon with CO<sub>2</sub> and steam" "in Chemistry and Physics of carbon" (Ed. P.L. Walker, Jr.) Marcel Dekker, New York, 1, 203-263 (1965)
- [120] A.B. Christie, "X-ray photoelectron spectroscopy", "Methods of surface analysis" edited by J.M. Walls, Cambridge University Press, 127-168 (1989)
- [121] P. Dumon, "Oxydation de matériaux composites carbone-carbone, évolution des propriétés mécaniques avec l'oxydation", Rapport de stage LCTS- Carbone Industrie, 1994
- [122] B. Coussemaeker, "Oxydation de matériaux composites carbone-carbone, évolution des propriétés mécaniques avec l'oxydation", Rapport de stage LCTS- Carbone Industrie, 1995
- [123] N. David, "Oxydation de matériaux composites carbone-carbone, évolution des propriétés mécaniques avec l'oxydation", Rapport de stage LCTS- Carbone Industrie, 1996
- [124] P. Peres, P. Silvestrini, "Caractérisation en cisaillement interlaminaire de composites thermostructuraux "Actes Congrès AMAC/CODEMAC, 127 (1990)
- [125] J. Goma, A. Oberlin, Carbon, 24, 135 (1986)
- [126] C.R. Thomas, "Essentials of carbon-carbon composites", edited by C.R. Thomas, Royal society of chemistry, 13 (1993)
- [127] F.S. Cannon, V.L. Snoeyink, R.G. Lee, G. Dagois, "Reaction mechanism of calcium-catalysed thermal regeneration of spent granular activated carbon", Carbon, 32, 1285-1301 (1994).
- [128] S. Labrugère, "Amélioration des matériaux à renfort carbone par modification de la zone interfaciale", rapport interne LCTS, juin (1994)
- [129] U. Zielke, K.J. Hüttinger and W.P. Hofman, " Surface-oxidized carbon fibers : I surface structure and chemistry ", Carbon, 34, 8, 983-998 (1996)
- [130] E. Papirer, R. Lacroix, J.P. Donnet, G. Nanse, P. Fioux, "XPS study of the halogenation of carbon black- Part 1. Bromination", Carbon, Vol. 32, n°7 (1994) pp. 1341-1358
- [131] E. Desimoni, A.M. Salvi, I.G. Casella, D. Damiano, "Controlled chemical oxydation of carbon fibres: an XPS-XAES-SEM study", Surface and Interface Analysis, Vol. 20 (1993) pp. 909-918
- [132] L.G. Petersson, S.E. Karlsson, "Clean and oxygen exposed potassium studied by photoelectron spectroscopy", Physica Scripta, Vol. 16, 425-431 (1977)

- [133] E.V. Thomsen, B. Jorgensen, J. Onsgaard, "Adsorption and reactivity of CO<sub>2</sub> on the K/Cu(110) interface and the effect of photon irradiation", *Surface Science*, 304, 85-97 (1994)
- [134] P. Herrera-Fierro, K. Wang, F.T. Wagner, T.E. Moylan, G.S. Chottiner, D.A. Scherson, "Activation of Carbon Dioxide on Potassium-Modified Ag(111) Single Crystals", *J. Phys. Chem.*, 96, 9, 3788-3795 (1992)
- [135] S. Yokoyama, K. Tanaka, I. Toyoshima, K. Miyahara, K. Tshida, J. Tashiro, "X-Ray photoelectron spectroscopic study of the surface of carbon doped with potassium carbonate", *Chemistry Letters*, 599-602 (1980)
- [136] B. Lamontagne, F. Semond, D. Roy, "K overlayer oxidation studied by XPS: the effects of the adsorption and oxidation conditions", *Surface Science* 327, 371-378 (1995)
- [137] V. Zh Shemet, A.P. Pomytkin, V.S. Neshpor, "High temperature oxidation behaviour of carbon materials in air", *Carbon* 31, 1, 1-6 (1993)
- [138] M. Chesneau ,Thèse : "Comportement des matériaux carbonés dans les mécanismes de l'oxydation et de son inhibition", Université Orléans (1992)
- [140] A. Oberlin, Extended Abstracts 15 th Carbon conf. Philadelphie, 288 (1981)
- [141] W.H. Glime, J.D. Cawley, A.J. Eckel, "The evolution of a non-planar oxidation front in receding carbon fibers", *Advanced In ceramics Matrix composites II*, ( edited by J.P. Singh, P. Bansall), The Amer. Ceramic Society, 46,1039-1047 (1994)
- [142] F. Kaptjein,*Fuel*, 65, 1556 (1986)
- [143] J.M. Saber, K.B. Kester, J.L. Falconer, "A mechanism for sodium oxide catalysed CO<sub>2</sub> gazification of carbon", *J. Catal.*, 109, 329-346 (1988)
- [144] P.C. Koenig, R.G. Squires, N.M. Laurendeau, *J. Catal.*, 100, 228 (1986)
- [145] S. Yokoyama, K. Miyahara, K. Tanaka, I. Takakuwa, J. Tashiro, *J. Fuel*, 58, 510 (1979)
- [146] B.W. Krupay, Y. Amenomiya, "Alkali promoted alumina catalyst 1.Chemisorption and oxygen exchange of carbon monoxide and carbon dioxide on potassium -promoted alumina catalysts", *J. of Catal.* 67, 362 (1981)
- [147] B. Reignier et E. Ingels, communication personnelle
- [148] C. Tallaron, D. Rouby, G. Fantozzi, F. Abbé, A. Zerdouk, "Tensile and cyclic fatigue behaviour of a carbon-carbon composite at room temperature", A.G. Evans et R. Naslain eds, *Ceram. Trans* 57, 329-334 (1995)

[149] C. Tallaron, "Comportement thermomécanique en présence ou non d'une entaille, sous régimes statique et dynamique, d'un composite multidirectionnel carbone-carbone", thèse de l'Université de Lyon(1996)

[150] A. Yamaguchi, S. Zhang, J. Yu, " Effect of refractory oxides on the oxidation of graphite and amorphous carbon", J. Amer. Ceram. Soc. , 79, 9, 2509-20511 (1996)

[151] C. Heuchamps, X. Duval, M. Letort, Compt.Rend., vol 260, 1657 (1965)

[152] A. Mauchin, "Etude du comportement à haute température de composite carbone/carbone ", rapport LCTS 96-AM/4 (1996)





## **ANNEXES**



## A1- Four à taux d'humidité variable

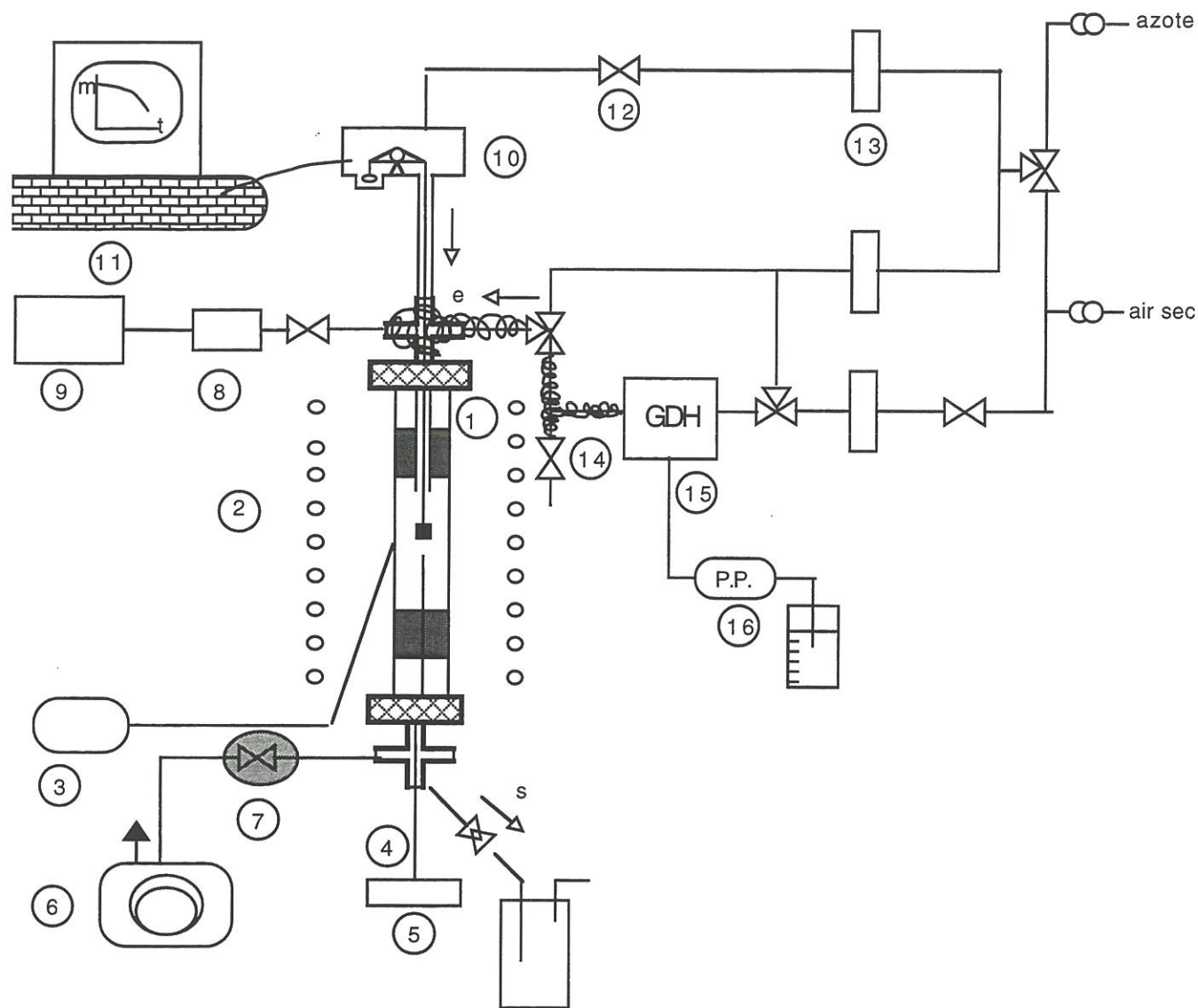
### 1) Description générale

Ce four d'oxydation en atmosphère à taux d'humidité variable est composé (Fig.A1) :

- d'un tube de silice (  $\varnothing = 50/55$  ,  $L = 850$  mm ) obturé par des manchons métalliques qui permettent l'arrivée des gaz tout en assurant une parfaite étanchéité,
- d'un four résistif cylindrique qui permet de travailler jusqu'à  $1000$  °C,
- d'un premier thermocouple placé au milieu des spires résistives permettant de piloter le four en température et assurer une température de consigne et d'un second thermocouple placé en dessous de l'échantillon pour contrôler la température du milieu réactionnel,
- d'une pompe à vide permettant le dégazage des matériaux, du système de mesure pour le dégazage des matériaux et du four avant oxydation
- d'une vanne de régulation en pression afin de travailler éventuellement sous pression réduite (de  $1.10^5$  Pa à  $5 10^4$  Pa),
- d'une microbalance qui réalise une mesure continue de la perte de masse,
- d'un système d'acquisition pour le traitement informatique des données expérimentales,
- de débitmètres massiques régulateurs. On évite ainsi toute fluctuation du débit qui entraînerait des résultats erronés sur les mesures de perte de masse,
- d'un réseau de canalisations qui alimentent le four en :
  - azote, utilisé lors des montées en température (de la température ambiante à la température d'oxydation désirée ),
  - air sec, obtenu à partir d'air comprimé asséché par un générateur d'air sec
- d'un générateur d'humidité (GDH) pour modifier le taux hygrométrique de l'air.







- |                              |                                    |                         |
|------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| ① tube de silice             | ⑦ vanne de régulation de pression  | ⑫ vanne                 |
| ② four résistif              | ⑧ jauge de pression                | ⑬ débitmètre massique   |
| ③ programmeur de température | ⑨ manomètre                        | ⑭ cordon chauffant      |
| ④ thermocouple               | ⑩ microbalance                     | ⑮ générateur d'humidité |
| ⑤ thermomètre                | ⑪ système d'acquisition de données | ⑯ pompe péristaltique   |
| ⑥ pompe à vide               |                                    |                         |

Fig.A1 four d'oxydation F<sub>2</sub> à taux d' humidité variable

## 2) Description détaillée

### a) Générateur d'humidité

Le générateur d'humidité permet de contrôler la pression de vapeur d'eau selon le principe suivant : il s'agit de mélanger des quantités contrôlées d'air sec et de vapeur d'eau générée au préalable à partir d'eau distillée. Ce générateur est composé :

- d'une pompe péristaltique ,
- d'une enceinte régulée en température et remplie de microbilles.

La pompe péristaltique permet de prélever de l'eau distillée suivant un débit liquide donné ( de 0,3  $\mu\text{l}/\text{mn}$  à 1ml/min) qui est canalisée vers l'enceinte où elle est transformée en vapeur. La présence de microbilles facilite la répartition du fluide et permet ainsi une transformation liquide-vapeur plus continue. L'air humide est acheminé vers le four par des tubes chauffés et calorifugés afin d'éviter toute recondensation d'eau.

### b - Système d'acquisition de données

Le système d'acquisition des données a nécessité la mise en place d'une carte d'interfaçage entre l'ordinateur et le voltmètre de la microbalance. Un programme informatique a été mis au point.

Cet ensemble permet alors :

- l'enregistrement de la perte de masse en continu,
- le pilotage par ordinateur de l'expérience (ouverture et fermeture des vannes de gaz, puissance de chauffe,...),
- l'arrêt automatique de l'oxydation pour une perte de masse prédéterminée.

### c) Mesure de la température

La température est un paramètre essentiel de l'oxydation. Aussi est-il nécessaire de réaliser un étalonnage précis du four d'oxydation et d'avoir une zone isotherme conséquente de manière à oxyder uniformément les éprouvettes. Les mesures des profils thermiques pour une température de consigne donnée, ont été réalisées avec sous débit d'azote, en plaçant un

thermocouple au milieu de l'échantillon. Des modifications successives ont permis l'amélioration des conditions expérimentales :

- des feutres silicoalumineux ont été placés au sein du tube en amont et en aval afin de favoriser l'échauffement des gaz et obtenir une zone isotherme ( $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) de 10 cm de manière à oxyder uniformément des éprouvettes de traction,
- des écrans thermiques et anti-rétrodiffusifs ont été placés entre le four et la microbalance afin de limiter les perturbations de "l'effet cheminée" sur la mesure de la masse.

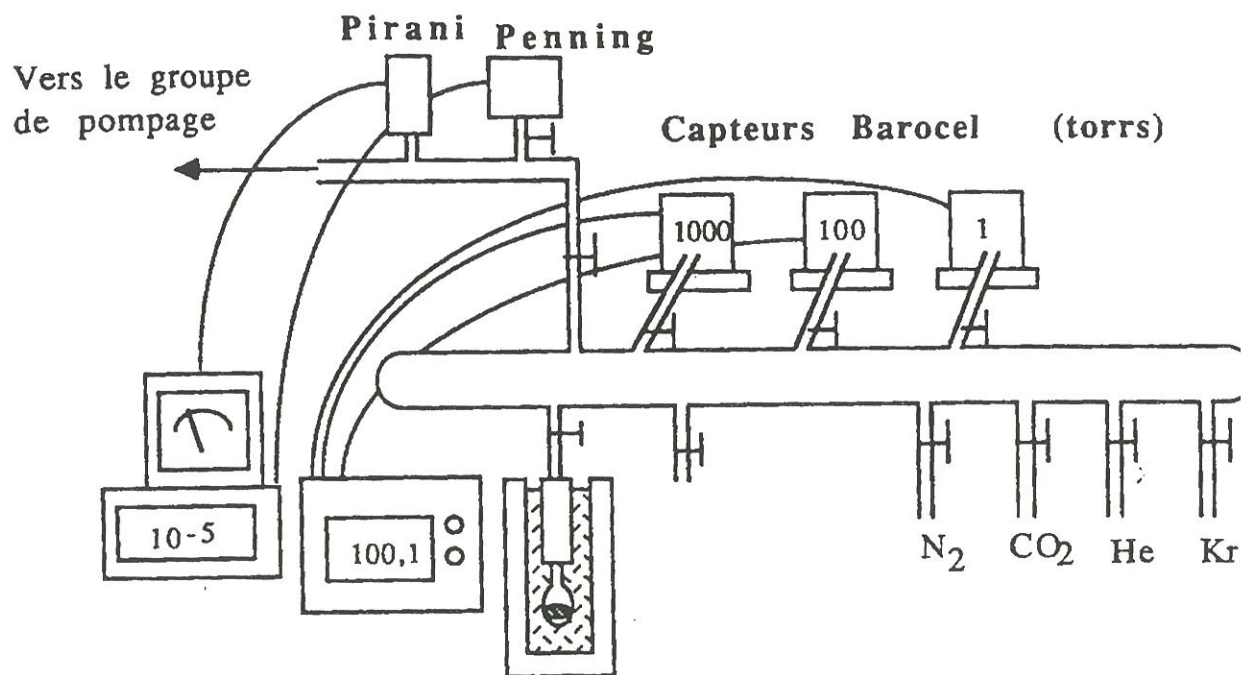


Fig.A2 Appareillage d'adsorption gazeuse



## **A2- Approche expérimentale des mesures des surfaces BET**

### **1- Préparation des échantillons**

Toute mesure d'adsorption précise doit être faite sur une surface propre, c'est-à-dire exempte de molécules fixées par adsorption physique. Ainsi les échantillons subissent au préalable une désorption sous vide secondaire ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  Pa) d'environ 15 heures à  $200^{\circ}\text{C}$ .

### **2- Appareillage**

L'appareil utilisé pour les mesures est un dispositif d'adsorption volumétrique (Fig.A2). Le système de pompage comporte une pompe à palettes double étage pour obtenir un vide primaire de l'ordre de 0,13 Pa et une pompe à diffusion qui permet d'atteindre le vide secondaire souhaité ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  Pa). Deux jauges Pirani et Penning contrôlent le vide dans la rampe de mesure. Trois capteurs absolus de pression couvrant respectivement les domaines de pressions 0-1 Torr, 0-100 Torr et 0-1000 Torr, sont adaptés sur celle-ci. Le diamètre des tubulures de la rampe a été réduit au maximum de façon à augmenter la précision des mesures. La température d'adsorption désirée ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) est obtenue en plaçant l'ampoule contenant l'échantillon dans un vase Dewar rempli d'azote liquide pour l'adsorption au krypton.

### **3- Tracé d'une isotherme d'adsorption**

Le volume de la rampe de mesure et le volume de l'ampoule (appelé volume mort) sont mesurés par détente d'hélium. Ce gaz est en effet conseillé car il ne donne lieu, à température ambiante, qu'à une adsorption négligeable.

La mesure des volumes adsorbés se fait par détente du gaz de la rampe de mesure vers l'ampoule d'adsorption. La pression du gaz diminue progressivement et se stabilise à une pression d'équilibre P. Le temps d'établissement de l'équilibre peut varier de 20 minutes pour les premières mesures à une minute pour les mesures finales. Le volume de gaz adsorbé

est égal à la différence du volume initial introduit dans l'appareil et du volume final de gaz non adsorbé.

Les données sont traitées par un programme informatique qui permet dans un premier temps de tracer l'isotherme d'adsorption en portant les volumes de gaz adsorbé par gramme d'échantillon (rapportés aux conditions normales de température et de pression) en fonction des pressions relatives d'équilibre  $P/P_0$ .





## Résumé

La durée de vie des composites C/C est conditionnée, dans de nombreuses applications, par la nature de l'environnement oxydant rencontré. Leur oxydation a d'abord été caractérisée sur le plan physico-chimique en fonction des conditions d'oxydation (température, humidité et présence de catalyseur tel que le carbonate de potassium). Puis les pertes de propriétés mécaniques ont été quantifiées et corrélées aux conditions d'oxydation. En absence de catalyseur, les caractéristiques mécaniques chutent dès les premiers pourcents d'oxydation suite à l'attaque préférentielle de la zone interfaciale fibre/matrice. La présence de  $K_2CO_3$  entraîne une augmentation de la vitesse d'oxydation mais une chute moindre des propriétés mécaniques à iso-taux d'oxydation suite à une oxydation localisée plus en surface. La présence d'humidité ne fait que renforcer l'action du catalyseur.

## Mots Clés

Composites C/C - oxydation - catalyseur - carbonate de potassium - humidité-comportement mécanique - traction - compression - cisaillement interlaminaire

## Abstract

The lifetime of C/C composites is often limited by the nature of the oxidizing environment. Thus, their oxidation has been characterized first, from a physico-chemical standpoint, taking into account the effect of temperature, moisture and the presence catalytic of impurities such as potassium carbonate. Then, the decrease of mechanical properties caused by oxidation was quantified and related to oxidation conditions.

In the absence of a catalyst, the mechanical properties of the C/C composites undergo a more important decrease even for rather limited weight loss, related to a preferred degradation by oxidation of the fiber/matrix interfaces.

The presence of  $K_2CO_3$  leads to an important increase of the oxidation rate but for the same weight loss, the catalysed oxidation leads to a lesser decrease of the mechanical properties inasmuch as it is localized near the surface. The presence of moisture only reinforces the action of the catalyst.

## Key-Words

Composite C/C - oxidation - catalyst - potassium carbonate - humidity - mechanical behaviour - tension - compression - shear