



HAL
open science

CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane : Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure

Jerôme Lavenac

► **To cite this version:**

Jerôme Lavenac. CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane : Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2000. Français. NNT : . tel-03616566

HAL Id: tel-03616566

<https://hal.science/tel-03616566>

Submitted on 22 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 : 2274

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Jérôme LAVENAC**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**CVD / CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane.
Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure.**

Soutenue le 27 octobre 2000

Après avis de :

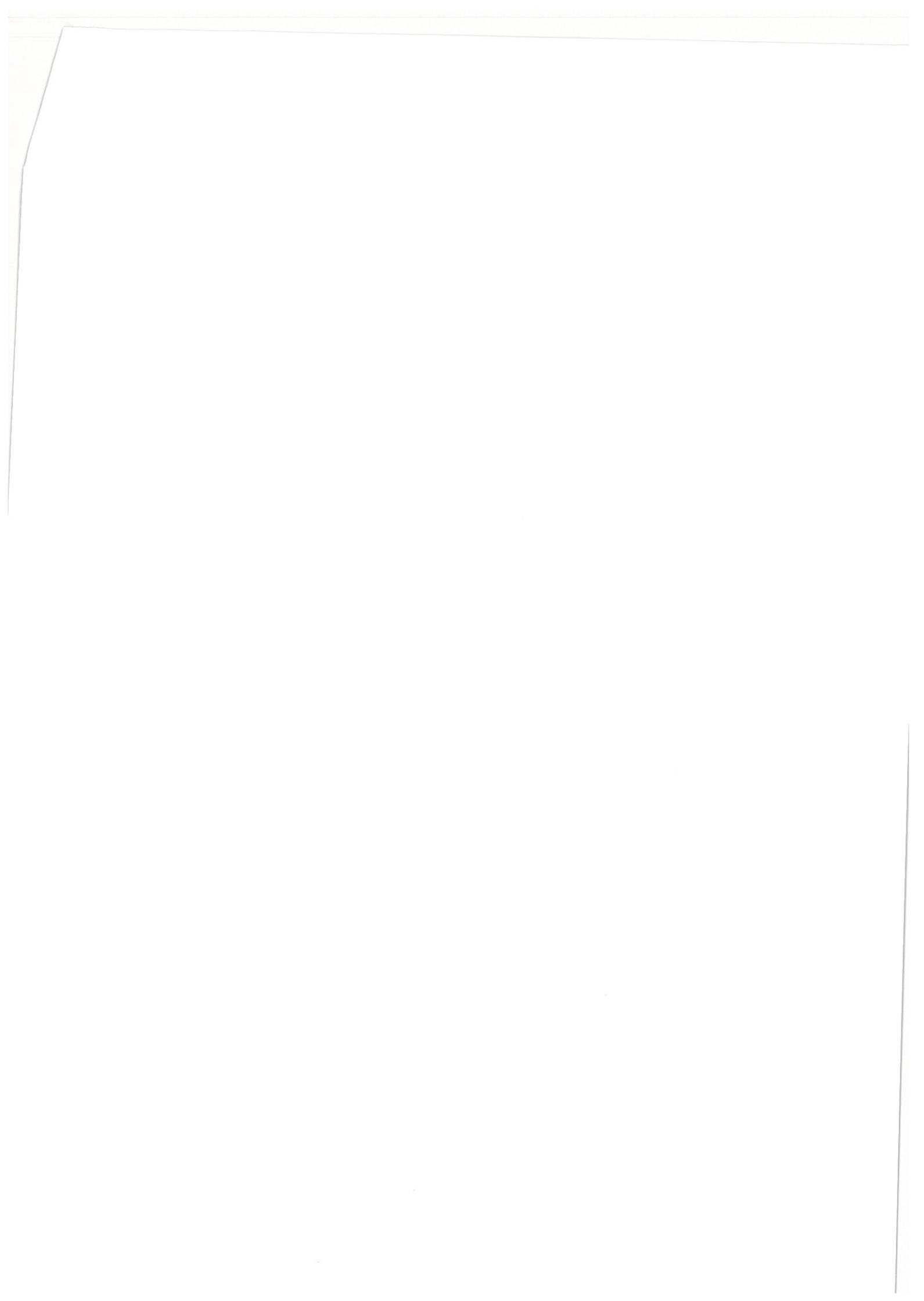
MM. L. VANDENBULCKE
J.N. ROUZAUD

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. R. NASLAIN
P. DELHAES
X. BOURRAT
S. GOUJARD
F. LANGLAIS
J.N. ROUZAUD
L. VANDENBULCKE

*Président
Rapporteur
Examineurs*





N° d'ordre : 2274

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Jérôme LAVENAC**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**CVD / CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane.
Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure.**

Soutenue le 27 octobre 2000

Après avis de :

MM. L. VANDENBULCKE
J.N. ROUZAUD

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. R. NASLAIN
P. DELHAES
X. BOURRAT
S. GOUJARD
F. LANGLAIS
J.N. ROUZAUD
L. VANDENBULCKE

Président

Rapporteur

Examineurs

-- 2000 --

Cette étude a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (UMR 5801 CNRS-CEA-SNECMA-UB1). Je tiens à remercier en premier lieu son directeur, Monsieur le Professeur Roger NASLAIN, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche et pour avoir suivi avec intérêt l'évolution de ce travail. Je lui suis également très reconnaissant d'avoir présidé le jury de thèse.

Messieurs Jean-Noël ROUZAUD, Directeur de Recherche au CNRS (Centre de Recherche sur la Matière Divisée - Orléans), et Lionel VANDENBULCKE, Directeur de Recherche au CNRS (Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs - Orléans) m'ont fait l'honneur de juger cette thèse. Je leur adresse donc de sincères remerciements pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et pour l'intérêt scientifique qu'ils y ont accordé.

Monsieur Pierre DELHAES, Directeur de Recherche au CNRS (Centre de Recherche Paul Pascal) a bien voulu prendre part au jury de thèse. Je lui en suis profondément reconnaissant.

Je remercie vivement Stéphane GOUJARD, Ingénieur à la SNECMA, qui a suivi l'ensemble de ces recherches avec intérêt et a accepté de participer au jury de thèse. Nos échanges, qui ont régulièrement ponctué notre collaboration, se sont toujours révélés fructueux tant sur le plan scientifique que relationnel.

Xavier BOURRAT, Chargé de Recherche au CNRS (LCTS), a participé très activement à ce travail, en particulier pour la réalisation des clichés en microscopie électronique en transmission. Je le remercie pour cet important investissement et pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses compétences scientifiques.

Francis LANGLAIS, Chargé de Recherche au CNRS (LCTS), a dirigé cette étude. Pendant quatre années, il a su me faire confiance, me laissant beaucoup de liberté dans mon travail, tout en étant présent dans les moments importants. Je lui suis très reconnaissant d'avoir toujours été disponible et de m'avoir apporté ses compétences scientifiques qui ont été d'un grand soutien dans mes recherches. Au-delà du travail, j'ai pris beaucoup de plaisir à le côtoyer durant ces années.

Au cours de cette étude, de nombreuses collaborations externes au LCTS ont vu le jour. Elles se sont toutes révélées enrichissantes sur le plan scientifique bien qu'elles n'aient pas été systématiquement intégrées à la rédaction finale. Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame Claire-Marie PRADIER, Chargé de Recherche au CNRS (Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces de l'Ecole de Chimie de Paris), Christine LABRUGERE du CECAMA, Monsieur François DOUX de la SNECMA, Eric BOUCHARD du CRPP, Florian CAPELLE du CPMOH, pour leurs compétences scientifiques, leur investissement personnel et leur sympathie.

Je remercie Sandrine BEAUFRETON et Marion ENEL, mes deux stagiaires de choc, pour la qualité de leurs travaux et pour leur gentillesse.

Je tiens également à remercier Gérard VIGNOLES, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux I, René PAILLER, Ingénieur de Recherche au CNRS, pour leurs précieux conseils, Muriel ALRIVIE pour sa patience, la qualité de ses préparations et la précision de ces réglages en microscopie, et Gilles BONDIEU pour son soutien technique.

Le LCTS a été un lieu où il a fait bon travailler et où a régné une ambiance chaleureuse tout au long de mon séjour, et ce, grâce tout d'abord aux Drôles De Dames, Cécile, Florence et Josette, mais aussi à l'ensemble des permanents, aux doctorants et aux stagiaires, aux chimistes et aux mécaniciens, aux joueurs de pala et aux basketteurs; aux lecteurs de l'Equipe et aux lecteurs du Midol, aux habitués du CAES et aux habitués du RU, aux amateurs de Graves et aux amateurs de Haut-Médoc, aux Goths et aux surfeurs, aux piliers de Cafet et aux souris de laboratoire, aux lève-tôts et aux couche-tards, aux mulhousiens et aux argelésiens, aux galettes St Michel, aux croissants du vendredi matin et aux craquelins...

Enfin, une thèse est une épreuve personnelle, mais dont la réussite dépend souvent d'une équipe qui œuvre dans l'ombre, alors un grand merci à Réjane, mon entraîneur, à Roger, mon préparateur physique, à Odile, Suzanne, Solenn et Françoise, mes pom-poms girls et à Gilles, Thibault et Stéphane, mes plus fervents supporters.

CVD / CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane.

Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure.

| | |
|---|-----------|
| <u>I - INTRODUCTION GENERALE</u> | 1 |
| I 1 - LES MATERIAUX COMPOSITES | 1 |
| I 2 - LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE (CMC) | 3 |
| I 3 - LES COMPOSITES CARBONE/CARBONE | 4 |
| I 3 1 - Fibres et renforts fibreux | 5 |
| I 3 2 - Procédés de densification | 6 |
| I 3 2 a - <u>La voie liquide</u> | 6 |
| I 3 2 b - <u>La voie gazeuse</u> | 7 |
| I 3 3 - Propriétés et applications | 10 |
| I 3 3 a - <u>Propriétés thermo-mécaniques</u> | 10 |
| I 3 3 b - <u>Propriétés de friction</u> | 10 |
| I 4 - LA MATRICE DE PYROCARBONE | 11 |
| I 4 1 - L'élément carbone | 11 |
| I 4 2 - Les différentes variétés allotropiques du carbone | 12 |
| I 4 3 - Propriétés du graphite monocristallin | 13 |
| I 4 3 a - <u>Propriétés physiques</u> | 13 |
| I 4 3 b - <u>Propriétés chimiques</u> | 14 |
| I 4 3 c - <u>Propriétés mécaniques</u> | 15 |
| I 4 4 - Le pyrocarbone | 15 |
| I 4 4 a - <u>Structure et microtextures</u> | 15 |
| I 4 4 b - <u>Aptitude à la graphitisation</u> | 17 |
| I 5 - PROCESSUS REGISSANT LE DCPV ET L'ICPV DU PYROCARBONE | 18 |

| | |
|--|-----------|
| I 6 - BIBLIOGRAPHIE SUR LA FORMATION DU PYROCARBONE | 19 |
| I 6 1 – Travaux antérieurs | 19 |
| I 6 2 – Travaux récents au LCTS | 21 |
| I 7 - OBJECTIFS DE L'ETUDE | 22 |
| | |
| <u>II - TRANSITION LAMINAIRE LISSE → LAMINAIRE RUGUEUX</u> | 24 |
| | |
| II 1 – ETUDES ANTERIEURES | 24 |
| | |
| II 2 – MESURE DE L'ANGLE D'EXTINCTION EN MICROSCOPIE OPTIQUE | 26 |
| | |
| II 3 – TRANSITION LL → LR DANS CETTE ETUDE | 29 |
| | |
| <u>III - PROCESSUS HOMOGENES</u> | 30 |
| | |
| III 1 – TRAVAUX ANTERIEURS | 30 |
| III 1 1 – Introduction | 30 |
| III 1 2 – Premières étapes de la pyrolyse du propane | 30 |
| III 1 3 – Formation des premiers cycles | 34 |
| III 1 4 – Croissance des HAP | 37 |
| III 1 5 – Aspect thermodynamique | 38 |
| | |
| III 2 - DU PRECURSEUR JUSQU'AUX PREMIERES MOLECULES CYCLIQUES | 39 |
| III 2 1 – Objectifs | 39 |
| III 2 2 – Aspect expérimental | 40 |
| III 2 2 a – <u>Le réacteur</u> | 40 |
| III 2 2 b – <u>Le couplage avec le spectromètre IRTF</u> | 41 |
| III 2 2 c – <u>Conditions d'analyse</u> | 43 |
| III 2 3 – Résultats | 44 |

| | |
|--|-----------|
| III 2 4 – Discussion | 46 |
| III 2 4 a – <u>Activation thermique</u> | 46 |
| III 2 4 b – <u>Du précurseur jusqu'aux premières molécules cycliques</u> | 47 |
| III 2 4 c – <u>Corrélation avec la microtexture</u> | 50 |
| | |
| III 3 – FORMATION DES MOLECULES POLYCYCLIQUES | 51 |
| III 3 1 – Objectifs | 51 |
| III 3 2 – Aspect expérimental | 52 |
| III 3 3 – Résultats | 52 |
| III 3 4 – Discussion | 56 |
| III 3 4 a – <u>Formation des molécules polycycliques</u> | 56 |
| III 3 4 b – <u>Corrélation avec la microtexture</u> | 58 |
| | |
| <u>IV – PROCESSUS HETEROGENES DE NUCLEATION / CROISSANCE</u> | 59 |
| | |
| IV 1 – ASPECT EXPERIMENTAL | 59 |
| IV 1 1 – Conditions de nucléation / croissance | 59 |
| IV 1 2 – Observations en microscopie | 60 |
| IV 1 3 – Surface du HOPG | 61 |
| IV 1 3 a – <u>Défauts de surface</u> | 61 |
| IV 1 3 b – <u>Réactivité</u> | 62 |
| IV 1 3 c – <u>Contamination</u> | 62 |
| | |
| IV 2 – RESULTATS | 62 |
| IV 2 1 – Nucléation du dépôt de type pyrocarbone LL | 62 |
| IV 2 2 – Nucléation du dépôt de type pyrocarbone LR | 63 |
| IV 2 3 – Processus de nucléation / croissance du pyrocarbone LL | 63 |
| IV 2 3 a – <u>Organisation des dépôts</u> | 63 |
| IV 2 3 b – <u>Relation avec les défauts du substrat</u> | 63 |
| IV 2 3 c – <u>Cinétique de nucléation du dépôt</u> | 64 |

| | |
|---|-----------|
| IV 2 4 – Transition LL → LR | 65 |
| IV 2 5 – Influence de l'état de surface du HOPG | 66 |
| IV 3 – DISCUSSION | 66 |
| | |
| <u>V - COMPOSITION ET STRUCTURE</u> | 69 |
| | |
| V 1 - TAUX D'HYDROGENE | 69 |
| V 1 1 – Aspect expérimental | 69 |
| V 1 1 a – <u>Les dépôts de pyrocarbone</u> | 69 |
| V 1 1 b - <u>Analyse SIMS</u> | 70 |
| V 1 1 c - <u>Analyse ERDA</u> | 70 |
| V 1 2 – Résultats et discussion | 71 |
| | |
| V 2 – MORPHOLOGIE DE SURFACE A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE | 71 |
| V 2 1 – Aspect expérimental | 72 |
| V 2 2 – Résultats et discussion | 72 |
| | |
| V 3 – NANOSTRUCTURE | 73 |
| V 3 1 – Aspect expérimental | 73 |
| V 3 1 a – <u>Les dépôts de pyrocarbone</u> | 73 |
| V 3 1 b – <u>Observations en MET</u> | 74 |
| V 3 2 – Résultats | 74 |
| V 3 2 a – <u>Nanostructure du pyrocarbone LL</u> | 74 |
| V 3 2 b – <u>Nanostructure du pyrocarbone LR</u> | 75 |
| V 3 2 c – <u>Transition LL → LR</u> | 76 |
| V 3 3 – Discussion | 77 |
| | |
| <u>VI - INFILTRATION D'UN MILIEU POREUX</u> | 80 |
| | |
| VI 1 – ASPECT EXPERIMENTAL | 80 |

| | |
|--|-----------|
| VI 1 1 – Conditions d'infiltration | 80 |
| VI 1 2 – Caractérisation microtexturale | 81 |
| VI 1 3 – Conditions d'analyse de la phase gazeuse après diffusion dans un milieu poreux | 81 |
| VI 2 – EVOLUTION MICROTTEXTURALE AU SEIN DES PREFORMES INFILTREES | 82 |
| VI 2 1 – Résultats | 82 |
| VI 2 2 – Discussion | 83 |
| VI 3 – EVOLUTION DE LA PHASE GAZEUSE APRES DIFFUSION AU SEIN DE PREFORMES | 85 |
| VI 3 1 – Résultats | 85 |
| VI 3 2 – Comparaison avec les analyses en l'absence de préforme | 85 |
| VI 3 3 – Evolution de la phase gazeuse et évolution microtexturale au sein de préformes | 87 |
| <u>VII – SYNTHÈSE ET CONCLUSION</u> | 90 |
| VII 1 – MODELE DE DEPOT DES PYROCARBONES LAMINAIRES | 90 |
| VII 2 – FORMATION DES PYROCARBONES LL ET LR | 94 |
| VII 3 – PERSPECTIVES | 96 |
| <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u> | 97 |

INTRODUCTION GENERALE

| | |
|---|-----------|
| I 1 - LES MATERIAUX COMPOSITES | 1 |
| I 2 - LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE (CMC) | 3 |
| I 3 - LES COMPOSITES CARBONE/CARBONE | 4 |
| I 3 1 - Fibres et renforts fibreux | 5 |
| I 3 2 - Procédés de densification | 6 |
| I 3 2 a - <u>La voie liquide</u> | 6 |
| I 3 2 b - <u>La voie gazeuse</u> | 7 |
| I 3 3 - Propriétés et applications | 10 |
| I 3 3 a - <u>Propriétés thermo-mécaniques</u> | 10 |
| I 3 3 b - <u>Propriétés de friction</u> | 10 |
| I 4 - LA MATRICE DE PYROCARBONE | 11 |
| I 4 1 - L'élément carbone | 11 |
| I 4 2 - Les différentes variétés allotropiques du carbone | 12 |
| I 4 3 - Propriétés du graphite monocristallin | 14 |
| I 4 3 a - <u>Propriétés physiques</u> | 14 |
| I 4 3 b - <u>Propriétés chimiques</u> | 14 |
| I 4 3 c - <u>Propriétés mécaniques</u> | 15 |
| I 4 4 - Le pyrocarbone | 15 |
| I 4 4 a - <u>Structure et microtextures</u> | 15 |
| I 4 4 b - <u>Aptitude à la graphitisation</u> | 17 |
| I 5 - PROCESSUS REGISSANT LE DCPV ET L'ICPV DU PYROCARBONE | 18 |
| I 6 - BIBLIOGRAPHIE SUR LA FORMATION DU PYROCARBONE | 19 |
| I 6 1 - Travaux antérieurs | 19 |
| I 6 2 - Travaux récents au LCTS | 21 |
| I 7 - OBJECTIFS DE L'ETUDE | 22 |

I - INTRODUCTION GENERALE

I 1 - LES MATERIAUX COMPOSITES

La technologie moderne a besoin de matériaux qui allient à la fois une rigidité, une résistance mécanique, une tenacité élevées et une grande légèreté. Aucun matériau simple ne rassemble ces caractéristiques physiques. Pour atteindre cet objectif, il est nécessaire d'utiliser un matériau composite, c'est à dire d'associer au moins deux constituants de nature ou de structure différente qui combinent de manière synergique leurs propriétés spécifiques [1].

L'idée des matériaux composites n'est pas récente puisque les artisans de l'Egypte ancienne augmentaient les propriétés mécaniques des briques par adjonction de paille courte à l'argile. D'autres composites sont millénaires, comme les arcs mongols constitués de tendons de bœuf, de bois et de soie collés ; mais ce n'est qu'à la fin du XIX^{ème} siècle et au début du XX^{ème} que sont apparus les premiers composites industriels tels le béton armé, les contreplaqués, la Bakélite, le pneumatique... Il y a une quarantaine d'années, les composites à base de résines synthétiques ont été imaginés pour pallier les carences mécaniques ou thermiques des matières plastiques [2]. Cependant, c'est le développement des industries aéronautique et spatiale qui a permis l'essor des matériaux composites. Aujourd'hui, certains d'entre eux rivalisent du point de vue mécanique avec les meilleurs aciers : ce sont les matériaux composites "structuraux" (tableau 1) [1, 3].

Ces derniers sont constitués d'un renfort, généralement fibreux, qui assure la fonction mécanique, et d'une matrice qui a pour but de répartir les efforts et de protéger le renfort vis à vis des agents agressifs. Il est souvent intéressant d'orienter les fibres au sein du composite pour lui conférer des propriétés anisotropes en rapport avec les sollicitations mécaniques que le composite devra supporter. Quant à la matrice, si sa résistance mécanique peut être plus faible que celle du renfort, il est préférable que sa densité soit basse pour que le composite demeure léger (tableau 1).

| Matériaux | E (GPa) | R _m (GPa) | Densité relative |
|---|---------|----------------------|------------------|
| PEEK + 60 % de fibre de carbone continue | 120 | 1,7 | 1,61 |
| Epoxyde + 65 % de fibre de carbone | 124-235 | 1,4-2,8 | 1,6 |
| Polyester insaturé + 70 % de fibre de carbone | 220 | 1,4 | 1,6 |
| Polyester insaturé + 60 % de fibre de polyamide aromatique (Kevlar) | 70 | 1,3 | 1,4 |
| Polyester insaturé + 50-80 % de fibre de verre | 20-70 | 0,65-0,75 | 1,6-2,0 |
| Epoxyde + fibre de bore | 200 | 1,4 | ~ 2 |
| Aluminium + fibre de bore recouverte de B ₄ C ₃ | 200 | 1,4 | 2,65 |
| Composite fibre de carbone / carbone | 150-200 | 1,2-1,5 | 1,3-1,6 |
| Alliage léger (aluminium) | 80 | 0,4 | 2,8 |
| Acier | 210 | 0,5-2 | 7,8 |
| Polyester insaturé | 2-5 | 0,02-0,07 | 1,1-1,3 |
| Epoxyde | 2,5 | 0,015-0,07 | 1,1-1,5 |
| PEEK | 2,8 | 0,105 | - |

Tableau 1 : Ordres de grandeur des caractéristiques mécaniques* et des densités relatives de composites fibreux unidirectionnels et de quelques matériaux traditionnels, d'après Kurz et al. [1].

* Pour les composites, les valeurs sont données pour des sollicitations parallèles aux fibres.

Les composites à matrice organique (résine époxyde, polyester...) sont actuellement les plus utilisés (90% des applications des composites). La matrice est renforcée par des fibres de verre, de polyamides aromatiques ou de carbone. Leurs propriétés mécaniques atteignent (voire dépassent) celles des aciers à haute résistance pour des masses volumiques quatre fois plus faibles. Leur médiocre stabilité thermique limite toutefois leur utilisation à 300°C

environ. Ils sont employés dans les industries automobile, aéronautique et spatiale en substitution aux alliages métalliques [4].

L'utilisation de matrices métalliques est encore en grande partie à un stade préindustriel. Pourtant, les métaux, grâce à leur possibilité de déformation plastique, sont intéressants pour assurer un transfert de charge optimum, les plus employés étant les métaux légers et leurs alliages (magnésium, aluminium, titane...), renforcés par des fibres de bore, de carbone, de SiC ou de Al_2O_3 . Les composites ainsi formés peuvent être utilisés jusqu'à 600°C environ (dans le cas d'une matrice de titane), mais ils posent des problèmes technologiques et fondamentaux, tel l'effet des interactions chimiques fibre-matrice sur le comportement mécanique lors de l'emploi à haute température.

Une température d'utilisation de 1000°C peut être atteinte avec les composites à matrice vitrocéramique, généralement associée à des fibres de carbone, de SiC ou de $\alpha-Al_2O_3$. Ceux-ci présentent une tenacité proche de celle des alliages légers, une bonne tenue aux chocs thermiques, une excellente inertie chimique, mais une mauvaise résistance au fluage.

Enfin, pour les applications à très hautes températures, il est indispensable d'utiliser des matériaux composites à matrice céramique.

I 2 - LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE (CMC)

Les avantages de matériaux tels que les céramiques monolithiques et les graphites sont leur réfractarité, leur rigidité, leur bonne inertie chimique et leur faible masse volumique. Ils sont cependant fragiles et sensibles à l'effet d'entaille et aux défauts [5].

Afin de pallier ces inconvénients, il est nécessaire pour les utiliser de faire intervenir le concept des composites, en associant ces matériaux à des fibres céramiques ou de carbone. Les composites ainsi formés sont baptisés thermostructuraux du fait de leur résistance à la fois thermique et mécanique. Ils sont de type renfort fragile / matrice fragile où le rôle des fibres n'est pas d'augmenter la rigidité mais de permettre la discrétisation de la céramique et

d'accroître le travail de rupture [6]. Ils ont été mis au point pour des applications dont les températures d'utilisation vont de 400 à 3000°C.

Les composites Carbone/Carbone (ou C/C), assimilés aux CMC, font l'objet du paragraphe I 3. Il faut préciser ici que les composites C/C sont les premiers CMC à avoir été développés industriellement dans les années 70. Cependant, leur inconvénient majeur réside dans leur faible résistance à l'oxydation qui débute dès 450°C à l'air. Aussi, de nouvelles matrices moins sensibles aux atmosphères oxydantes ont été envisagées : matrices de carbure (SiC [7], TiC [8], B₄C [9]), matrices de nitrure (Si₃N₄, BN [10]) ou matrices d'oxyde (ZrO₂ [11], Al₂O₃ [12]). Elles peuvent être renforcées par différents types de fibres : SiC, Si₃N₄, Al₂O₃. Dans ces composites, un troisième constituant joue souvent un rôle primordial : l'interphase, qui, insérée entre la fibre et la matrice, intervient comme fusible mécanique. Elle permet à l'énergie de propagation de fissure de se dissiper le long de la fibre. Pour ce faire, l'interphase doit être fortement anisotrope, et c'est pourquoi les matériaux les plus utilisés pour cette fonction sont le carbone de type graphitique et le nitrure de bore.

Aujourd'hui, les CMC (composites C/C mis à part) sont principalement utilisés pour les volets de moteurs d'avions. Cependant, d'autres pièces en CMC sont en cours de développement, toujours pour les moteurs aéronautiques (chambre de combustion, carter et segments, diffuseur...) et dans le secteur de l'énergie pour les turbines à gaz de cogénération, les systèmes de filtration à chaud, d'incinération, de récupération de chaleur [13]...

I 3 - LES COMPOSITES CARBONE/CARBONE

Le premier composite C/C aurait été découvert en 1958 dans un laboratoire américain lors de la pyrolyse accidentelle d'un composite fibreux à matrice organique [14], mais c'est dans les années 60–70 que l'intérêt se porte vraiment sur les composites C/C avec la mise au point en parallèle par les américains et les russes d'une technologie d'élaboration : l'infiltration chimique en phase vapeur (ICPV). Au début des années 70, la société FMI (Fibers Materials Inc) a développé la densification par pressage isostatique à chaud du brai [5].

Le succès des composites C/C est intimement lié à l'essor des industries aéronautique et spatiale de ces 30 dernières années. Ils ont répondu à un besoin de matériau "ultime" pour des conditions extrêmes d'utilisation. Ces matériaux sont aujourd'hui réalisés sur mesure avec un choix judicieux de renforts fibreux, de matrices et de méthodes d'élaboration. Plusieurs centaines de C/C différents sont au stade du développement [15].

I 3 1 - Fibres et renforts fibreux

La commercialisation des fibres de carbone a débuté au début des années 60 avec des produits issus de précurseurs celluloseux de type rayonne.

Leur véritable développement n'eut lieu qu'au milieu des années 70 avec l'apparition de fibres de carbone performantes synthétisées à partir d'un autre précurseur : le polyacrylonitrile (PAN). Pour l'obtention des fibres de carbone, le PAN subit un filage à température ambiante, avant d'être réticulé par oxydation ménagée à 200-300°C sous tension mécanique, puis est carbonisé à des températures de 1000-1100°C (fig. 1 et 2). Un traitement thermique ultérieur permet d'augmenter la cristallinité et de modifier les propriétés de la fibre. La température de ce traitement détermine le type de la fibre : les fibres à haut module (HM : High Modulus) sont obtenues pour des températures supérieures à 2500°C, les fibres à haute résistance (HT : High Tensile strength) pour des températures de 1000 à 1500°C, les fibres à grande déformation pour des températures encore plus faibles. Les fibres HT représentent la plus grande part du marché des fibres de carbone.

Un autre précurseur permet d'élaborer des fibres de carbone : le brai, résidu provenant soit de la carbonisation de la houille, soit du raffinage du pétrole. Les brais isotropes donnent des fibres de faibles performances bon marché, par contre les brais de mésophase (anisotropes) donnent des fibres à très haut module mais leurs coûts sont beaucoup plus élevés.

Un procédé récent permet l'obtention d'un nouveau type de fibres courtes (quelques centimètres au maximum) : les fibres vapodéposées (VGCF : Vapor Grown Carbon Fibers). La technique consiste en une croissance en phase vapeur [16], basée sur la pyrolyse d'un hydrocarbure (benzène, méthane) en présence de catalyseur métallique (Fe, Ni, Co).

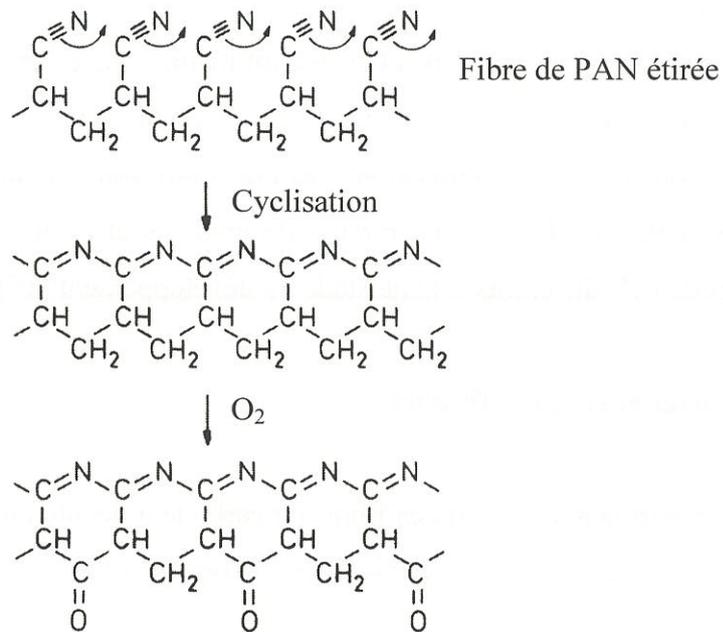


Figure 1 : Transformations chimiques de la fibre de PAN obtenues par oxydation ménagée à 200-300°C avant sa transformation en fibre de carbone [36]

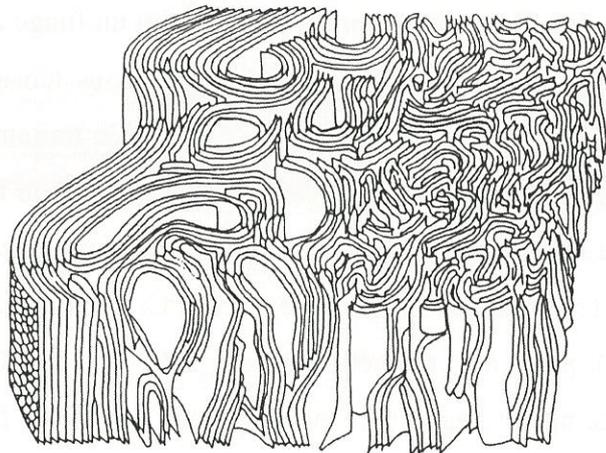


Figure 2 : Coupe schématique de la section d'une fibre de carbone basée sur des caractérisations en microscopie électronique et diffraction X [36]

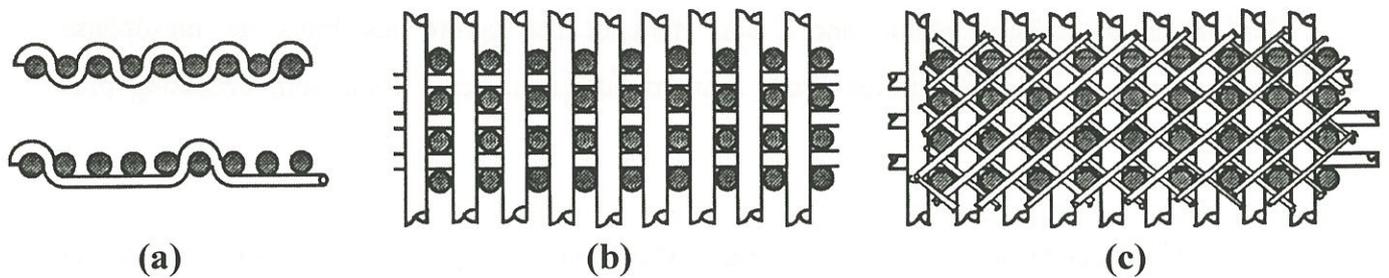


Figure 3 : Exemples de tissages bidirectionnel (a), tridirectionnel (b) et multidirectionnel - 5D (c) [2]

Les fibres ex-PAN et ex-mésophase ont des diamètres compris entre 5 et 10 μm . Elles sont généralement regroupées en mèches (ou fils) à partir desquelles est réalisée la majorité des renforts fibreux. Dans les C/C, ce renfort peut se décliner de multiple façon : fibres courtes assemblées en feutres ou mats, fibres longues unidirectionnelles, textures bidirectionnelles avec différentes variétés d'armures (tissus, tricots, tresses), textures tridimensionnelles tissées, tressées ou aiguilletées et autres textures multidirectionnelles (fig. 3). Les fibres courtes (feutres et mats) conduisent à des C/C peu performants sur le plan mécanique. Les textures bidirectionnelles conduisent à des pièces très anisotropes présentant une résistance au cisaillement interlaminaire et en traction perpendiculaire aux strates très faible. Le procédé d'aiguilletage consiste à lier les couches de fibres (tissus, nappes) les unes aux autres en transférant des fibres dans la troisième direction [17]. Les textures aiguilletées présentent de nombreux avantages : indélaminabilité, bonnes caractéristiques mécaniques et thermiques dans les différentes directions.

I 3 2 - Procédés de densification

Les renforts fibreux possèdent une porosité ouverte, accessible à des fluides. Durant la phase de densification, la porosité est comblée par apport de matrice dont les précurseurs sont des fluides liquides ou gazeux. La structure de la porosité détermine généralement la voie de densification à mettre en œuvre : voie liquide [18], gazeuse [19, 20] ou mixte [21] (utilisation successive des deux premières voies).

I 3 2 a - La voie liquide

Cette voie comporte deux étapes : l'imprégnation du substrat par une résine synthétique (phénolique, furanique...), ou par du brai et la carbonisation pour convertir le matériau en carbone [22]. Ce cycle imprégnation - carbonisation est répété pour obtenir une densification convenable. L'opération se termine souvent par une graphitisation, c'est à dire un traitement thermique à haute température (3000°C environ), permettant de faire évoluer la structure du carbone et d'améliorer ces propriétés. Cette technique bien que relativement longue, conduit à une densification uniforme.

L'utilisation du brai comme imprégnant a l'avantage de donner un coke dont les feuillets graphitiques s'orientent parallèlement à l'axe des fibres, ce qui permet de réduire la différence de dilatation entre la fibre et le coke et d'éviter la désolidarisation des fibres et de la matrice. Le brai est principalement utilisé pour la densification par pressage isostatique à chaud de textures multidirectionnelles 3D et 4D, mais aussi pour réaliser des imprégnés à base de fibres courtes ou de tissus.

Les composites C/C obtenus par la voie liquide ont généralement des propriétés thermo-mécaniques moins intéressantes que ceux issus de la voie gazeuse.

I 3 2 b - La voie gazeuse

Cette voie est basée sur le procédé de **Dépôt Chimique en Phase Vapeur (DCPV)**, souvent désigné par l'abréviation anglaise CVD (Chemical Vapor Deposition). Lorsque le substrat est poreux, l'expression "Infiltration Chimique en Phase Vapeur" (ICPV) ou CVI (Chemical Vapor Infiltration) est préférée. Ce procédé permet de déposer au sein du renfort une matrice de carbone, nommée **pyrocarbone**. Ce dépôt est issu de la pyrolyse d'un ou plusieurs hydrocarbures, qui génère un mélange complexe en phase gazeuse dont une partie des espèces le constituant conduit au pyrocarbone par déshydrogénation hétérogène. Les conditions opératoires (précurseur, débit, température, pression...) influent sur la nature des espèces au voisinage du substrat et conditionnent la microtexture du pyrocarbone. Les propriétés de la matrice sont directement liées à cette microtexture. Les gaz employés doivent être peu coûteux : ce sont généralement des alcanes ou des alcènes purs, mélangés ou dilués dans un gaz inerte. Le procédé le plus largement utilisé est l'ICPV isotherme-isobare ou I-CVI (Isothermal Isobaric Chemical Vapor Infiltration) en raison de sa simplicité et de sa flexibilité à l'échelle industrielle. Cependant, de nombreuses variantes font l'objet de développements, voire d'industrialisations.

(i) L'ICPV isotherme-isobare (ou I-CVI) :

La densification est mise en œuvre dans des fours dont le volume peut atteindre plusieurs mètres cubes, permettant de densifier simultanément de nombreuses pièces, sans contrainte géométrique (fig 4). Les fours à parois chaudes sont pour la plupart constitués d'un

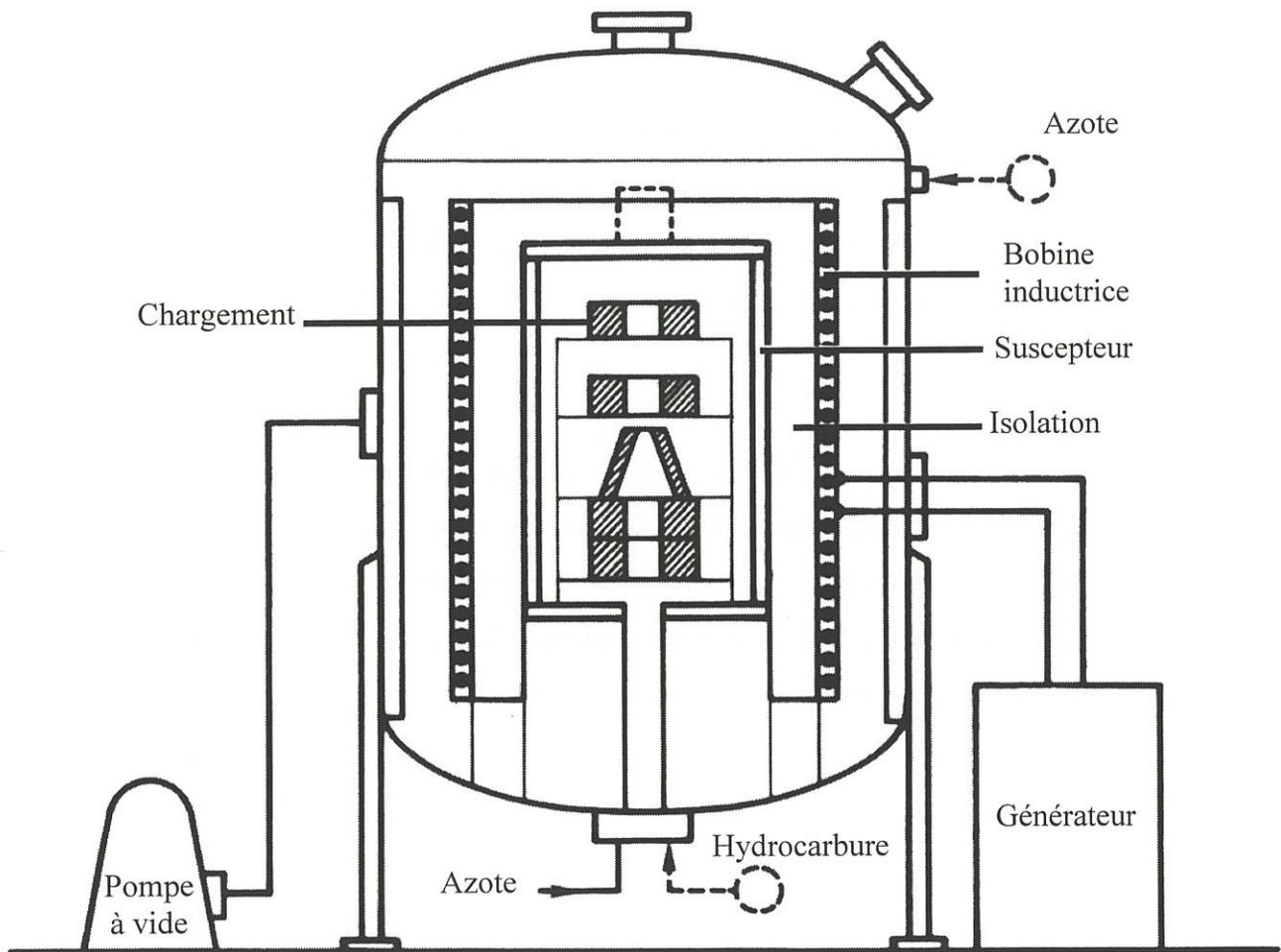


Figure 4 : Schéma d'un four industriel d'ICPV [2]

suscepteur en graphite chauffé par induction grâce à une bobine alimentée en courant haute fréquence. La bobine et le suscepteur sont séparés par une isolation à base de feutre ou de noir de carbone. L'ensemble se trouve dans une enceinte métallique étanche refroidie par circulation d'eau. Les pompes d'extraction des gaz et les systèmes de régulation des débits gazeux permettent de maintenir le niveau de pression souhaité dans le four et d'ajuster les conditions opératoires. Malgré un choix approprié de conditions favorisant le transport diffusionnel des espèces gazeuses (pression réduite) par rapport aux réactions chimiques menant au dépôt, ce dernier se fait préférentiellement en surface et à l'entrée des pores. Aussi, des cycles successifs sont nécessaires avec un écroûtage intermédiaire (usinage destiné à éliminer le dépôt formé à la surface de la préforme et à faciliter ainsi la diffusion de la phase gazeuse pendant le cycle suivant). Les durées de densification sont de l'ordre de quelques centaines d'heures.

Dans le cas d'un réacteur à parois froides, la pièce à densifier est directement induite, ce procédé limitant les réactions homogènes à l'extérieur du milieu poreux et le dépôt sur les parois du four. Il permet de réduire la consommation de précurseur par rapport aux réacteurs à parois chaudes. Cependant, il induit de forts gradients thermiques dans la phase gazeuse et rend difficile le contrôle de sa composition en tout point de la pièce, ceci pouvant engendrer des inhomogénéités d'épaisseurs et de microtextures.

(ii) Autres procédés :

L'ICPV à gradient de température (ou TG-CVI) consiste à créer un gradient thermique au sein de la texture fibreuse en plaçant le suscepteur à l'intérieur de la pièce à densifier [23, 24]. Dans la phase initiale de la densification, la partie interne de la pièce est beaucoup plus chaude que la partie externe, exposée à la paroi froide du four et au flux de gaz frais. Le dépôt a alors lieu préférentiellement dans la zone proche du suscepteur. Au cours de la densification, la conductivité thermique et l'inductibilité de la pièce augmentent : le front de dépôt se déplace vers la partie externe. Ce procédé permet une infiltration plus homogène que l'I-CVI puisque les gaz réactifs pénètrent dans les pores avant de réagir. De plus, c'est actuellement la méthode de densification la plus rapide à avoir été transposée à l'échelle industrielle [25, 26]. Un des inconvénients majeurs de ce procédé réside dans la nécessité d'une géométrie de suscepteur spécifique à chaque type de pièce.

L'ICPV à gradient de pression (ou F-CVI) consiste à établir un flux convectif ("flux forcé") dans la porosité en contraignant les gaz à traverser la pièce (en I-CVI, le flux dans la porosité est purement diffusionnel). Ainsi, la phase gazeuse est constamment renouvelée en tout point de la porosité ce qui favorise l'homogénéité du dépôt. Par contre, ce procédé est compliqué à mettre en œuvre et possède deux inconvénients majeurs dont souffre également la TG-CVI. En effet, ces deux méthodes n'autorisent pas la densification simultanée d'un grand nombre de pièces et ne permettent pas de contrôler la microstructure du carbone déposé en tout point de la pièce [27-29].

Contrairement aux méthodes d'infiltration précédentes où les paramètres de dépôt sont constants ou n'évoluent que très lentement au cours du temps, l'ICPV pulsée en pression (ou P-CVI) consiste en une succession de cycles (ou pulses) composés de trois phases : (i) une phase brève (< 0,2 s) de remplissage dont le but est d'introduire les gaz réactifs dans l'ensemble du four, y compris dans la porosité de la préforme, (ii) une phase de dépôt dont la pression et la durée (de 0,2 s à plusieurs minutes) sont fixées au préalable, et (iii) une phase d'évacuation des gaz par pompage qui doit être la plus courte possible (quelques secondes) car c'est une phase sans dépôt [30]. A nouveau, ce procédé mène à une bonne homogénéité d'infiltration car la phase gazeuse est régulièrement rafraîchie en tout point de la porosité. Cependant, sa complexité technologique interdit pour le moment son utilisation à l'échelle industrielle.

Récemment, un procédé permettant une densification rapide a été mis au point en laboratoire : la caléfaction [31]. Cette méthode s'apparente à l'ICPV à gradient de température, mais dans ce cas, la pièce à densifier est immergée dans un hydrocarbure liquide. Ce précurseur s'évapore localement au sein de la porosité. La phase gazeuse ainsi formée conduit au dépôt de carbone.

D'autres procédés ont été développés pour la densification des composites C/C, comme l'ICPV assistée par plasma (PE-CVI) qui permet un abaissement de la température de dépôt [32, 33], ou encore l'ICPV catalytique (C-CVI) qui permet de réaliser un dépôt localisé et à basse température [34].

I 3 3 - Propriétés et applications

Les propriétés des composites C/C dépendent fortement des conditions d'élaboration, de la qualité des fibres, de la distribution et de la densité du renfort fibreux. Ainsi, chaque caractéristique peut présenter des valeurs très variables : la masse volumique s'étend de 1,4 à 2 g/cm³, la résistance à rupture de 60 à 700 MPa, le module d'Young de 25 à 400 GPa, la résistivité de 500 à 3000 μΩ.cm. Les propriétés sont souvent orientées pour mieux répondre aux besoins à satisfaire.

La faiblesse des composites C/C réside dans leur faible tenue à haute température en atmosphère oxydante, insuffisance pouvant être limitée ou supprimée par des protections anti-oxydation. Ce sont généralement des revêtements de carbure de silicium, éventuellement complétés par un système à effet cicatrisant qui produit par exemple un verre boraté.

I 3 3 a - Propriétés thermo-mécaniques

La résistance à rupture des composites C/C augmente avec la température jusqu'à 2000°C environ. Ceux-ci possèdent une chaleur d'ablation élevée et une excellente tenue aux chocs thermiques. Ces qualités associées à leur stabilité dimensionnelle et leur faible densité font d'eux des matériaux d'élection pour l'industrie spatiale. Les composites C/C sont utilisés comme cols de tuyères, déviateurs de jets, corps de rentrée dans l'atmosphère ou encore comme éléments de structures dans les satellites. Leurs qualités thermomécaniques sont mises à profit dans d'autres secteurs d'activité : pour les moules de frittage, pour les fours fonctionnant à haute température, pour le forgeage des métaux par explosion, pour la protection de la première paroi des réacteurs de fusion nucléaire...

I 3 3 b - Propriétés de friction

Les composites C/C sont d'excellents matériaux de friction et leur coefficient de frottement se maintient à température très élevée. Ils possèdent une excellente résistance à la fatigue puisque leur charge de rupture atteint encore 70% de leur résistance initiale après un million de cycles d'effort. Ces qualités rendent les disques en composite C/C pour les systèmes de freinage quatre fois plus efficaces que les disques métalliques (fig. 5). De plus, ils

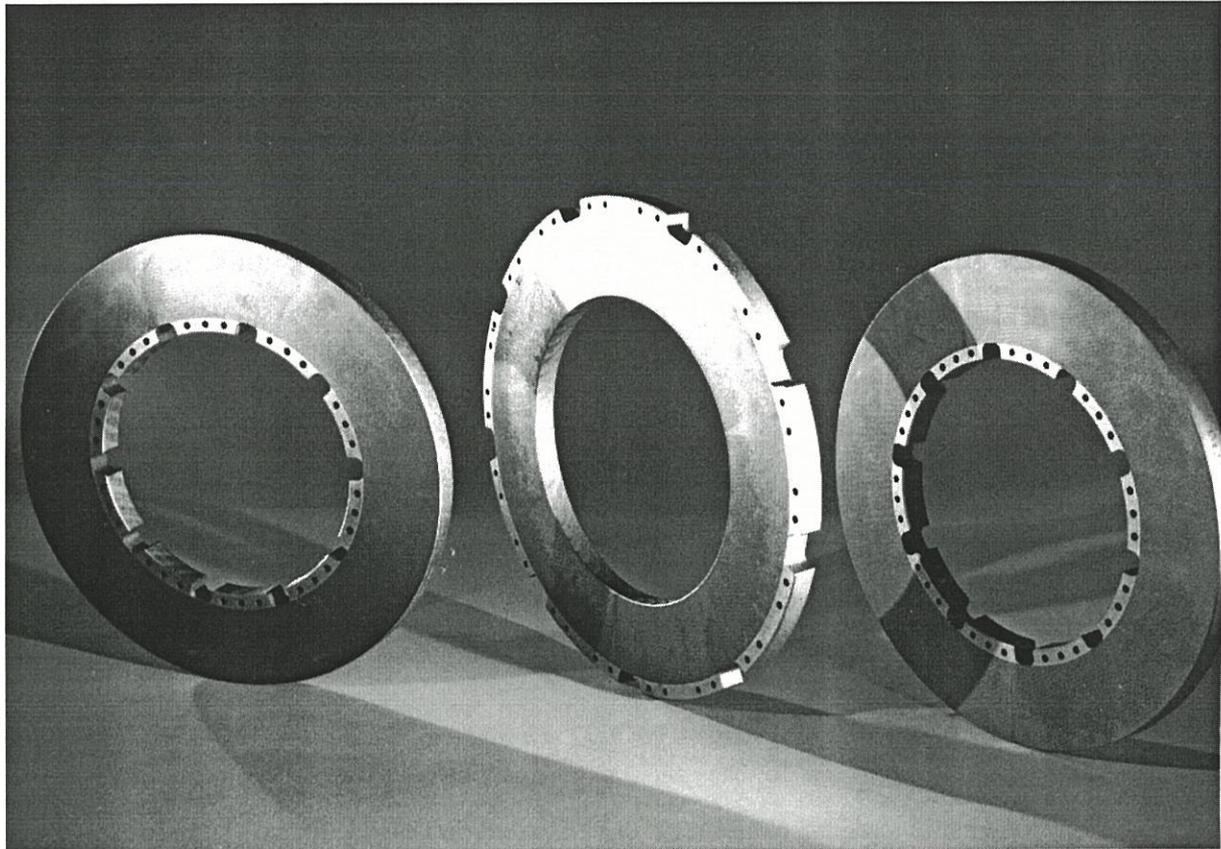


Figure 5 : Disques de frein d'A320 en composite C/C (rotor et stator)

permettent un allégement considérable (500 kg dans le cas d'un Airbus A320). Les disques de freins en composites C/C sont donc utilisés pour les avions civils, mais aussi les avions militaires et les voitures de compétition. Sous forme de disques ou de patins, le composite C/C a encore d'autres applications : freinage de rotors d'hélicoptères, de direction de chars, de véhicules de travaux publics. Dans le futur, il pourrait être utilisé pour le freinage des trains à grande vitesse.

I 4 - LA MATRICE DE PYROCARBONE

Le pyrocarbone est donc un matériau carboné obtenu par DCPV, utilisé principalement comme matrice dans les composites C/C. Il est constitué à plus de 95% de l'élément carbone (avant graphitisation, il conserve en effet une concentration non négligeable d'hydrogène). Avant d'aborder plus précisément dans ce mémoire les mécanismes de formation du pyrocarbone, il est intéressant de présenter ce matériau en le situant par rapport aux différentes variétés allotropiques du carbone et de s'attarder sur la structure et les propriétés du graphite, forme cristalline la plus proche du pyrocarbone.

I 4 1 - L'élément carbone

Le carbone est le sixième élément de la classification périodique. Il possède une masse molaire atomique de $12,011 \text{ g.mol}^{-1}$. Premier élément de la série IV A, c'est un non-métal. Son numéro atomique $Z = 6$ et sa structure électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ lui confèrent un caractère amphotère marqué, c'est à dire la possibilité de se stabiliser en formant aussi bien CCl_4 en donnant ses quatre électrons périphériques, que CH_4 en acceptant quatre électrons. Ces caractéristiques atomiques se retrouvent en partie dans les diverses formes allotropiques du carbone élémentaire. De plus, le carbone présente différents états d'hybridation qui sont à la base des propriétés physiques des différentes phases de carbone [36] :

- l'hybridation sp^3 tétraédrique avec un angle de liaison de 109° (fig. 6).
- l'hybridation sp^2 trigonale planaire avec un angle de liaison de 120° (fig. 7).
- l'hybridation sp linéaire avec un angle de liaison de 180° .

I 4 2 - Les différentes variétés allotropiques du carbone

Le carbone existe sous différentes formes cristallines ordonnées : le diamant et le graphite sont les plus courantes, mais d'autres formes ont été découvertes récemment.

Le **diamant** naturel cristallise dans le système cubique (groupe Fd3m) avec un paramètre de maille $a = 3,5597 \text{ \AA}$, 8 atomes par maille et une densité élevée de 3,51 (fig. 8). Cette structure est basée sur l'hybridation sp^3 du carbone. Chaque atome occupe le centre et les sommets d'un tétraèdre et est uni aux atomes voisins par de fortes liaisons covalentes σ ($\approx 360 \text{ kJ/mol}$). La structure est isotrope avec des longueurs de liaisons C-C de $1,544 \text{ \AA}$ et des angles C-C-C de $109^\circ 28'$. Tous les électrons de valence étant engagés dans des liaisons σ , la bande interdite a une largeur élevée ($5,47 \text{ eV}$). De ce fait, le diamant est un matériau transparent dans le spectre visible et sa conductivité électrique est très faible ($\sigma \approx 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). C'est le matériau connu le plus dur, avec une dureté de 15 sur l'échelle de Mohs.

Le **graphite** cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial $P6_3/mmc$) avec les paramètres de maille $a = b = 2,462 \text{ \AA}$ et $c = 6,708 \text{ \AA}$, 4 atomes par maille et une densité théorique de 2,26 (fig. 9). Il est constitué d'un empilement de feuillets d'atomes de carbone en **hybridation sp^2 (plans de graphène)**. Chaque atome forme trois liaisons à 120° de type covalent avec trois atomes voisins appartenant au même plan. La liaison C-C intra-plan est plus courte et plus forte que dans le diamant : $1,421 \text{ \AA}$ et $\approx 520 \text{ kJ/mol}$. Par contre, les plans sont liés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals ($\approx 10 \text{ kJ/mol}$). La distance inter-plan (d_{002}) est par conséquent élevée : $3,354 \text{ \AA}$. Dans la forme la plus stable du graphite (type 2H) l'arrangement des plans entre eux suit la séquence ABAB (empilement décalé). Cependant, le graphite naturel contient parfois une faible proportion de graphite rhomboédrique dont l'empilement est décrit par la suite ABCABC. La bande de valence du graphite est totalement remplie, mais il n'existe pas de bande interdite. Au contraire les bandes π de conduction et de valence se recouvrent même légèrement, ce qui fait du graphite un semi-métal.

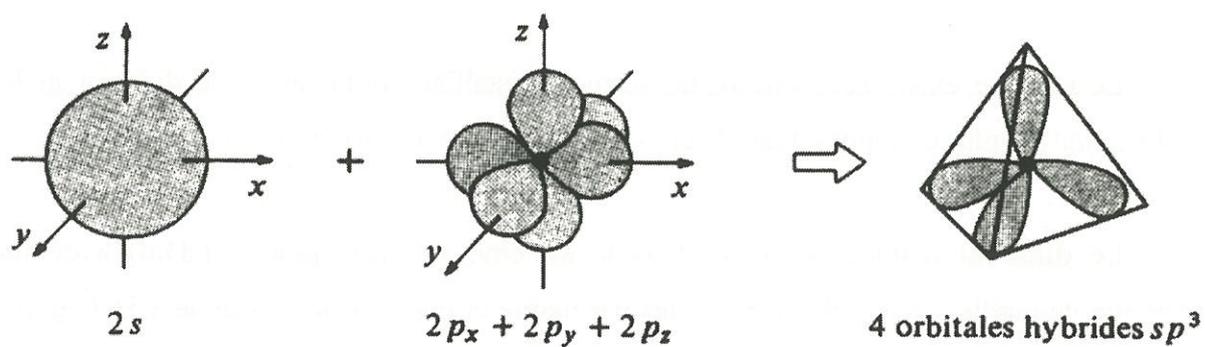


Figure 6 : Hybridation sp^3 du carbone

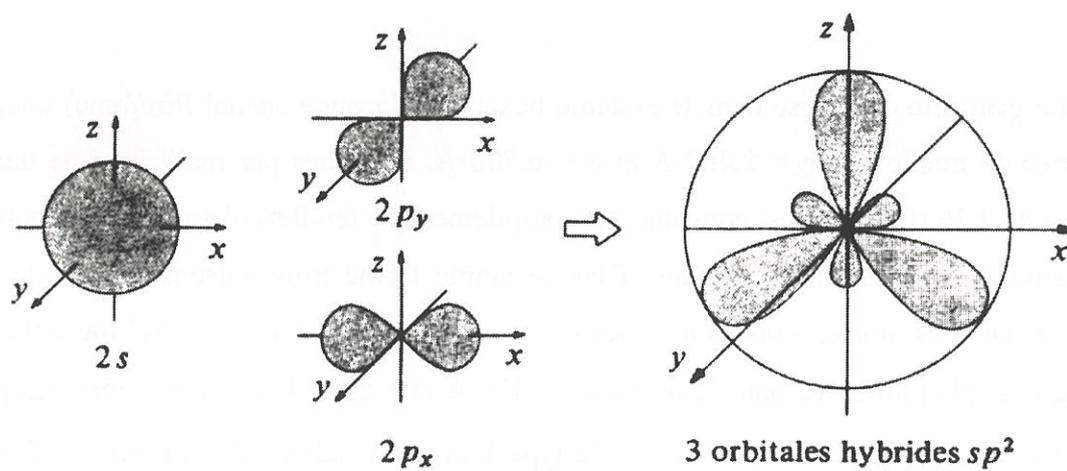


Figure 7 : Hybridation sp^2 du carbone

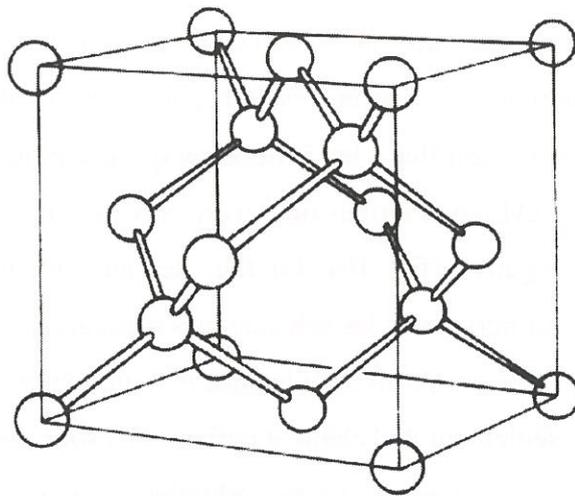


Figure 8 : Maille du diamant

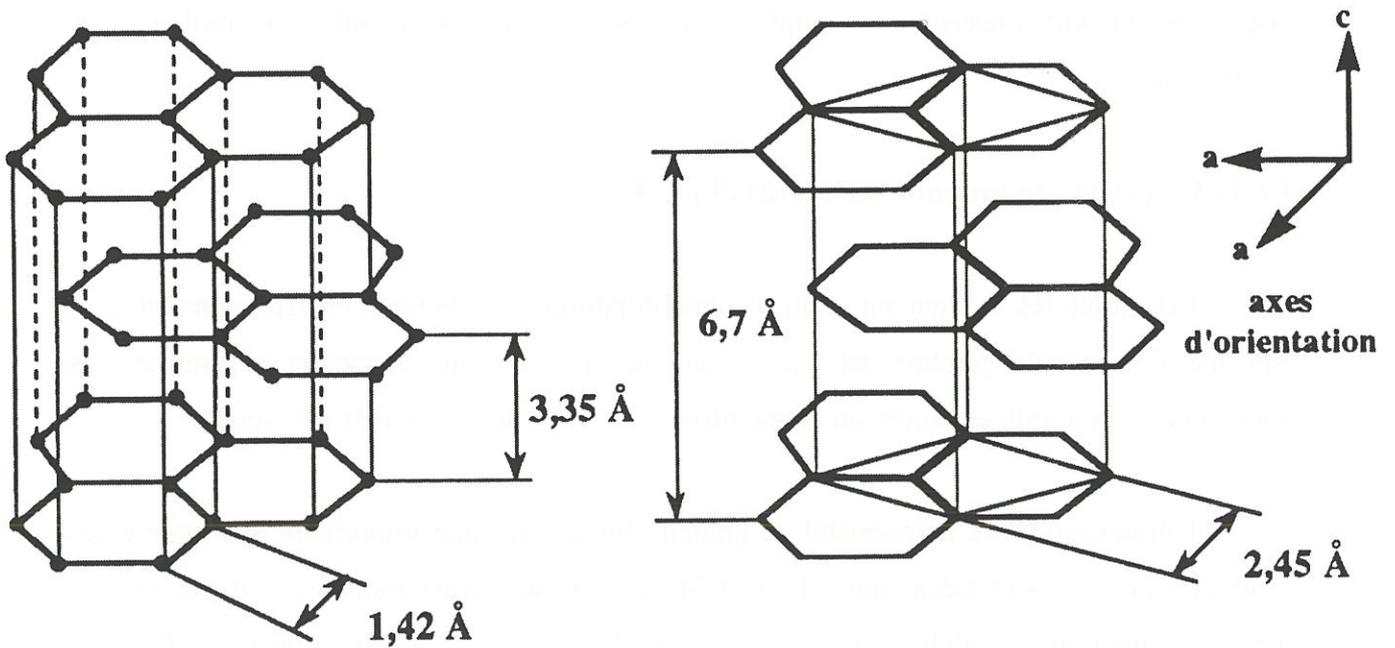


Figure 9 : Maille du graphite

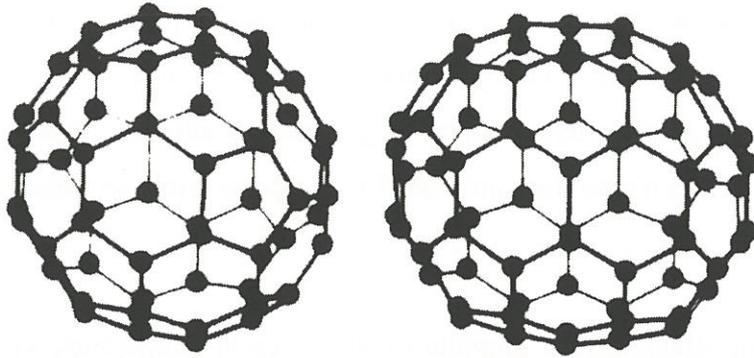
Des cycles à 5, 7 ou 8 atomes peuvent venir s'intercaler dans un plan de graphène, introduisant alors une courbure. Il peut en résulter des structures moléculaires particulières pouvant être classées en trois familles : les **fullerènes** qui présentent une courbure positive, les **nanotubes** qui sont des cylindres fermés ou ouverts aux extrémités et les **schwarzènes** qui possèdent une courbure négative (fig. 10). En fait, des auteurs ont récemment postulé la possible existence de ces derniers, mais les schwarzènes n'ont encore jamais été identifiés [37, 38]. En 1984, Kroto et al. [39] ont prouvé l'existence des fullerènes, molécules sphériques ou quasi-sphériques formées seulement de l'élément carbone. Ils sont formés de 12 pentagones et n hexagones (C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{80} ...). Leurs orbitales atomiques ont une hybridation intermédiaire entre sp^2 et sp^3 ($sp^{2+\epsilon}$). Le Buckminsterfullerène (C_{60}) est le plus petit fullerène stable et le plus abondamment synthétisé. Il possède une symétrie icosaédrique (groupe ponctuel I_h). Les fullerènes peuvent s'agencer suivant un réseau cubique à faces centrées donnant ainsi naissance à un cristal moléculaire. Lors des premières synthèses de fullerènes, des tubes de 4 à 30 nm de diamètre ont été observés : les nanotubes [40]. Ils sont constitués de tubules coaxiaux (jusqu'à 50) espacés de 3,4 Å environ qui sont en fait des feuillets graphitiques de forme cylindrique. Le mécanisme de formation des nanotubes est encore méconnu. La recherche sur les fullerènes et les nanotubes s'intensifie car leurs structures originales laissent présager des applications intéressantes en chimie, en biologie, en électronique...

I 4 3 - Propriétés du graphite monocristallin [22]

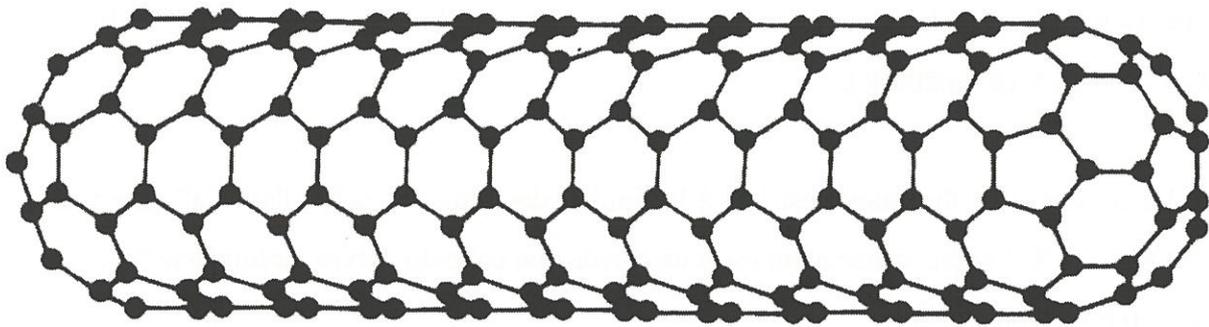
Les structures du diamant et du graphite s'opposent : le diamant est tridimensionnel et isotrope alors que le graphite est quasi bidimensionnel et donc fortement anisotrope. Cet antagonisme structural engendre un antagonisme au niveau des propriétés physiques.

L'organisation du monocristal de graphite lui confère une importante anisotropie des propriétés physiques et mécaniques. La quasi-totalité de ses caractéristiques sont très élevées dans la direction parallèle aux plans de graphène et très faibles dans la direction perpendiculaire.

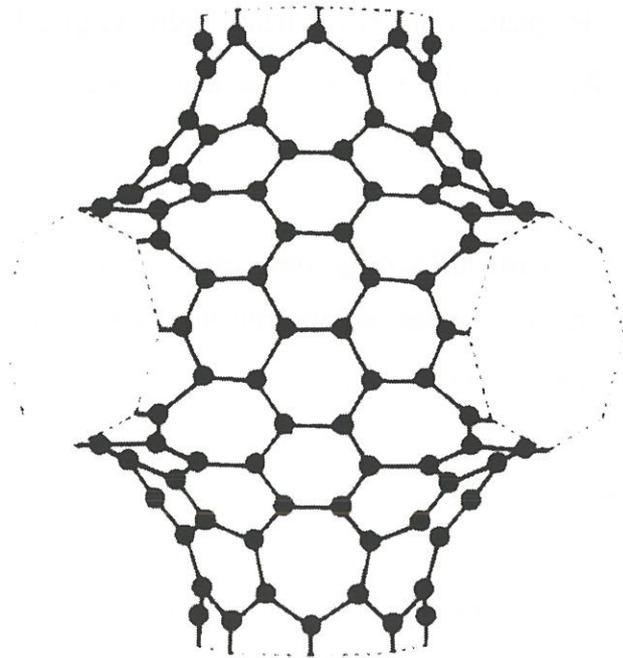
I 4 3 a - Propriétés physiques



(a)



(b)



(c)

Figure 10 : Exemples de fullerènes (a), nanotube (b) et schwarzène (c) [36]

Le graphite est un des matériaux les plus réfractaires. Sa pression de vapeur est très faible même à haute température : elle est voisine de 0,1 Pa à 2500°C et n'atteint une atmosphère qu'à 3650°C. A cette température, le graphite se sublime sans fondre, et sous pression suffisante, sa fusion n'intervient qu'à 3800°C. Le point triple se situe vers 4830°C et 10^7 Pa.

Le coefficient de dilatation du graphite évolue avec la température et dépend de la direction considérée. Selon l'axe "a" (direction des plans de graphène), sa valeur est négative ($\alpha_{//} \approx -1,2 \cdot 10^{-6}$ à 0 K) et devient positive à partir de 650 K ($\alpha_{//} \approx 0,4 \cdot 10^{-6}$ à 800 K). Selon l'axe "c" (direction perpendiculaire aux plans), sa valeur croît avec la température ($\alpha_{\perp} \approx 25 \cdot 10^{-6}$ à 300 K et $\alpha_{\perp} \approx 28,5 \cdot 10^{-6}$ à 800 K).

La conductivité thermique est liée à la rigidité des liaisons. Selon l'axe "a", elle vaut $K_{//} \approx 20 \text{ W.cm}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ et par conséquent est plus élevée que celle du cuivre. Selon l'axe "c", elle vaut $K_{\perp} \approx 0,07 \text{ W.cm}^{-1}.\text{°C}^{-1}$.

La conductivité électrique du graphite est celle d'un semi-métal. Elle est liée aux électrons π délocalisés dans les plans. Elle est du même ordre de grandeur que celle du fer selon l'axe "a" ($\sigma_{//} \approx 25000 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et considérablement plus faible selon l'axe "c" ($\sigma_{\perp} \approx 3 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

La structure électronique particulière du graphite est à l'origine de son opacité et de son aspect métallique. D'autre part, le graphite est biréfringent, c'est à dire qu'il possède deux indices de réfraction distincts : $n_{//} \approx 2,5$ et $n_{\perp} \approx 1,8$.

I 4 3 b - Propriétés chimiques

A température ambiante, le graphite est pratiquement inerte et seuls les milieux acides très oxydants réagissent sur lui. Dans l'air, son oxydation ne débute qu'à partir de 450°C. Cependant, l'absence de liaison covalente entre les plans rend possible l'intercalation d'espèces chimiques entre deux plans sans destruction de la structure lamellaire.

I 4 3 c - Propriétés mécaniques

Du fait des forces de liaisons élevées au sein des plans de graphènes, le module d'Young mesuré selon l'axe "a" est trente fois plus important ($E_{//} \approx 1060$ GPa) que celui mesuré selon l'axe "c" ($E_{\perp} \approx 35$ GPa). Par contre, le module de cisaillement selon l'axe "c" est très faible ($G \approx 4$ GPa), ce qui permet un clivage facile du monocristal de graphite et lui confère des qualités de lubrifiant.

I 4 4 - Le pyrocarbone

Bien que le terme "pyrocarbone" soit postérieur à la seconde guerre mondiale, ce matériau fût fabriqué et utilisé auparavant. Les premiers objets en pyrocarbone sont probablement les électrodes taillées par Foucault en 1840 dans du charbon de cornue (dépôt dur et brillant se formant dans la partie supérieure des cornues utilisées dans les usines à gaz). A la fin du XIX^{ème} siècle, Edison nourrit les filaments carbonés destinés aux lampes à incandescence dans des vapeurs de benzène ou de toluène, les recouvrant ainsi de pyrocarbone.

Le pyrocarbone ou carbone pyrolytique se définit comme étant le dépôt monolithique obtenu sur substrats solides lors de la pyrolyse d'un hydrocarbure entre 800 et 2000°C.

I 4 4 a – Structure et microtextures

Le pyrocarbone possède une structure lamellaire s'approchant de celle du graphite, mais en diffère cependant par des défauts d'organisation au sein des feuillets et par des défauts d'empilement des feuillets. Le pyrocarbone peut se concevoir comme un assemblage de couches carbonées d'extension variable, plus ou moins planes et plus ou moins bien organisées entre elles, ces couches carbonées contenant des plans de graphène qui ne dépassent pas quelques centaines de nanomètres. Le pyrocarbone est souvent qualifié de **turbostratique** en raison du désordre lié à la superposition aléatoire des plans de graphène qui ne respectent pas la structure cristallographique du graphite hexagonal (fig. 11). Le pyrocarbone présente souvent une texture en cônes, prenant naissance à la surface du substrat dans le cas d'un dépôt colonnaire, ou étant constamment régénérés au sein du dépôt.

Selon les conditions d'élaboration (précurseur, débit, température, pression, substrat...), le pyrocarbone présente des microtextures variables associées à des degrés d'organisation différents à l'échelle microscopique. Les perturbations les plus importantes sont induites par l'incorporation dans le dépôt de noirs de carbone, particules solides nucléées en phase gazeuse. Leur intégration au dépôt entraîne une forte baisse de la densité et des propriétés physiques [42–44]. Un des moyens d'éviter leur formation est de maintenir une concentration faible en composé actif dans le réacteur, en utilisant le précurseur sous pression réduite ou en le diluant dans un gaz inerte. La densité du pyrocarbone varie de 1,4, lorsque des particules de noirs de carbone sont incluses dans le dépôt, à 2,1 lorsque la structure tend vers celle du graphite. Cette vaste plage de densité témoigne de la diversité des microtextures du pyrocarbone.

La microtexture du pyrocarbone se caractérise par l'extension de ses couches carbonées, par les dimensions de ses **domaines cohérents** (volumes de matière formés d'un empilement parallèle de plans de graphène respectant la structure cristallographique hexagonale du graphite) et par leur orientation mutuelle. Des grandeurs accessibles en Diffraction des Rayons X (DRX) et en Microscopie Electronique en Transmission (MET) permettent aujourd'hui de quantifier ces différents paramètres (fig. 12) : l_a ou L_1 (i.e. extension latérale moyenne des domaines cohérents obtenue en DRX et MET respectivement), L_2 (i.e. extension latérale moyenne des couches carbonées), l_c (i.e. hauteur moyenne des domaines cohérents), d_{002} (i.e. distance inter-plan moyenne au sein des domaines), N (i.e. nombre moyen de couches constituant un domaine cohérent) et OA (i.e. l'Ouverture Angulaire obtenue en MET / diffraction électronique relative à la désorientation des domaines par rapport au plan d'anisotropie parallèle à la surface du substrat). De façon plus directe, la Microscopie Optique (MO) permet de classer les pyrocarbones suivant leur degré d'organisation (i.e. degré d'anisotropie) par observation de leur apparence en lumière polarisée ou par mesure de l'angle d'extinction (Ae). Cette méthode de caractérisation, qui sera décrite en détail au paragraphe II 1, a permis de définir plusieurs microtextures qui se différencient également par certaines de leurs propriétés physiques. Ces microtextures sont par ordre décroissant de leur degré d'anisotropie : le **laminaire rugueux (LR)**, le **laminaire lisse (LL)** et l'**isotrope (ISO)**. Cette évolution de l'organisation structurale du pyrocarbone lors de la séquence LR – LL – ISO se traduit notamment par une diminution de la densité (2,05 – 1,90 – 1,45), de la conductivité

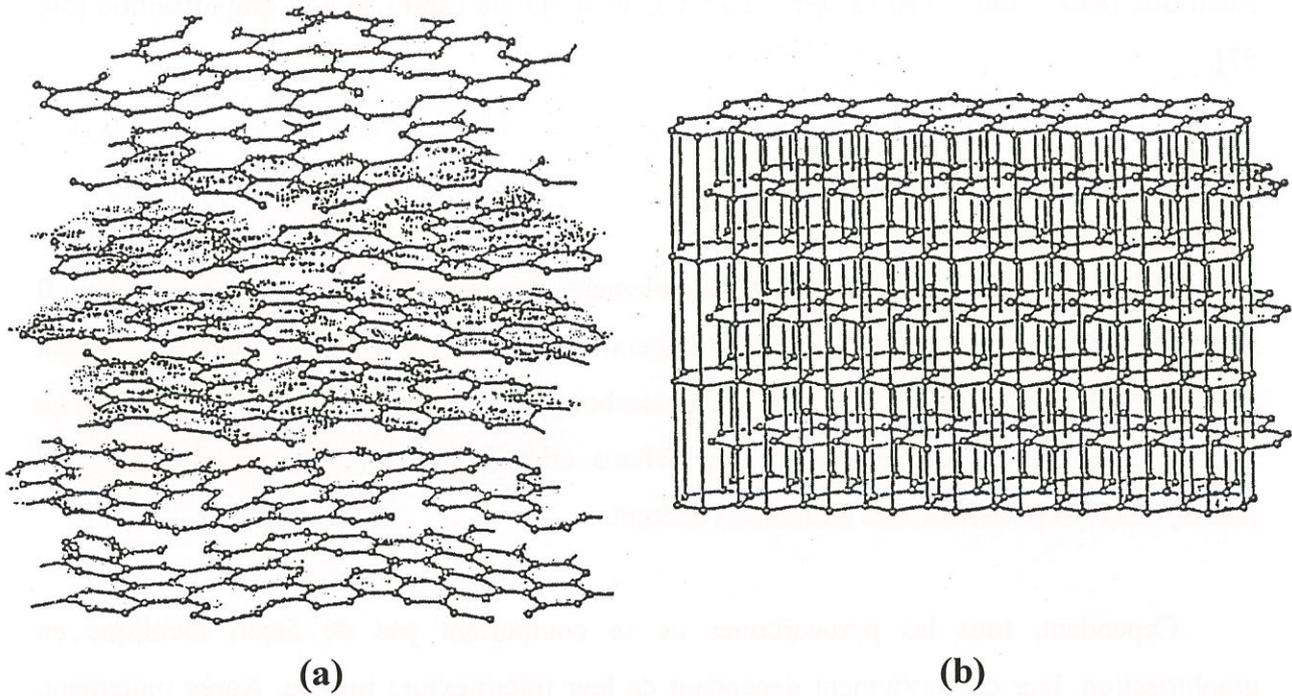


Figure 11 : Comparaison du carbone turbostratique (a) avec le graphite monocristallin (b)
par J.C. Bokros [41]

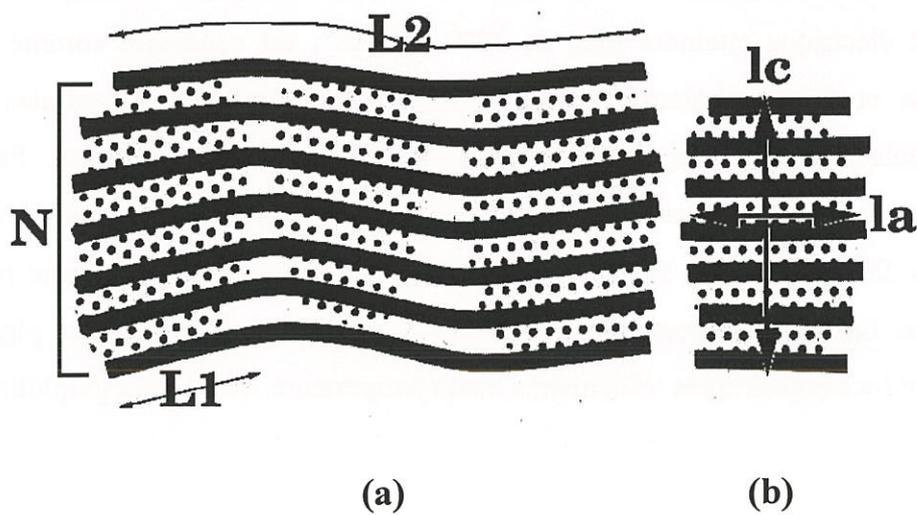


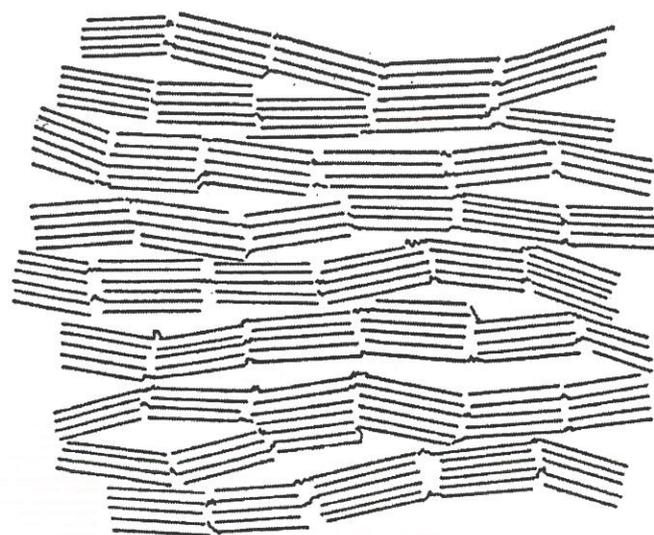
Figure 12 : Différents paramètres nanostructuraux obtenus
en MET (a) et par diffraction des RX (b)

électrique ($850 - 550 - 130 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25°C), ainsi que de l'aptitude à la graphitisation [56, 57].

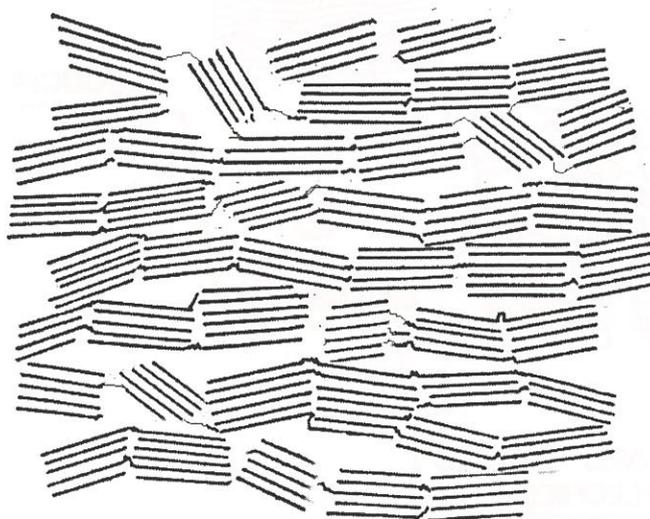
I 4 4 b – Aptitude à la graphitisation

Les composites C/C subissent généralement une graphitisation avant utilisation. Il s'agit d'un traitement thermique à haute température, au delà de 2000°C , ayant notamment pour but de faire évoluer la structure du pyrocarbone et d'améliorer ainsi ses propriétés. La graphitisation permet une réparation des défauts cristallographiques et un accroissement latéral, ainsi qu'en hauteur, des domaines cohérents.

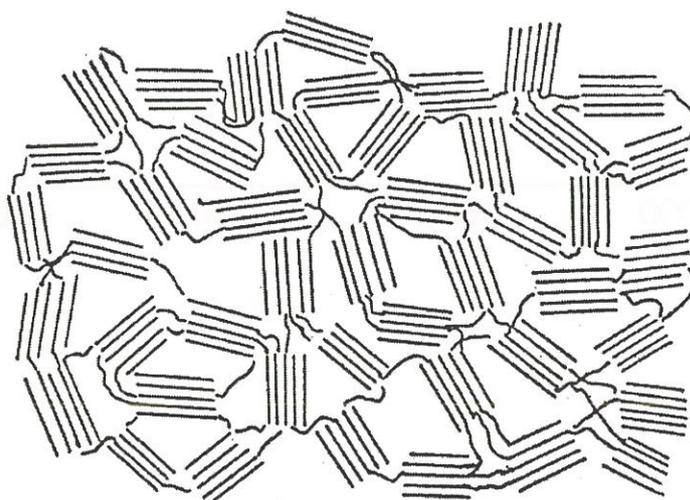
Cependant, tous les pyrocarbones ne se comportent pas de façon identique en graphitisation, leur comportement dépendant de leur microtexture initiale. Après traitement, les pyrocarbones "non graphitisables" gardent une structure turbostratique et des propriétés modestes, alors que les pyrocarbones "graphitisables" peuvent tendre vers le graphite du point de vue de la structure et des propriétés (fig. 13). Plusieurs auteurs [46-47] décrivent schématiquement les étapes de réorganisation de la structure des carbones graphitisables en fonction de la température de traitement qui est directement liée à l'énergie nécessaire pour éliminer un type de défauts donné (fig. 14). Ce caractère graphitisable peut être évalué en terme de distance inter-plan d_{002} ou de conductivité électrique après traitement thermique à haute température. Le pyrocarbone LR dont la distance d_{002} peut s'abaisser à $3,37 \text{ \AA}$ et la conductivité électrique atteindre plus de $3000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, est considéré comme un carbone graphitisable et est généralement recherché pour les applications spatiales (propriétés thermomécaniques) ou les applications freinage (propriétés tribologiques). Par contre le pyrocarbone LL dont la distance d_{002} ne s'abaisse que très peu ($3,41 \text{ \AA}$) et la conductivité ne s'accroît que faiblement ($750 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) après traitement, est considéré comme partiellement graphitisable. Enfin, le pyrocarbone ISO dont les propriétés structurales et physiques sont pratiquement inchangées après traitement à haute température, est dit non graphitisable.



(a)



(b)



(c)

Figure 13 : Représentation schématique de la microtexture d'un pyrocarbone :
"graphitisable" (a), "partiellement graphitisable" (b), "non graphitisable" (c),
d'après Franklin [45]

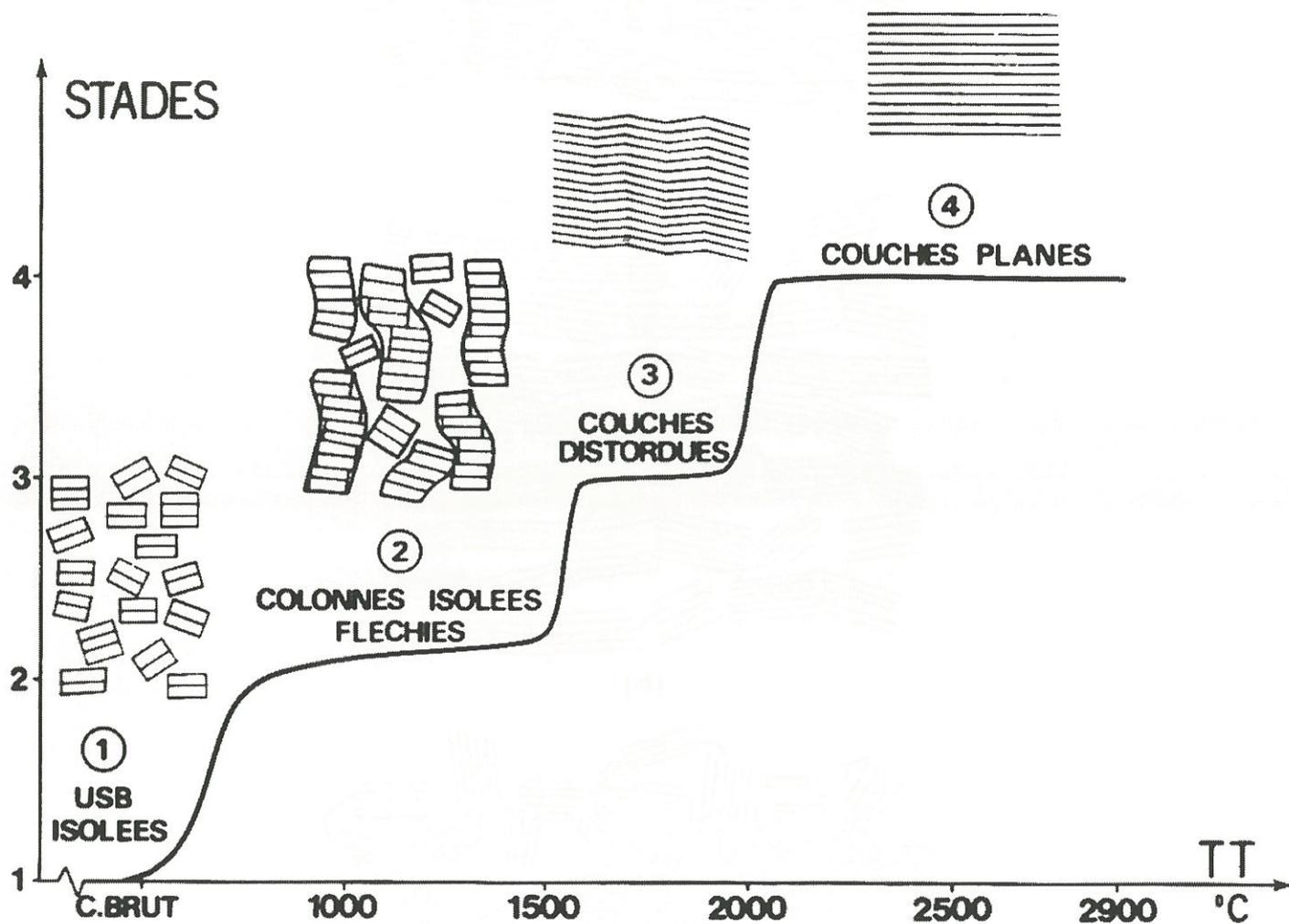


Figure 14 : Les différentes étapes du processus de la graphitisation,
d'après Rouzaud et al. [46]

I 5 - PROCESSUS REGISSANT LE DCPV ET L'ICPV DU PYROCARBONE

Un dépôt obtenu par DCPV résulte d'une succession d'étapes de transports et de réactions chimiques :

1- transport par **convection** du précurseur gazeux de l'entrée du réacteur jusqu'à la zone réactionnelle.

2- décomposition du précurseur par **réactions homogènes** et production d'espèces intermédiaires.

3- transport par **diffusion** des espèces gazeuses à travers la couche limite entourant le substrat.

4- **réactions hétérogènes** de ces espèces sur le substrat et formation du dépôt.

5- transport par diffusion et convection des produits de réactions et des espèces n'ayant pas réagi vers la sortie du réacteur.

Dans le cas du pyrocarbone, les processus hétérogènes peuvent se décomposer en étapes successives :

(i) adsorption des espèces gazeuses (mélange d'hydrocarbures et d'hydrogène).

(ii) réactions de surface (réactions des espèces adsorbées entre elles, réactions des espèces adsorbées avec le dépôt préexistant, réactions entre espèces adsorbées et espèces gazeuses, réactions de déshydrogénation).

(iii) désorption des produits de réactions.

Les étapes 1 à 5 étant séquentielles, la vitesse de dépôt est généralement dictée par la vitesse de l'étape la plus lente, appelée étape limitante. Il en résulte deux types de régime cinétique : si l'étape 1 ou l'étape 3 contrôle la cinétique de dépôt, le système est en régime de transfert de masse convectif ou diffusionnel respectivement, si, par contre, c'est l'étape 2 ou l'étape 4 qui contrôle la cinétique de dépôt, le système est en régime réactionnel ou régime chimique. Il est alors possible de différencier le régime chimique homogène ou hétérogène.

En ICPV, le transport dans le milieu poreux s'ajoute aux étapes précédentes. Ce transport est essentiellement diffusionnel dans la mesure où les pores sont généralement de faible taille. De ce fait, la phase gazeuse se renouvelle assez lentement dans la porosité et s'appauvrit localement en espèces hydrocarbonées, tout en s'enrichissant en hydrogène, sous-

produit principal. Ces phénomènes ont pour effet de réduire la vitesse locale de dépôt lorsque la profondeur d'infiltration s'accroît. Aussi, les paramètres d'ICPV sont généralement optimisés afin de limiter la baisse de vitesse au sein de la porosité, et de minimiser les gradients d'épaisseur.

I 6 - BIBLIOGRAPHIE SUR LA FORMATION DU PYROCARBONE

Avant d'aborder l'étude des différentes étapes de la formation du pyrocarbone, il est nécessaire de décrire succinctement les travaux antérieurs marquants et les principaux modèles proposés dans les 50 dernières années. Cette bibliographie préliminaire aborde plus en détail les résultats récents acquis au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS).

I 6 1 – Travaux antérieurs

Un des premiers modèles proposés pour expliquer l'origine des différentes microtextures de pyrocarbone repose sur **la théorie des gouttelettes**. Initialement proposé par Grisdale [48], ce modèle est basé sur l'observation d'un brouillard dans la zone réactionnelle. Les gouttelettes constituant ce brouillard seraient formées par condensation de grosses molécules planes et conduiraient au dépôt lorsqu'elles heurtent la surface. Le dépôt serait d'autant plus anisotrope que la viscosité des gouttelettes serait faible (étalement à la surface), ceci dépendant des conditions de dépôt. Ce modèle a été partiellement repris par Bokros [49-50] (fig. 15), puis Kaae [51-54] (fig. 16) qui estiment que la formation de microtextures différentes résulte de la **compétition** entre un dépôt direct à partir de larges molécules, favorable à une forte anisotropie, et l'incorporation de particules (liquide ou solide) formées en phase gazeuse, favorable à une texture isotrope.

Dans la plupart des études fondamentales menées sur les processus chimiques de formation du pyrocarbone par voie gazeuse, le rôle déterminant des réactions homogènes est souvent invoqué. Seul Tesner [55] suppose un **dépôt direct** par réaction hétérogène de l'espèce précurseur à la surface et ne considère les processus homogènes que lors de la formation des suies. Il en déduit des grandeurs cinétiques telles que les énergies d'activation et

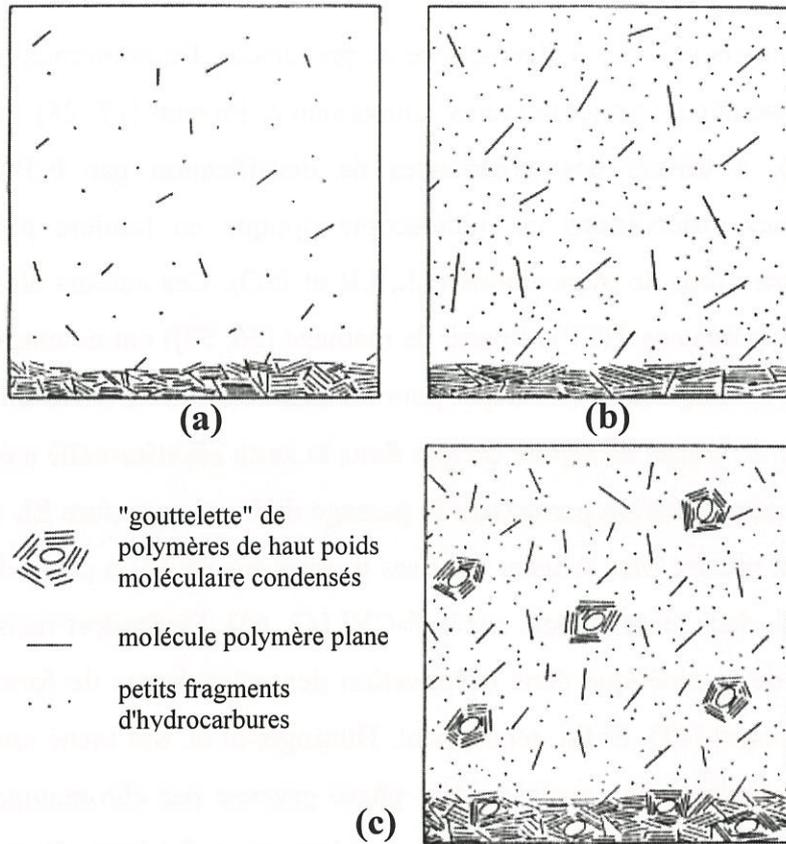


Figure 15 : Diagramme schématique du dépôt de carbone à 1400°C, d'après Bokros [41] : faible concentration de méthane et surface élevée (a), forte concentration de méthane et surface élevée (b), forte concentration de méthane et surface faible, ou temps de contact plus élevé (c)

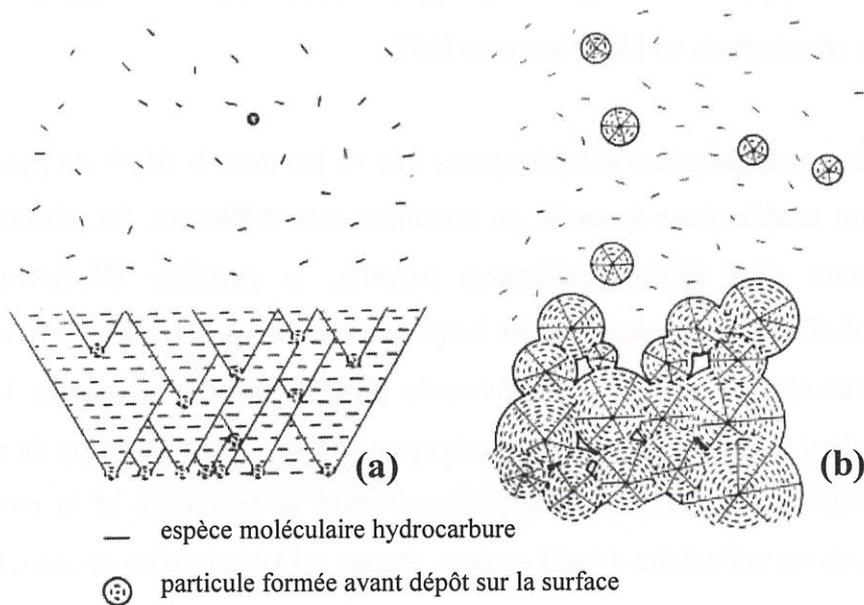


Figure 16 : Mécanisme induisant les variations dans la forme des figures de croissance avec l'augmentation de la vitesse de dépôt, d'après Kaae [54] : faible vitesse de dépôt (a) et forte vitesse de dépôt (b)

les ordres réactionnels associés à chaque type de précurseur. De nombreux auteurs tentent de relier conditions de dépôt et microtextures. Lieberman & Pierson [27, 28] sont les premiers à avoir caractérisé, à travers des expériences de densification par ICPV à gradient de température et des observations en microscopie optique en lumière polarisée, les trois principales microtextures de pyrocarbone (LL, LR et ISO). Ces auteurs ainsi que Loll et al. (dans le cadre d'expériences d'ICPV à partir de méthane [56, 57]) ont notamment montré qu'un accroissement de la **température** de dépôt pourrait induire les **transitions LL → LR → ISO**. Le rôle important du **temps de séjour du gaz dans la zone réactionnelle** a également été mis en évidence, son augmentation permettant le passage de la microtexture LL à la microtexture LR ainsi que l'ont montré Mac Allister dans ses travaux sur l'ICPV à partir du propylène [58-61] et Dupel et al. dans leurs travaux sur la P-CVI [62, 63]. Dieffendorf insiste également sur le rôle essentiel de la cinétique dans l'explication des mécanismes de formation des divers types de pyrocarbures [42]. Enfin, récemment, Hüttinger et al. ont mené une étude cinétique du processus de dépôt et une analyse de la phase gazeuse par chromatographie, ceci pour divers précurseurs hydrocarbure – argon à pression atmosphérique. Dans cette étude, ils insistent fortement sur le rôle inhibiteur de l'hydrogène pour la plupart des hydrocarbures précurseurs (méthane, éthylène, propylène, acétylène, butadiène), le blocage des sites actifs étant lié à la formation de complexes carbone – hydrogène [64]. Ils indiquent d'autre part que le benzène conduirait directement au pyrocarbone sans formation significative d'intermédiaires réactionnels en phase gazeuse [65].

Les processus homogènes et hétérogènes mis en jeu dans le dépôt du pyrocarbone ont été indirectement étudiés dans le cadre de domaines très différents. En pétrochimie, où le dépôt de carbone n'est qu'un phénomène parasite, la pyrolyse d'hydrocarbures (e.g. transformation d'alcane en alcène) a fait l'objet de nombreuses études dans lesquelles les **mécanismes radicalaires** sont souvent invoqués [66-72]. En astrophysique, les particules carbonées du milieu interstellaire sont supposées provenir de la condensation de molécules de **HAP** (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) dont la formation et la croissance font appel à un mécanisme radicalaire itératif en deux étapes : (1) départ d'un atome d'hydrogène et (2) addition d'une molécule d'acétylène [73-77]. Enfin en combustion, les mécanismes de croissance des particules de suies, qui peuvent être supposés similaires aux processus hétérogènes de dépôt de pyrocarbone, ont été particulièrement étudiés : le principal

mécanisme invoqué est dit **HACA** (pour "H abstraction – C₂H₂ addition"), il est semblable à celui proposé pour la formation homogène des HAP par les astrophysiciens [78-99].

I 6 2 – Travaux récents au LCTS

Féron et al. se sont principalement intéressés au processus de formation du pyrocarbone issu de la pyrolyse du propane et l'ont étudié en fonction de la température et du temps de séjour des gaz dans la zone réactionnelle à la pression fixe de 2 kPa. Ils ont choisi une approche multiple avec une étude de la phase gazeuse, une étude cinétique de la formation du pyrocarbone et une étude structurale du dépôt.

L'une des originalités de l'étude réside dans l'utilisation de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier in-situ qui, associée à la spectrométrie de masse en ligne et au couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (CG/SM), a permis de confirmer et de compléter les connaissances sur la composition et l'évolution de la phase gazeuse lors de la pyrolyse du propane [100, 101]. Féron et al. proposent deux voies parallèles de formation du benzène à partir de l'acétylène : une voie en "C₃" et une voie en "C₄" où le propyne et le vinylacétylène interviennent respectivement comme intermédiaires réactionnels. Ils reprennent également le mécanisme HACA pour expliquer la formation des molécules les plus développées de la phase gazeuse (détectées par CG/SM) : du benzène au benzo[ghi]fluoranthène et du benzène au cyclopenta[cd]pyrène. Ce mécanisme consiste en un processus itératif où se succèdent déshydrogénations et additions d'acétylène.

Leur étude cinétique a confirmé l'effet majeur du temps de séjour sur la vitesse de dépôt, mais elle a surtout mis en évidence l'existence de **deux voies parallèles de formation du pyrocarbone laminaire** (schéma 1). Bien que l'expérience n'ait pu en apporter la preuve, Féron et al. pressentent l'existence d'un lien entre ces deux modes de croissance et deux familles d'espèces différentes présentes dans la phase gazeuse (les espèces "B" correspondraient à des molécules insaturées de taille réduite et les espèces "C" à des molécules plus déshydrogénées et plus développées comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques). D'autre part, dans leur étude, il apparaît clairement que des transitions microtexturales s'opèrent simultanément aux changements de régime cinétique. Ainsi, quand

un des deux modes de dépôt contrôle la cinétique, il tend également à imposer un type de microtexture, à savoir le laminaire lisse (LL) ou le laminaire rugueux (LR) (schéma 2).

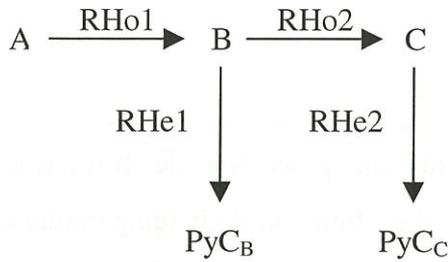


Schéma 1

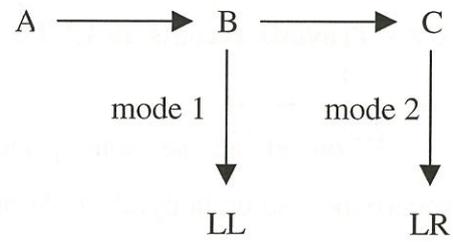


Schéma 2

I 7 – OBJECTIFS DE L'ETUDE

Un des objectifs des producteurs de composites C/C est de diminuer les durées de densification. Quand celle-ci est réalisée par ICPV, les moyens d'action sont multiples pour tenter d'approcher les conditions optimales de densification : type de procédé d'infiltration, précurseur, température, débit, pression... Pour un ajustement efficace de ces paramètres, il est nécessaire de posséder des connaissances approfondies sur les mécanismes de formation du pyrocarbone, d'autant plus que la microtexture la plus recherchée (pour ses propriétés thermo-mécaniques, électriques et tribologiques), à savoir le laminaire rugueux, est obtenue dans une gamme restreinte de conditions. Pour comprendre les mécanismes de dépôt du pyrocarbone laminaire rugueux, il est important d'étudier la formation de l'ensemble des pyrocarbones. L'objectif du présent mémoire est de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires.

Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de Féron et al. Une approche multiple a également été choisie, s'intéressant à la fois aux processus homogènes et hétérogènes, mais aussi aux caractéristiques (composition, nanostructure) des pyrocarbones laminaires, et enfin à l'infiltration de ces pyrocarbones au sein de préformes fibreuses. Le chapitre II est dédié à la présentation des différentes microtextures et à la transition LL → LR. Le chapitre III aborde les processus homogènes par une analyse de la phase gazeuse utilisant la spectrométrie IRTF in-situ et la CG / SM. Dans la chapitre IV, les processus hétérogènes sont étudiés à travers une approche des phénomènes de nucléation des pyrocarbones LL et LR.

Ces deux types de pyrocarbone sont caractérisés de manière approfondie dans la cinquième partie à la fois sur le plan de la composition chimique et de la micro- et nanostructure. Enfin, dans un dernier chapitre, ces divers aspects sont abordés dans le cadre de l'ICPV.

Ce mémoire a le souci permanent de mettre en parallèle l'évolution des grandeurs étudiées en fonction des conditions expérimentales et l'évolution des microtextures déposées. Le temps de séjour est le paramètre principal de l'étude. L'effet de la température est uniquement évoqué dans les études des processus homogènes et de l'infiltration. Le propane pur est le seul précurseur utilisé et la pression est fixée à 2 kPa pour l'ensemble des travaux.

TRANSITION
LAMINAIRE LISSE → LAMINAIRE RUGUEUX

| | |
|---|-----------|
| II 1 – ETUDES ANTERIEURES | 24 |
| II 2 – MESURE DE L'ANGLE D'EXTINCTION EN MICROSCOPIE OPTIQUE | 26 |
| II 3 – TRANSITION LL → LR DANS CETTE ETUDE | 29 |

II - TRANSITION LAMINAIRE LISSE → LAMINAIRE RUGUEUX

II 1 – ETUDES ANTERIEURES

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, le pyrocarbone peut se présenter sous différentes microtextures qui influencent fortement ses propriétés. Aussi, les études sur la formation du pyrocarbone prennent souvent en compte l'aspect structural du dépôt étudié.

Dès les premières études en DCPV, des auteurs, comme Diefendorf [42, 102] et Bokros [41, 49, 50] par exemple, se sont attachés à définir des microtextures. A partir d'analyses en diffraction des rayons X, d'observations en microscopie et de mesures de densité, Bokros classe ses dépôts ex-méthane obtenus en lit fluidisé en trois groupes : (i) les dépôts "**laminaires**" obtenus à basse température (de 1300 à 1500°C), caractérisés par une forte anisotropie et de petits "cristallites", (ii) les dépôts "**isotropes**" obtenus à des températures supérieures, caractérisés par une faible densité, un degré d'orientation préférentielle faible, mais des "cristallites" plus grands et (iii) les dépôts "**granulaires**" obtenus à hautes températures (au delà de 1650°C) et pour des pressions partielles de méthane faibles, caractérisés par une densité élevée, un degré d'orientation préférentielle faible et de grands "cristallites". En outre, Bokros montre que des dépôts, bien qu'appartenant à un même groupe de microtextures, peuvent avoir des caractéristiques très différentes. C'est le cas notamment des dépôts "laminaires" dont le degré d'anisotropie peut varier très sensiblement et dont les valeurs de densité peuvent s'étendre de 1,5 à 2,1.

Dans les années 70, la classification des microtextures évolue avec les premières études en ICPV et l'observation en microscopie optique en lumière polarisée de coupes polies de composites. Lorsque le polariseur et l'analyseur du microscope sont croisés (à 90°), la matrice de pyrocarbone déposée sur les fibres transverses d'une préparation polie présente une croix d'extinction, en forme de croix de Malte (ce phénomène s'explique par la biréfringence du matériau). L'aspect de cette croix diffère d'une microtexture de pyrocarbone à l'autre. Cette technique permet à Lieberman & Pierson [27, 28] d'introduire une nouvelle terminologie à partir de l'observation de dépôts ex-méthane obtenus en TG-CVI, à pression atmosphérique

entre 1200 et 1450°C. Cette nouvelle classification ne s'oppose pas vraiment à celle de Bokros, mais lui est plutôt complémentaire (d'autant plus que les gammes de température diffèrent notablement entre les deux études). Lieberman & Pierson distinguent trois microtextures dont deux d'entre elles sont en fait une subdivision des dépôts "laminaires" de Bokros : (i) le pyrocarbone **laminaire lisse (LL)** caractérisé par un pouvoir réflecteur moyen et une croix de Malte large, bien définie mais peu contrastée, (ii) le pyrocarbone **laminaire rugueux (LR)** caractérisé par un pouvoir réflecteur élevé et une croix de Malte plus irrégulière et contrastée et (iii) le pyrocarbone **isotrope (ISO)** caractérisé par un pouvoir réflecteur quasi nul (fig. 17).

Lieberman & Pierson décrivent également une zone de transition entre les microtextures LR et ISO dans laquelle le pyrocarbone présente une texture "granuleuse". Cette texture est baptisée dans d'autres études : "**laminaire granulée**" [56, 57] ou "**laminaire sombre**" [31]. Les transitions observées entre les microtextures respectent l'ordre : LL → LR → ISO (ou l'ordre inverse), mais la microtexture LL n'est jamais adjacente à la microtexture ISO. Lieberman & Pierson montrent que les transitions LL → LR ou LR → ISO peuvent être induites soit par un accroissement de la température, soit par une augmentation du temps de séjour des gaz lors de la diffusion dans la porosité. Enfin, la transition LL → LR est brutale alors que la transition LR → ISO est diffuse. Ces résultats sont largement confirmés par Loll et al. [6, 57] qui opèrent en ICPV à partir du méthane dilué, à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 1050 et 1250°C (dépôts de "pyrocarbones basses températures").

Diefendorf & Tokarsky [103] ont développé une autre technique de caractérisation microtexturale reposant sur la microscopie optique en lumière polarisée : la mesure de l'angle d'extinction (A_e). Mise au point pour la caractérisation des fibres, elle est également utilisée pour différencier les matrices de pyrocarbone obtenues à basse température [25, 26, 29, 58, 63, 100, 104]. Elle permet de quantifier l'anisotropie du pouvoir réflecteur (le pyrocarbone étant biréfléctant) et de nuancer les évolutions microtexturales plus finement que par la seule observation au microscope. Les auteurs ayant eu recours à cette méthode ont repris la terminologie précédemment définie, à savoir : laminaire lisse, laminaire rugueux, laminaire sombre et isotrope, et ont attribué de façon arbitraire une gamme d'angles d'extinction à ces

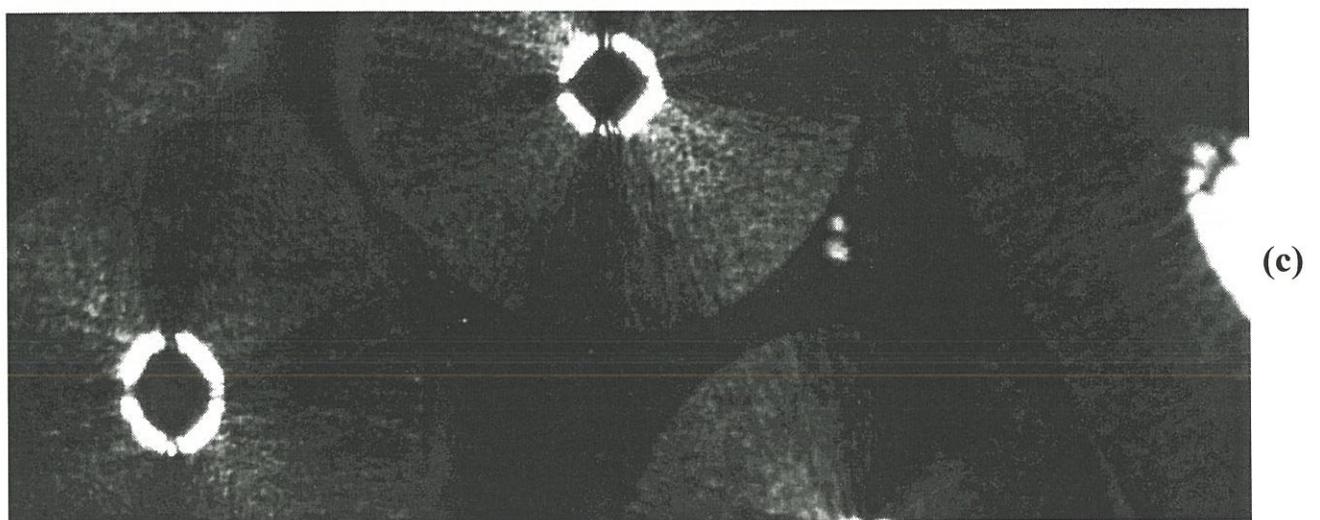
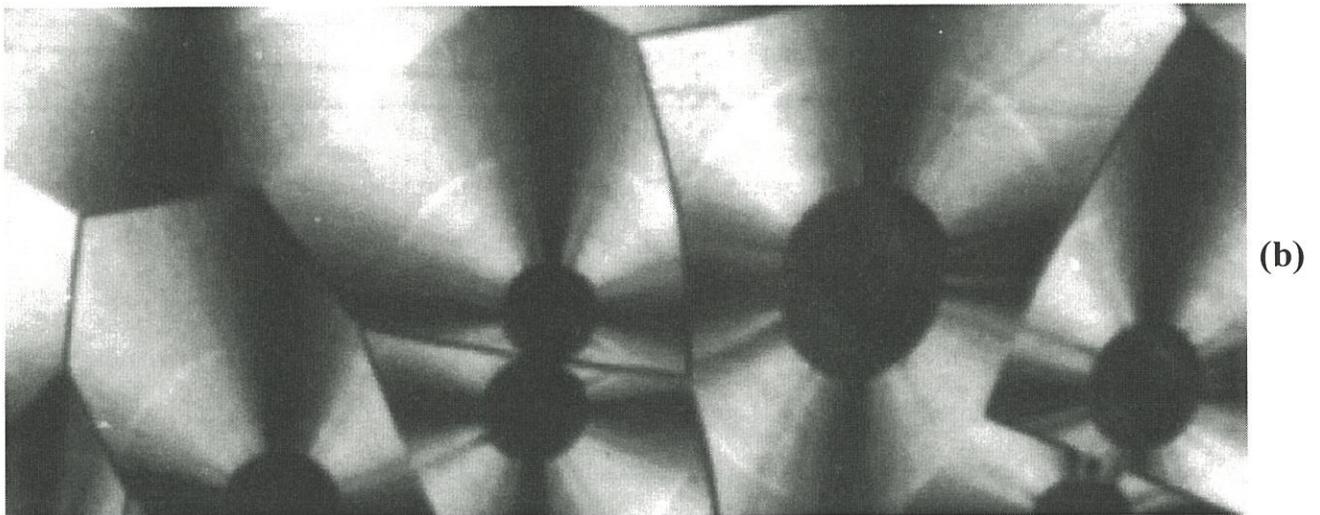
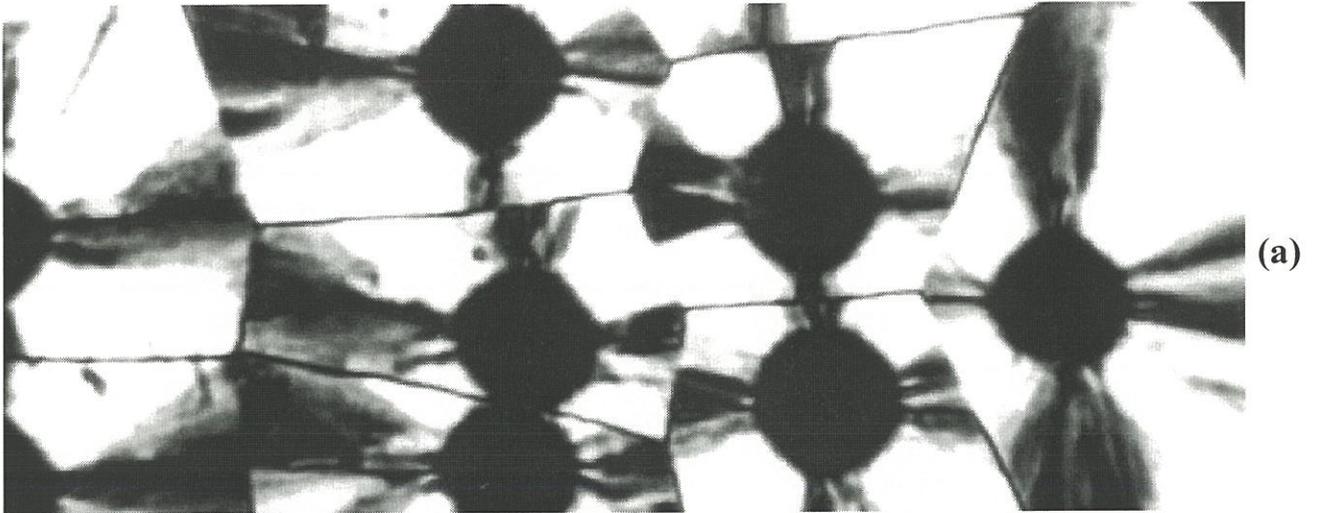


Figure 17 : Aspect au microscope optique en lumière polarisée des microtextures :
(a) LR, (b) LL et (c) ISO [Clichés SEP]

microtextures (tableau 2). Certains d'entre eux ont ajouté une zone de transition entre les microtextures LL et LR.

| | Laminaire lisse | Transition | Laminaire rugueux | Laminaire sombre | Isotrope |
|------------------|-----------------|------------|-------------------|------------------|----------|
| Mc Allister [58] | 10° | | 20° | | 0° |
| Golecki [25] | 10° - 12° | 13° - 15° | 19° - 23° | | 0° |
| Dupel [63] | 12° - 18° | | > 18° | 4° - 12° | < 4° |
| Trouvat [105] | 12° - 18° | | > 18° | 4° - 12° | < 4° |
| Féron [100] | 10° - 13° | 14° - 18° | 19° - 24° | | |

Tableau 2 : Correspondance entre les angles d'extinction (A_e) et les microtextures donnée par différents auteurs

Les résultats récents de Mc Allister, de Dupel et al. et de Féron et al. permettent de confirmer que la transition LL → LR peut être induite par un accroissement de la température ou du temps de séjour du gaz dans la zone réactionnelle en DCPV et en ICPV.

II 2 – MESURE DE L'ANGLE D'EXTINCTION EN MICROSCOPIE OPTIQUE

La théorie sur laquelle repose la mesure de l'angle d'extinction est largement développée par Bourrat et al. [105]. Seuls seront rappelés ici les principes de la technique.

La mesure de l'angle d'extinction est une méthode de caractérisation optique basée sur l'anisotropie des dépôts de pyrocarbone. Pour bien la comprendre, il est préférable dans un premier temps de considérer le cas d'un monocristal de graphite, matériau anisotrope modèle.

La notion de réflectance se définit par l'équation de Fresnel :

$$R = \frac{(n - N)^2 + k^2}{(n + N)^2 + k^2}$$

avec N : indice du milieu ($N = 1$ dans l'air)

n : indice de réfraction

k : coefficient d'extinction

Le graphite est biréfringent (i.e. qui possède un double indice de réfraction), il présente donc une biréflectance (i.e. un double pouvoir réflecteur). Ramdhor [106] et Ergun [107] ont mesuré les pouvoirs réflecteurs ordinaire R_o (i.e. maximum) et extraordinaire R_e (i.e. minimum) du graphite dans l'air (dans le visible) :

$$\text{Ramdhor : } R_o = 0,225 \qquad R_e = 0,050$$

$$\text{Ergun : } R_o = 0,2775 \qquad R_e = 0,083$$

Lorsqu'un échantillon plan et poli de graphite est placé sous un microscope équipé d'un polariseur et d'un analyseur rotatif, les feuillets graphitiques orientés étant à 45° par rapport à l'axe de polarisation (OP), le vecteur \overline{OP} associé à l'onde polarisée peut se décomposer en la somme de deux vecteurs de même amplitude dans les directions ordinaire (parallèle aux feuillets) et extraordinaire (perpendiculaire aux feuillets), respectivement $\overline{OO'r}$ et \overline{OEx} (fig. 18). Les composantes $\overline{OO'r'}$ et $\overline{OEx'}$ sur les axes ($OO'r$) et (OEx) du vecteur \overline{OR} associé à l'onde réfléchie ont des amplitudes proportionnelles aux racines carrées des pouvoirs réflecteurs ordinaire et extraordinaire. Si le polariseur et l'analyseur sont croisés (à 90°), la projection OA' de \overline{OR} sur l'axe de l'analyseur (OA) est non nulle et l'échantillon est alors "éclairé". Par contre, il existe une position particulière de l'analyseur par rapport au polariseur pour laquelle la projection est nulle, l'échantillon est alors "éteint". L'angle d'extinction (Ae) correspond à l'angle de rotation de l'analyseur nécessaire pour atteindre cette position, c'est à dire l'extinction maximale de l'échantillon. Cet angle est lié au rapport d'anisotropie de réflectance R_o/R_e par la relation suivante :

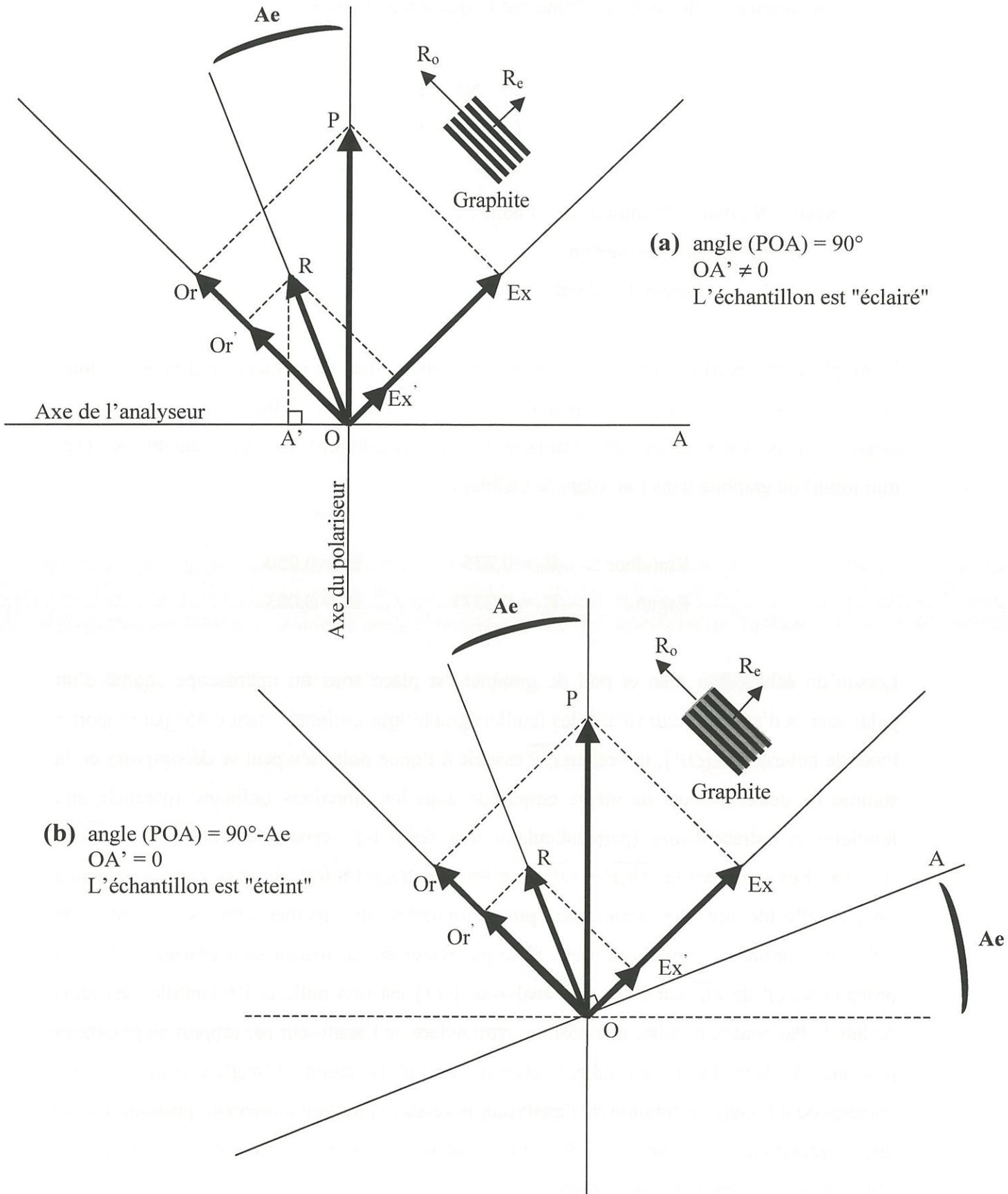


Figure 18 : Schéma de principe de la mesure d'angle d'extinction appliquée à un substrat plan de graphite (d'après [105])

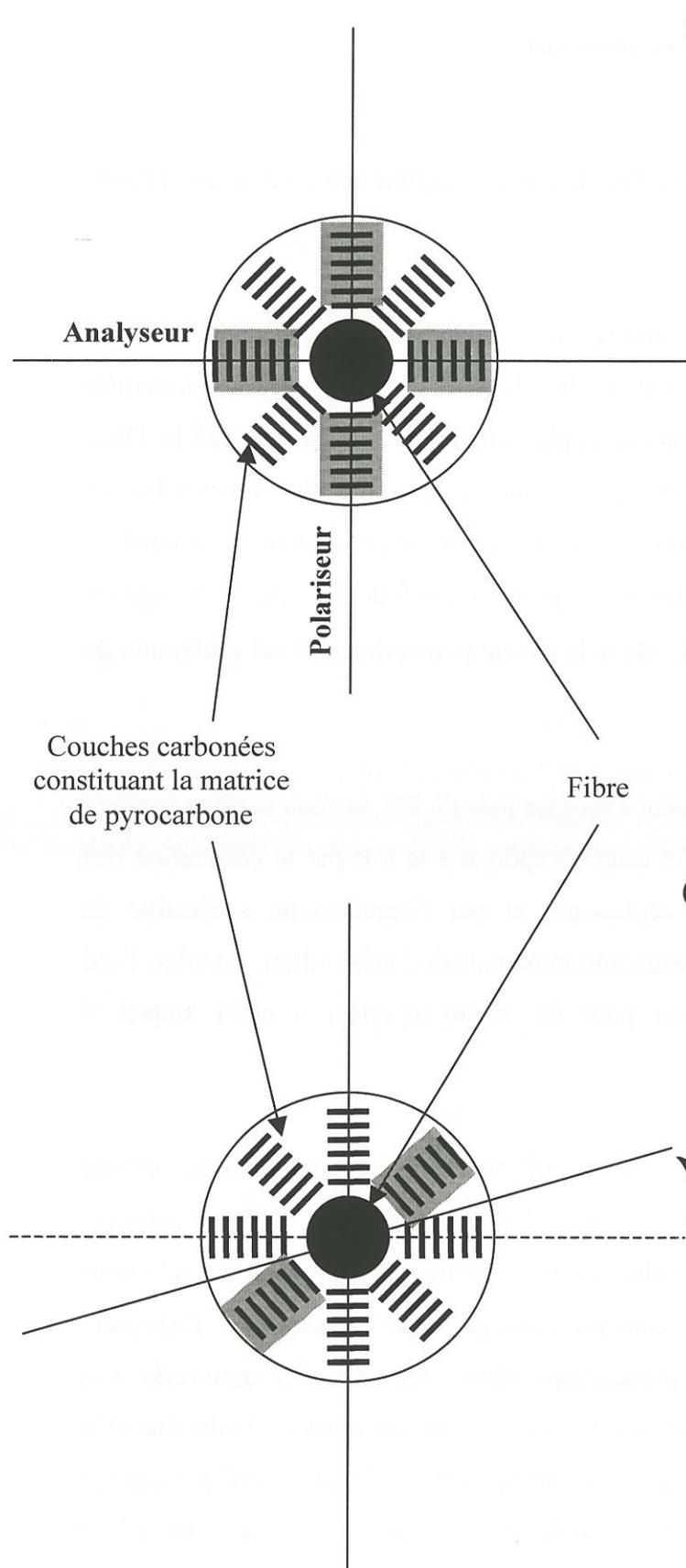
$$\frac{R_o}{R_e} = \tan^2(45 + Ae)$$

Sa valeur théorique est égale à 16,3° environ dans le cas du graphite (en prenant les valeurs mesurées par Ergun).

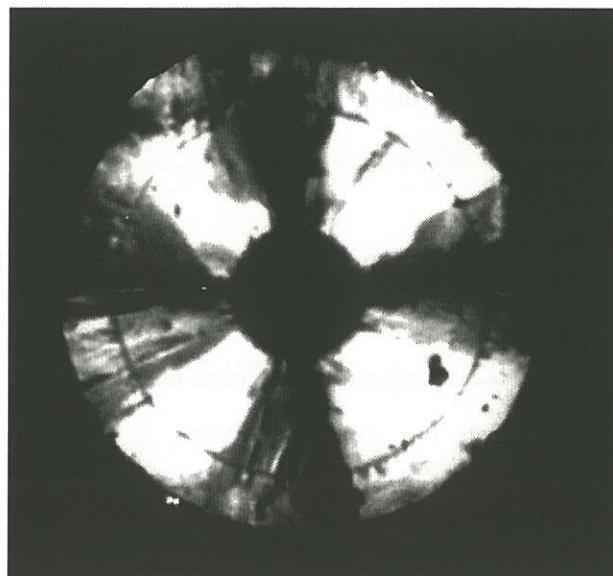
Pour le pyrocarbone, la birélectance provient d'un pseudo-cristal. Seuls ses domaines cohérents s'apparentent aux feuillets graphitiques. Plus la désorientation entre les domaines est importante, moins la birélectance est marquée et plus l'angle d'extinction sera faible. Dans le cas du pyrocarbone, la réponse du microscope est une moyenne de phénomènes locaux équivalents à celui décrit pour le graphite, moyenne s'effectuant sur un volume qui dépend de la résolution du microscope (environ 0,5 µm). C'est pourquoi, il faut alors parler de rapport **apparent** d'anisotropie de réflectance R_o/R_e . Dans le cas du pyrocarbone, il est préférable de considérer uniquement l'angle d'extinction.

En pratique, les angles mesurés peuvent s'étendre jusqu'à 25° environ et ne se limitent pas à 16,3° comme le prévoit la théorie. Cet écart s'explique à la fois par la conception des microscopes qui peuvent engendrer des déphasages et par l'appréciation subjective de l'expérimentateur lors de la détection de l'extinction maximale de l'échantillon. En effet, l'œil humain estime généralement ce maximum pour un angle supérieur à celui auquel il correspond effectivement.

Dans la présente étude, les mesures ont été effectuées avec un microscope optique inversé équipé d'un polariseur et d'un analyseur rotatif (REICHERT-JUNG MeF₃). Les angles d'extinction ont été mesurés sur des dépôts plans, mais également sur des matrices déposées en surface de fibres. Dans ce cas, les couches carbonées du pyrocarbone s'agencent parallèlement à la surface de la fibre. Le pyrocarbone déposé sur une fibre transverse à la surface d'une préparation polie, présente donc sous le microscope une croix de Malte quand le polariseur et l'analyseur sont croisés (fig. 19a). Les cadrans "éclairés" situés à 45° par rapport à l'axe de polarisation sont alors assimilables à un dépôt plan placé à 45° par rapport à ce même axe et la mesure de l'angle d'extinction peut donc se faire de la même façon que pour un dépôt plan en considérant ces cadrans à 45° (fig. 19b).



(a) polariseur et analyseur croisés
présence d'une croix de Malte



(b) après rotation de l'analyseur de l'angle A_e
maximum d'extinction des cadrans à 45°

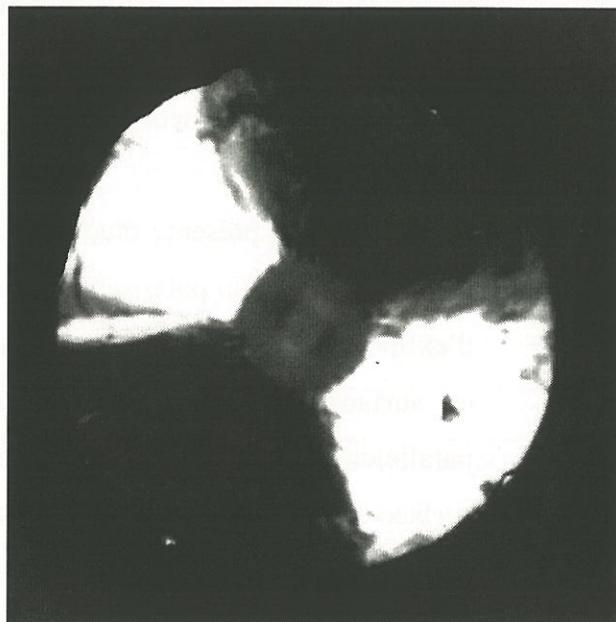


Figure 19 : Mesure de l'angle d'extinction appliquée à un dépôt de pyrocarbone déposé sur une fibre

II 3 – TRANSITION LL → LR DANS CETTE ETUDE

Dans les chapitres suivants, nous nous attacherons à corréler l'évolution microtexturale du pyrocarbone avec l'évolution de la phase gazeuse et de grandeurs caractéristiques des dépôts. Pour pouvoir réaliser ces corrélations, il est tout d'abord nécessaire d'étudier l'évolution de la microtexture du dépôt en fonction du temps de séjour t_s des gaz dans la zone réactionnelle (paramètre central de l'étude).

Ce paragraphe s'intéresse uniquement à la microtexture des pyrocarbones obtenus en DCPV. Les évolutions microtexturales en ICPV seront discutées dans un chapitre spécifique (cf. VI). La technique de la mesure de l'angle d'extinction a été retenue pour évaluer la microtexture des dépôts. Les mesures ont été réalisées sur des matrices déposées sur wafers de silicium monocristallin, sur mèches et sur préformes fibreuses. Dans le cas des mèches et des préformes, les angles d'extinction ont été mesurés sur les fibres externes où les conditions sont des conditions de DCPV.

La figure 20a présente l'évolution des angles d'extinction en fonction du temps de séjour t_s , à $P = 2$ kPa et $T = 1000^\circ\text{C}$ (température utilisée dans la majeure partie de l'étude). Ces angles varient de 11 à 23° et deux familles d'angles se dégagent : la première entre 11 et 14° et la deuxième entre 19 et 23° . En se référant aux attributions antérieures, le découpage peut être le suivant :

- $10 < Ae < 14^\circ$: pyrocarbone laminaire lisse
- $14 \leq Ae \leq 18^\circ$: zone de transition
- $Ae > 18^\circ$: pyrocarbone laminaire rugueux

Pour les dépôts réalisés à 1000°C et 2 kPa, ce découpage se traduit donc en terme de temps de séjour (fig. 20b) par :

- de $t_s = 0,01$ à $0,3$ s : pyrocarbone laminaire lisse
- de $t_s = 0,3$ à $0,7$ s : zone de transition
- de $t_s = 0,7$ à $4,0$ s : pyrocarbone laminaire rugueux

La représentation de la figure 20b interviendra de façon récurrente dans l'ensemble de l'étude. Elle permettra d'effectuer les différentes corrélations avec la microtexture du dépôt de pyrocarbone dans les chapitres suivants.

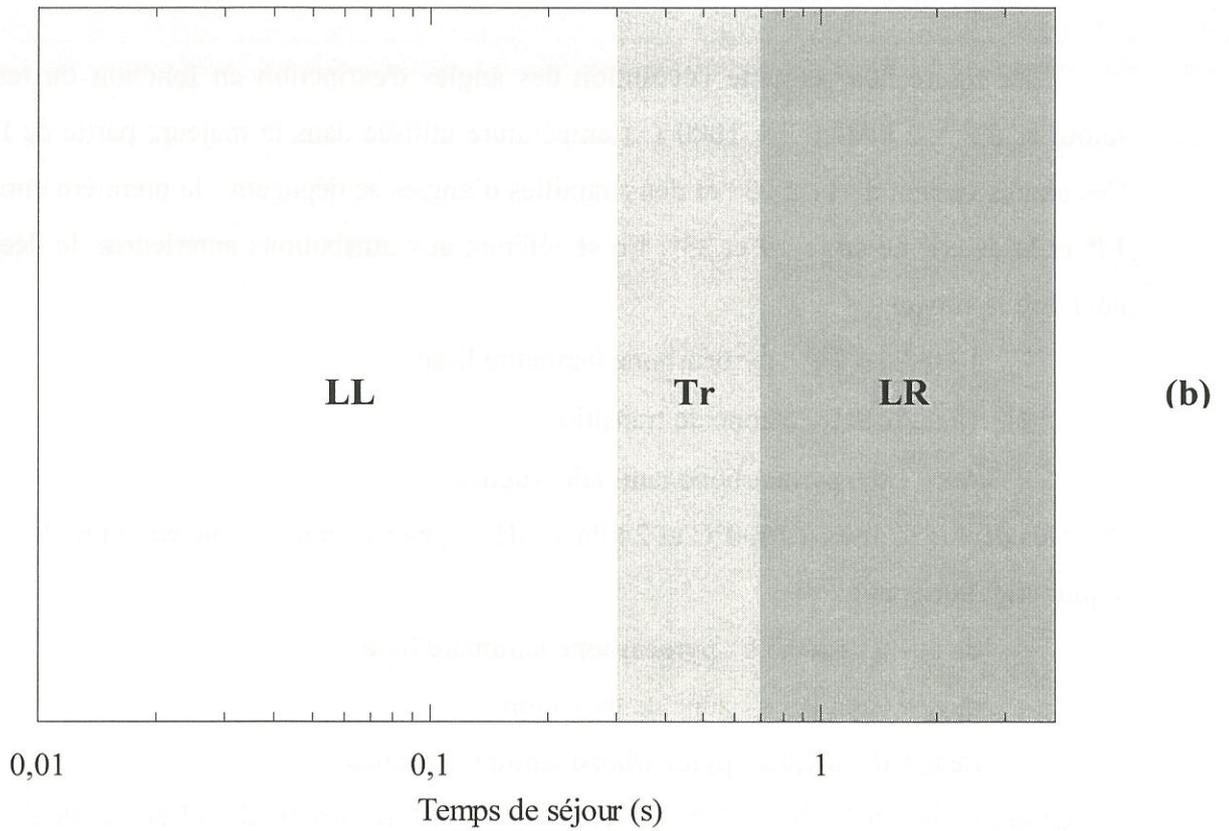
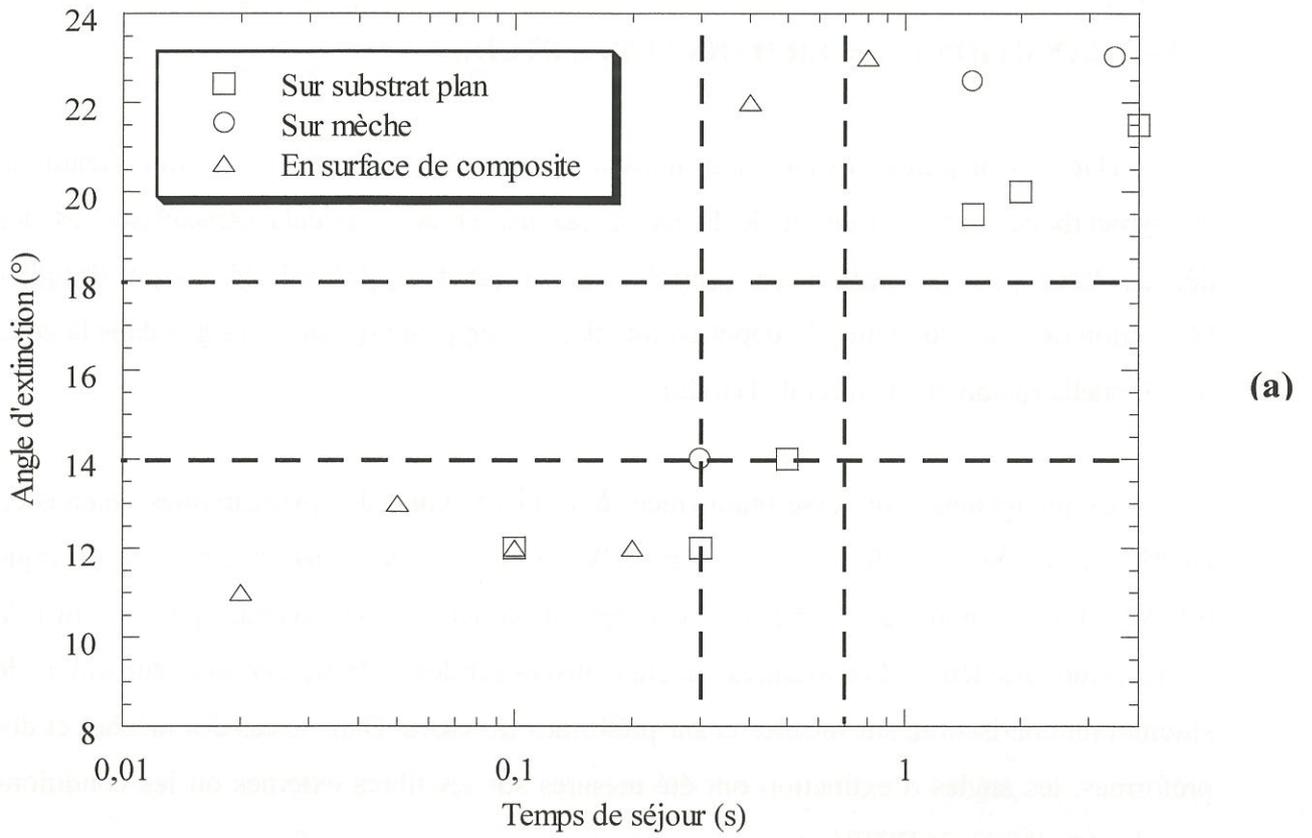


Figure 20 : Evolution des angles d'extinction en fonction du temps de séjour pour des dépôts DCPV effectués à $T = 1000^{\circ}\text{C}$ et $P = 2 \text{ kPa}$ sur différents substrats
 Localisation (en terme de temps de séjour) de la transition LL → LR pour ces conditions

PROCESSUS HOMOGENES

| | |
|--|-----------|
| III 1 – TRAVAUX ANTERIEURS | 30 |
| III 1 1 – Introduction | 30 |
| III 1 2 – Premières étapes de la pyrolyse du propane | 30 |
| III 1 3 – Formation des premiers cycles | 34 |
| III 1 4 – Croissance des HAP | 37 |
| III 1 5 – Aspect thermodynamique | 38 |
| | |
| III 2 - DU PRECURSEUR JUSQU'AUX PREMIERES MOLECULES CYCLIQUES | 39 |
| III 2 1 – Objectifs | 39 |
| III 2 2 – Aspect expérimental | 40 |
| III 2 2 a – <u>Le réacteur</u> | 40 |
| III 2 2 b – <u>Le couplage avec le spectromètre IRTF</u> | 41 |
| III 2 2 c – <u>Conditions d'analyse</u> | 43 |
| III 2 3 – Résultats | 44 |
| III 2 4 – Discussion | 46 |
| III 2 4 a – <u>Activation thermique</u> | 46 |
| III 2 4 b – <u>Du précurseur jusqu'aux premières molécules cycliques</u> | 47 |
| III 2 4 c – <u>Corrélation avec la microtexture</u> | 50 |
| | |
| III 3 – FORMATION DES MOLECULES POLYCYCLIQUES | 51 |
| III 3 1 – Objectifs | 51 |
| III 3 2 – Aspect expérimental | 52 |
| III 3 3 – Résultats | 52 |
| III 3 4 – Discussion | 56 |
| III 3 4 a – <u>Formation des molécules polycycliques</u> | 56 |
| III 3 4 b – <u>Corrélation avec la microtexture</u> | 58 |

III - PROCESSUS HOMOGENES

III 1 – TRAVAUX ANTERIEURS

III 1 1 - Introduction

Les processus homogènes lors de la pyrolyse des hydrocarbures sont maintenant assez bien connus en particulier jusqu'à la formation des premières molécules cycliques. Les données relatives à la formation des espèces plus développées (i.e. espèces à plus de deux ou trois cycles) restent imprécises, et différentes voies réactionnelles décrivant la genèse des HAP sont proposées. Du fait de la complexité des processus chimiques mis en jeu, il est vraisemblable que ces voies coexistent dans le milieu réactionnel, mais avec des vitesses plus ou moins importantes qui dépendent de facteurs cinétiques et thermodynamiques.

La réflexion sur les processus homogènes menée dans ce chapitre fait bien sûr appel aux études antérieures relatives à la formation du pyrocarbone [64, 65, 101, 102, 108-112], mais aussi à des études en pétrochimie [66-72], en astrophysique [73-77] et sur la combustion des hydrocarbures [78-99]. Pour ce dernier domaine, les préoccupations actuelles concernant les effets de la pollution atmosphérique sur la santé de l'homme sont à l'origine d'études sur la combustion des hydrocarbures dans les flammes, car celle-ci mène à la formation de HAP (dans les moteurs diesel par exemple). Ces molécules aromatiques font l'objet d'une attention toute particulière, certaines d'entre elles étant suspectées d'être cancérogènes et responsables de mutations génétiques. Les communications récentes concernant ces dernières études sont abondantes et particulièrement enrichissantes pour la compréhension des processus homogènes mis en jeu lors de la pyrolyse des hydrocarbures.

III 1 2 – Premières étapes de la pyrolyse du propane

La pyrolyse des alcanes fait principalement appel à des mécanismes radicalaires. La littérature montre que les réactions élémentaires mises en jeu sont globalement les mêmes quel que soit le précurseur [87-89]. Ce paragraphe est une synthèse bibliographique relative aux premières étapes réactionnelles intervenant lors de la pyrolyse du propane. Les

principales réactions de formation et de consommation des intermédiaires réactionnels non cycliques y sont évoquées. Dans ce qui suit, les radicaux apparaîtront en *italique*.

(i) décomposition du propane (C_3H_8)

La réaction d'initiation radicalaire la plus probable est la scission d'une liaison C-C du propane :



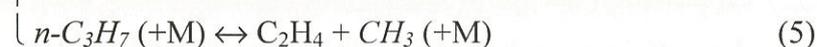
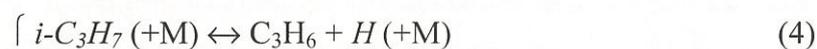
CH_3 et C_2H_5 sont respectivement les radicaux méthyl et éthyl.

En fait, le propane se décompose principalement dans le milieu réactionnel par métathèses :



R symbolise un radical (H , CH_3 ...).

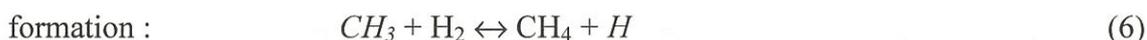
La décomposition unimoléculaire des radicaux propyl ($i-C_3H_7$ et $n-C_3H_7$) mène ensuite à la formation de l'éthylène (C_2H_4), du propylène (C_3H_6) et du radical méthyl :



(+M) signifie que la réaction est activée par la pression.

(ii) formation et consommation des espèces à un ou deux atomes de carbone (C_1 et C_2)

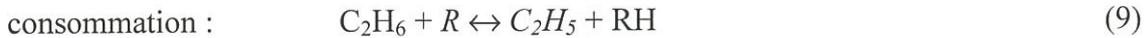
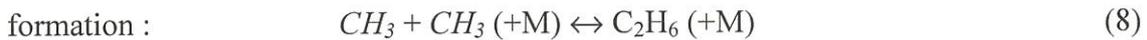
- Méthane (CH_4) :



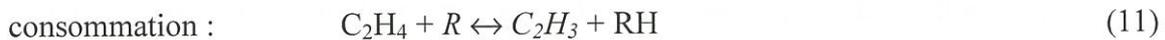
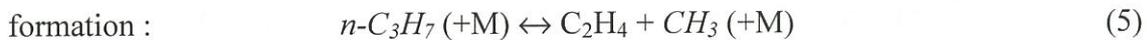
C_2H_3 est le radical vinyl.

Le méthane, relativement stable, est peu consommé.

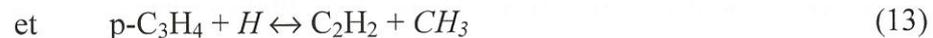
Le méthane, l'éthylène et le propylène sont les produits primaires de la pyrolyse du propane.

- Ethane (C₂H₆) :

Dans les travaux de Marinov et al. sur la combustion des hydrocarbures, l'éthane possède systématiquement une très faible concentration par rapport au méthane, à l'éthylène et à l'acétylène [87–89].

- Ethylène (C₂H₄) :- Acétylène (C₂H₂) :

L'acétylène est formé majoritairement par déshydrogénation de l'éthylène, via le radical vinyl, et dans une moindre mesure par décomposition du propyne (p-C₃H₄) dont la formation est précisée plus loin :



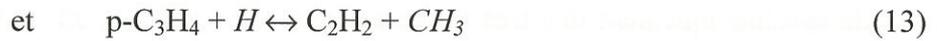
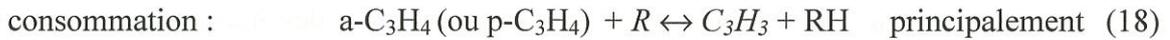
n-C₄H₅ (CH₂CHCHCH) est le radical 1,3-butadiényl.

Dans la littérature, le mécanisme HACA est souvent proposé pour expliquer la croissance des HAP (cf. III 1 4). Ce mécanisme peut être une autre source de consommation de l'acétylène.

(iii) formation et consommation des espèces à trois atomes de carbone (C₃)- Propylène (C₃H₆) :

a-C₃H₅ est le radical allyl.

- Allène et propyne (a-C₃H₄ et p-C₃H₄) :



C₃H₃ (H₂CCCH) est le radical propargyl, stabilisé par résonance, dont les formes limites sont :



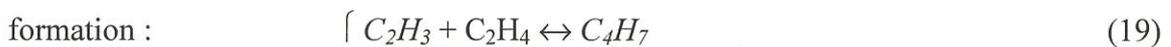
En somme, l'allène et le propyne sont formés principalement par une séquence de déshydrogénation du propane (C₃H₈ → C₃H₇ → C₃H₆ → C₃H₅ → C₃H₄). Cette séquence débouche sur la formation du radical propargyl (C₃H₃).

(iv) formation et consommation des espèces à quatre atomes de carbone (C₄)

Les travaux sur la pyrolyse et la combustion montrent que les concentrations des espèces en C₄ sont environ 10 à 100 fois plus faibles que les concentrations en méthane, éthylène et acétylène [69, 85-91, 97, 102].

D'après la littérature, les espèces en C₄ sont principalement formées par l'addition du radical vinyl (C₂H₃) sur l'éthylène (C₂H₄) ou sur l'acétylène (C₂H₂).

- 1,3-Butadiène (C₄H₆) :



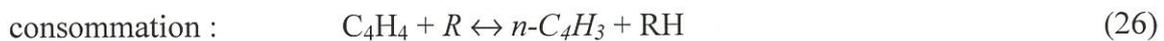
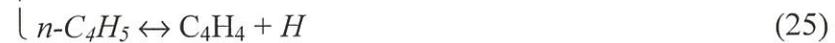
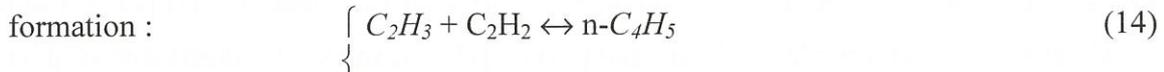
Le radical *i*-C₄H₅ peut ensuite donner le radical propargyl (C₃H₃) :



$i\text{-C}_4\text{H}_5$ ($\text{CH}_2\text{CHCCH}_2$) est un radical stabilisé par résonance dont les formes limites sont :

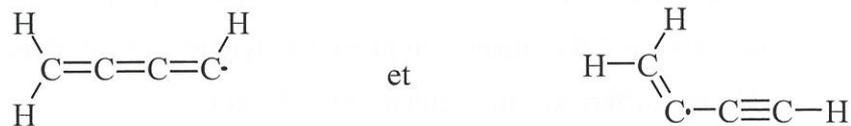


- Vinylacétylène (C_4H_4) :

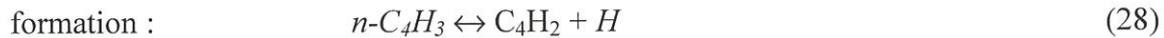


$n\text{-C}_4\text{H}_3$ (HCCHCCH) est le radical 1-butèn-3-ynyl.

$i\text{-C}_4\text{H}_3$ (H_2CCCCH) est un radical stabilisé par résonance dont les formes limites sont :



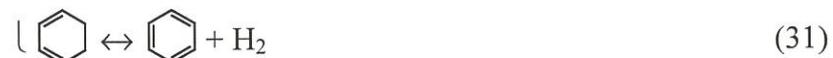
- Diacétylène (C_4H_2) :



Tout comme le méthane et l'acétylène, le diacétylène est stable dans les conditions de dépôt du pyrocarbone et donc peu consommé.

III 1 3 – Formation des premiers cycles

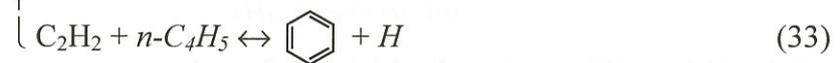
Les premiers schémas proposés pour expliquer la formation du benzène lors de la pyrolyse des alcanes ont été des mécanismes purement moléculaires comme les réactions de Diels-Alder. L'addition de l'acétylène (C_2H_2) sur le 1,3-butadiène (C_4H_6) en est un exemple :



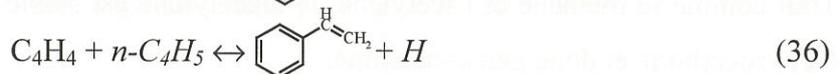
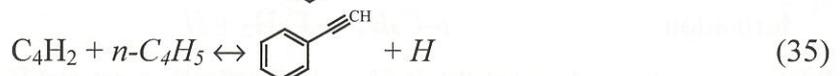
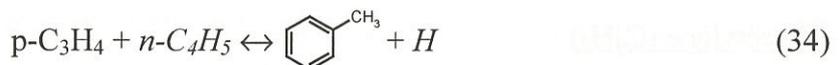
Cependant, Chen & Back [69] ont souligné depuis longtemps que les réactions radicalaires sont nettement favorisées par rapport à la réaction de Diels-Alder.

En fait, les principales voies de formation du benzène citées dans la littérature peuvent se classer en deux grandes familles : les voies radicalaires en C_4 et les voies radicalaires en C_3 .

La première famille regroupe principalement les réactions d'addition d'acétylène (C_2H_2) sur les radicaux en C_4 ($n-C_4H_3$, $i-C_4H_3$, $n-C_4H_5$) proposées par Frenklach et al. [94, 95] à partir d'études sur les flammes d'acétylène, même si des voies différentes sont également proposées comme l'addition du 1,3-butadiényl ($n-C_4H_5$) sur l'éthylène (C_2H_4) [113], l'addition du radical vinyl (C_2H_3) sur le 1,3-butadiène (C_4H_6) [78] ou sur le vinylacétylène (C_4H_4) [92, 93] :



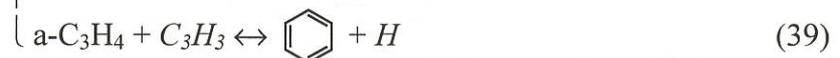
Ces voies de formation s'apparentent au mécanisme HACA détaillé plus loin dans le cas de la croissance des HAP. Sur le même principe, Weissman & Benson [78] proposent une voie de formation du benzène, mais aussi du toluène, du phénylacétylène et du styrène par addition du 1,3-butadiényl ($n-C_4H_5$) sur différentes molécules en C_2 , C_3 et C_4 :



Walch [114] suggère une voie de formation du phényl (et donc du benzène) par addition d'acétylène sur le radical stabilisé par résonance $i-C_4H_3$:



La voie radicalaire en C_3 apparaît dans les travaux de Kern & Xie [115] sur la pyrolyse de l'allène et du butadiène. Cette voie fait intervenir le radical propargyl (C_3H_3) par recombinaison ou par addition sur l'allène ($a-C_3H_4$) :



Ce schéma est abondamment repris par d'autres auteurs [86–89, 96, 97, 115, 116] et est présenté comme étant le plus vraisemblable. Miller & Melius [97] soutiennent que cette dernière voie est largement favorisée dans les flammes d'acétylène par rapport aux voies en C_4 pour deux raisons majeures :

- Le fait que les radicaux $i-C_4H_3$ et $i-C_4H_5$ possèdent deux atomes d'hydrogène en bout de chaîne, suppose le déplacement de l'un d'eux pour former le benzène.

- Les faibles concentrations en $n-C_4H_3$ et $n-C_4H_5$ ne favorisent pas une participation active de ces radicaux dans la formation du benzène.

Marinov et al. estiment pour leur part qu'environ 70% du benzène présent dans les flammes de propane est issu de cette réaction de recombinaison du radical propargyl. Le fulvène (C_6H_6) intervient comme intermédiaire dans cette voie radicalaire en C_3 , tout comme dans une autre voie évoquée par les auteurs précédents, basée sur la combinaison des radicaux allyl ($a-C_3H_5$) et propargyl (C_3H_3) :



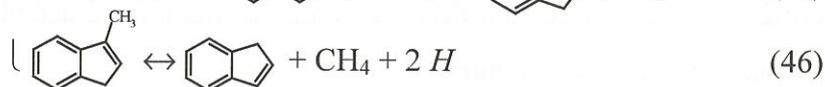
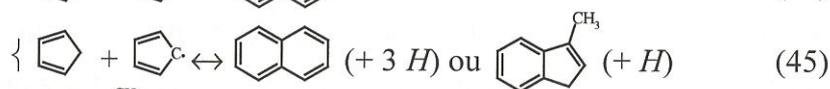
Une voie de formation similaire du benzène via le toluène est également proposée. Le toluène est formé par combinaison du 1-méthylallényl (C_4H_5) et du propargyl (C_3H_3) :



Le 1-méthylallényl est un radical stabilisé par résonance dont les formes limites sont :



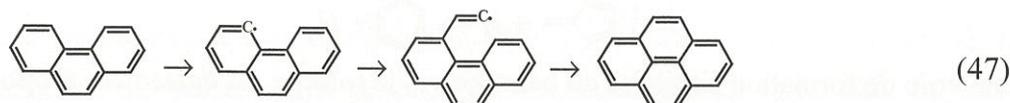
Par ailleurs, il semble tout à fait vraisemblable que des molécules aromatiques à plusieurs cycles puissent être formées sans que le benzène n'intervienne comme intermédiaire. Cypres & Bettens [118, 119], Manion & Louw [120], Marinov et al. [87–89] ou Melius et al. [98] proposent notamment la formation de naphthalène ($C_{10}H_8$) par recombinaison du radical cyclopentadiényl ($c-C_5H_5$) ou par addition du cyclopentadiène (C_5H_6) sur un radical cyclopentadiényl (réaction qui peut conduire aussi au méthylindène, puis à l'indène) :



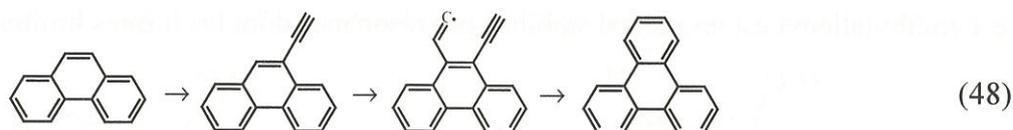
De même, la formation de polyaromatiques à trois cycles est envisagée par recombinaison de radicaux stabilisés par résonance sans formation préalable de benzène [87–89].

III 1 4 – Croissance des HAP

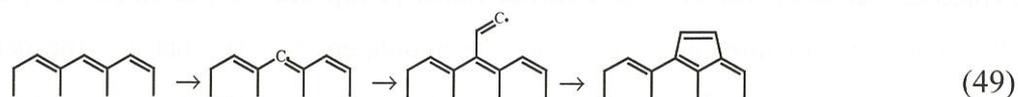
D'après Frenklach et al. [94, 99], la croissance des HAP s'effectue par une séquence itérative comportant deux étapes : une activation de la molécule aromatique par déshydrogénation suivie d'une addition d'acétylène. Cet enchaînement est connu sous le nom de mécanisme HACA (H-Abstraction, C₂H₂ Addition), schématisé ci-dessous dans le cas d'un site bateau :



La séquence est répétée pour obtenir un nouveau cycle dans le cas d'un site chaise :

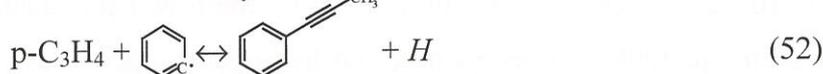
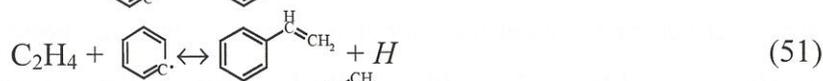


Le mécanisme HACA permet également d'expliquer la création de cycles à cinq atomes de carbone sur une molécule au niveau de ses sites "zig-zag" :

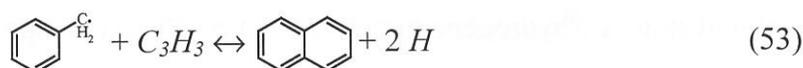


Comme le suggèrent Féron et al. [101], un schéma réactionnel similaire peut mener également à la formation de molécules telles que le toluène (C₇H₈), le styrène (C₈H₈) ou le

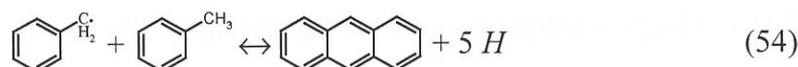
1-phénylpropyne (C_9H_8), par addition du méthane, de l'éthylène ou du propyne sur le radical phényl :



Cependant, dans le cadre de leurs études sur la pyrolyse du toluène dans les tubes à décharge entre 900° et 1600°C , Colket & Seery [92] affirment que le mécanisme HACA n'est pas assez rapide pour expliquer la formation des HAP et proposent des voies faisant intervenir des radicaux libres. Pour la formation du naphthalène, ils suggèrent une combinaison des radicaux benzyl et propargyl :



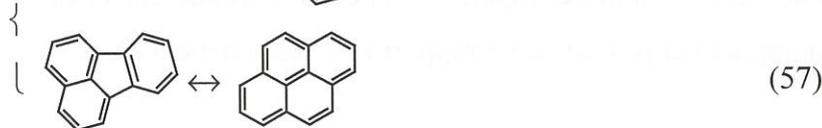
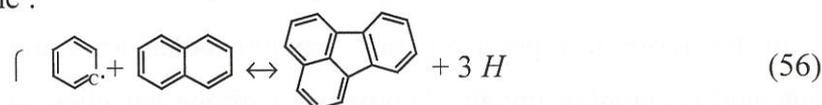
Ils proposent aussi une voie de formation de l'anthracène ($C_{14}H_{10}$) par addition du benzyl sur le toluène (C_7H_8) :



Le phénanthrène peut être ensuite formé par isomérisation de l'anthracène :



D'autre part, les polyaromatiques à quatre cycles, et tout d'abord le fluoranthène, pourraient être formés par addition du radical phényl sur le naphthalène, le fluoranthène s'isomérisant ensuite pour donner du pyrène :



Les propositions de mécanismes expliquant la formation de HAP de plus de quatre cycles sont rares, mis à part le mécanisme HACA qui est souvent cité.

III 1 5 – Aspect thermodynamique

Le paragraphe précédent donne une vue d'ensemble des processus chimiques susceptibles de se produire lors de la pyrolyse du propane. Avant d'aborder les résultats expérimentaux, il est également intéressant de discuter de la stabilité des molécules présentes

dans le milieu. Deux études récentes examinent la nature des molécules les plus stables en équilibre avec l'acétylène et l'hydrogène et proposent des voies de formation des HAP favorisées thermodynamiquement [74, 121]. Goeres et al. qui étudient la formation des HAP dans les enveloppes des étoiles super-géantes riches en carbone, effectuent leurs calculs pour $P = 10^{-2}$ à 10^{-9} kPa et $T = 500$ à 1200 K. Stein & Fahr, quant à eux, travaillent avec des pressions partielles en acétylène et en hydrogène supérieures à 10 kPa et des températures comprises entre 1500 et 3000 K.

Goeres et al. expliquent qu'à basse pression et pour un nombre constant d'atomes de carbone les concentrations à l'équilibre sont régies par un facteur enthalpique et un facteur entropique. Le premier favorise les structures polyaromatiques planes avec une résonance maximale et des contraintes d'énergie minimales. Le second favorise des molécules avec un nombre d'atomes d'hydrogène minimal. Il en résulte un compromis favorisant la formation de HAP compacts avec une périphérie minimale où des cycles à cinq atomes de carbone peuvent ponctuellement venir se greffer. Les molécules linéaires les plus stables sont l'acétylène (C_2H_2) et les polyacétylènes, tel que diacétylène (C_4H_2)...

Les conclusions de Stein & Fahr sont très proches de celles de Goeres et al. Ils précisent qu'au dessous de 1500 K, il n'existe aucune barrière thermodynamique à la formation des HAP, qui est alors entièrement contrôlée par des facteurs cinétiques. Ce n'est seulement qu'à partir de 3000 K que les HAP deviennent probablement trop instables pour servir d'intermédiaires dans la formation du carbone. De plus, Stein & Fahr soulignent que, parmi les molécules polycycliques, les molécules les moins stables sont les molécules contenant un nombre impair d'atomes de carbone car elles ne peuvent pas être entièrement conjuguées et possèdent un rapport H/C relativement élevé.

III 2 - DU PRECURSEUR JUSQU' AUX PREMIERES MOLECULES CYCLIQUES

III 2 1 – Objectifs

Cette étude a pour but de décrire la composition de la phase gazeuse lors du dépôt de pyrocarbone à partir du propane. Elle s'intéresse à l'effet de la température et surtout du temps de séjour des gaz dans la zone réactionnelle, à la pression de 2 kPa. La phase gazeuse est

caractérisée par spectrométrie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF). Contrairement à d'autres techniques parfois utilisées comme la spectrométrie de masse, la chromatographie en phase gazeuse ou encore le couplage de ces deux techniques (couplage CG/SM), l'avantage de la spectrométrie IRTF est de pouvoir être couplée au réacteur, ce qui permet une **analyse in-situ** [122–126].

Ces travaux s'inscrivent dans le prolongement de ceux menés par Féron. L'objectif est ici d'explorer plus particulièrement les forts débits, c'est à dire les faibles temps de séjour, afin d'une part de détailler les séquences d'apparition des espèces issues de la pyrolyse du propane, et d'autre part de relier la composition de la phase gazeuse à la microtexture du dépôt. A $T = 1000^{\circ}\text{C}$, la transition LL \rightarrow LR s'opère entre $t_s = 0,3$ et $0,7$ s, aussi est-il nécessaire à cette température d'explorer les très faibles temps de séjour pour identifier les éventuelles espèces influant sur la transition microtexturale. Par rapport aux études de Féron, le montage a été modifié pour supprimer la contribution de la phase gazeuse en amont de la zone chaude. Ce dispositif permet de cibler l'analyse sur la phase gazeuse générée par la zone réactionnelle et d'augmenter la probabilité d'identifier de nouvelles espèces.

III 2 2 – Aspect expérimental

III 2 2 a – Le réacteur

Les analyses ont été mises en œuvre dans un réacteur de DCPV à paroi chaude (fig. 21). Celui-ci est constitué d'un tube en silice de 700 mm de long et 34 mm de diamètre intérieur, disposé verticalement dans une enceinte en acier inoxydable qui est refroidie par circulation d'eau. Le volume compris entre le tube en silice et la paroi en acier inoxydable est balayé par un flux d'argon ; il renferme les éléments chauffants. Le système de chauffage est inductif. Un générateur radiofréquence alimente un inducteur qui induit un suscepteur en graphite. Ce suscepteur de 130 mm de long permet d'obtenir une zone quasi isotherme (à 50°C près) de 100mm. La puissance du générateur est ajustée par un régulateur¹ asservi à un thermocouple chromel-alumel placé dans le suscepteur. Les étalonnages de température ont été effectués dans les mêmes conditions que les conditions d'analyses de la phase gazeuse, c'est à dire sous courant de propane, ceci afin de prendre en compte d'une part l'effet des

¹ Eurotherm

réactions homogènes et d'autre part l'effet d'écrantage du rayonnement thermique causé par le pyrocarbone déposé sur le tube. Le débit de propane (N25) est régulé en amont du réacteur par un débitmètre massique¹. Une pompe à palettes² assure l'évacuation des gaz. La pression est contrôlée par un capteur³ (0 – 13,33 kPa) et régulée automatiquement par une vanne "papillon" motorisée⁴. Des pièges cryogéniques permettent de condenser les produits lourds en amont de la pompe. Le régime d'écoulement dans ce réacteur est de type laminaire [127].

III 2 2 b – Le couplage avec le spectromètre IRTF

Pour les analyses in-situ de la composition de la phase gazeuse, le réacteur est couplé à un spectromètre IRTF⁵ (fig. 21). Le faisceau infra-rouge émis par un barreau de SiC chauffé passe par un interféromètre de Michelson intégré au spectromètre. Ce faisceau collimaté sort du spectromètre et est envoyé grâce à un miroir plan à 45° dans le réacteur qu'il traverse axialement. Des fenêtres en ZnSe, peu absorbantes dans l'infra-rouge, assurent les interfaces entre l'extérieur et le réacteur. En sortie de réacteur, un miroir parabolique focalise le faisceau sur le détecteur HgCdTe (MCT-A) refroidi à l'azote liquide. Le parcours du faisceau externe au réacteur s'effectue dans des compartiments étanches purgés à l'azote (inactif en infra-rouge) pour atténuer lors des acquisitions de spectres la contribution de l'eau et du dioxyde de carbone présents dans l'air.

Les spectres d'absorption infra-rouge ont été enregistrés entre 600 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} . Un spectre d'absorption s'obtient par rapport à une référence, ce qui nécessite l'acquisition de deux interférogrammes : un interférogramme "référence" et un interférogramme "échantillon". Le calculateur effectue ensuite les transformées de Fourier de ces interférogrammes et restitue deux courbes d'énergie : le "background" (ou blanc) qui donne l'intensité I_0 de la référence en fonction du nombre d'onde et la courbe d'énergie de l'échantillon (avec une intensité notée I). Le calcul point par point de la transmittance (T), définie comme le rapport des deux intensités précédentes ($T = I / I_0$), fournit le spectre de transmission. L'absorbance (A_b) ou densité optique (d) est liée à la transmittance par la

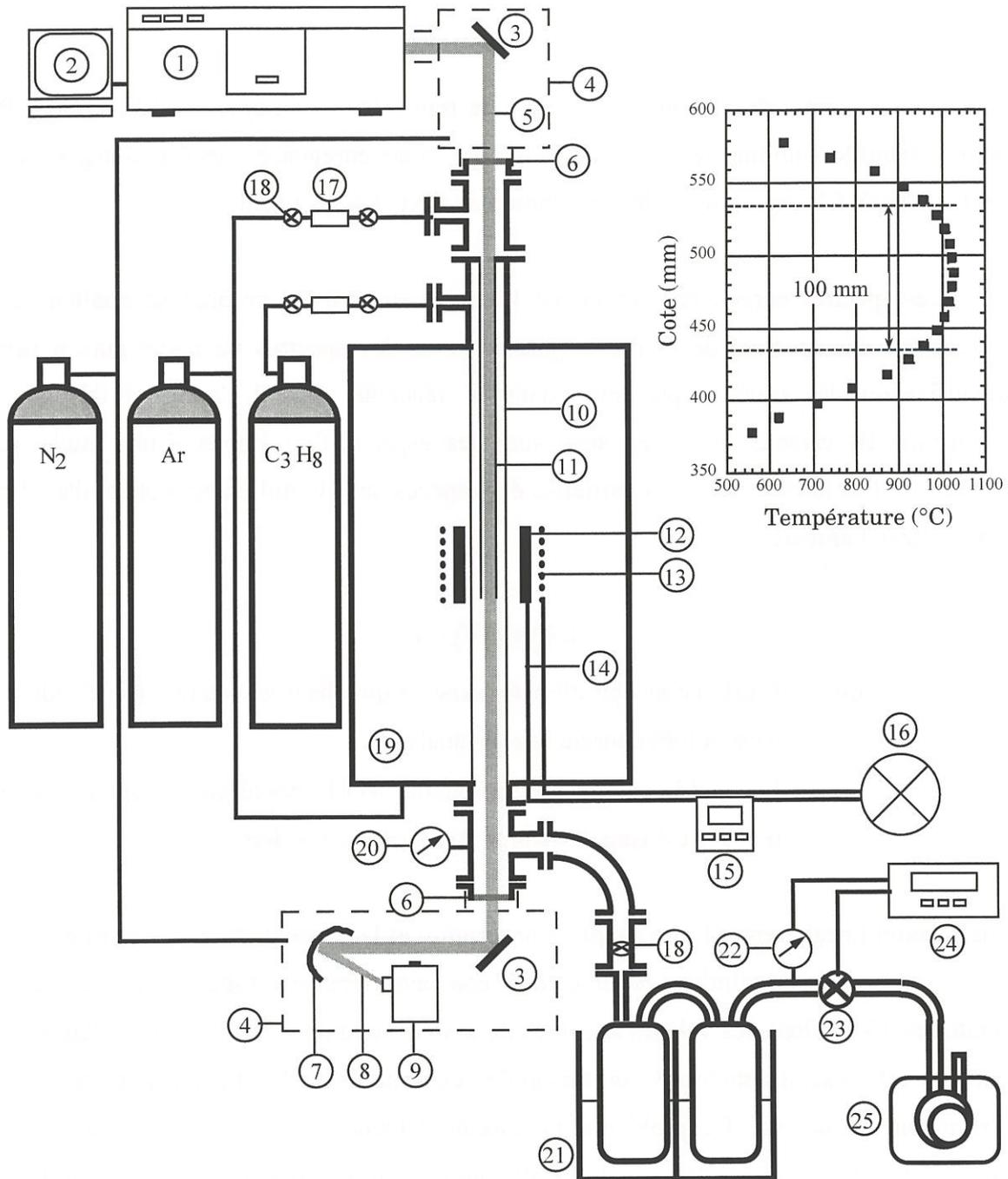
¹ Brooks type 5850TR

² Alcatel type 2033

³ MKS Baratron 127

⁴ MKS 253-A

⁵ Nicolet Magna-IR 550



1) Spectromètre IRTF, 2) Traitement des données, 3) Miroir plan, 4) Coffret de balayage d'azote, 5) Faisceau IR parallèle, 6) Fenêtre en ZnSe, 7) Miroir parabolique, 8) Faisceau IR convergent, 9) Détecteur MCT refroidi à l'azote liquide, 10) Réacteur en silice, 11) Tube en alumine, 12) Suscepteur en graphite, 13) Solénoïde inducteur, 14) Thermocouple, 15) Régulateur de température, 16) Générateur R.F., 17) Débitmètre massique, 18) Vanne manuelle, 19) Double enceinte balayée par de l'argon, 20) Capteur haute pression, 21) Pièges cryogéniques, 22) Capteur basse pression, 23) Vanne papillon de régulation de pression, 24) Régulateur de pression, 25) Pompe à vide

Figure 21 : Schéma du réacteur couplé au spectromètre IRTF et profil thermique obtenu pour $t_s = 1,2$ s

relation :

$$Ab(\bar{\nu}) = d(\bar{\nu}) = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Cette relation permet de convertir le spectre de transmission en spectre d'absorption. Pour chaque échantillon, un interférogramme "référence" a été enregistré sous flux d'argon (inactif en infra-rouge), à la pression et à la température de l'expérience à analyser.

Les spectres enregistrés ont donné lieu tout d'abord à une analyse qualitative. La comparaison des spectres de la phase gazeuse avec des spectres de corps purs a permis l'identification des espèces présentes dans le réacteur. Quand l'intensité de leur pic d'absorption IR caractéristique est suffisante, les espèces font l'objet d'une étude semi-quantitative. Les faibles pressions partielles des espèces dans le milieu permettent d'appliquer la loi de Beer-Lambert :

$$d(\bar{\nu}) = \epsilon(\bar{\nu}).C.e$$

où C est la concentration des espèces qui absorbent au nombre d'onde $\bar{\nu}$.
e est la longueur de la zone analysée.

Le coefficient de proportionnalité $\epsilon(\bar{\nu})$ appelé coefficient d'extinction molaire est caractéristique de l'espèce considérée.

Cette relation linéaire entre l'aire du pic d'absorption et la concentration de l'espèce associée permet de suivre l'évolution relative des concentrations en fonction des paramètres opératoires. Cependant, les valeurs absolues de ces concentrations n'ont pu être déterminées. L'analyse est ici semi-quantitative en raison de l'extrême difficulté d'évaluer les coefficients d'extinction molaire (ϵ). Ce problème est essentiellement dû à la complexité du mélange gazeux et aux températures élevées de DCPV qui rendent illusoire toute calibration dans les conditions de dépôt de pyrocarbone.

Pour l'étude, un tube en alumine de 19 mm de diamètre interne a été placé concentriquement au tube en silice. Il s'étend du haut du réacteur jusqu'en sortie de zone chaude. De l'argon est injecté en continu dans sa partie interne, alors que le propane circule dans la zone annulaire située entre le tube en alumine et le tube en silice. Le débit d'argon a

été ajusté pour chaque condition de sorte que les gaz réactifs ne pénètrent pas dans le tube et que la phase gazeuse en aval soit diluée au minimum. Dans cette configuration, le diamètre du faisceau infra-rouge est limité à 19 mm en raison du tube en alumine. Ce dispositif permet d'éliminer la contribution des gaz "froids" en amont de la zone chaude et par conséquent de focaliser l'analyse sur la phase gazeuse générée dans la zone réactionnelle. Par contre, l'analyse intègre toujours la zone "froide" située en aval du réacteur. Cependant, les faibles températures régnant dans cette zone permettent de supposer en première approximation que les réactions en phase homogène y sont limitées. L'évolution de la phase gazeuse y est sans doute modérée et limitée à la condensation physique des espèces les plus lourdes sur les parois du réacteur lors du refroidissement. D'autre part, **ce montage privilégie l'étude des réactions homogènes par rapport aux réactions hétérogènes**. En effet, la faible surface accessible aux espèces gazeuses par rapport au volume réactionnel limite leur consommation hétérogène.

III 2 2 c – Conditions d'analyse

Les conditions explorées pour l'étude de la phase gazeuse en spectrométrie IRTF sont les suivantes :

- **précurseur : propane pur.**
- **pression : P = 2 kPa.**
- **températures T comprises entre 700 et 1050°C.**
- **temps de séjour t_s , compris entre 0,015 et 4 s.**

Le temps de séjour correspond au temps de passage moyen des gaz dans la zone réactionnelle. Il est estimé à l'aide de la relation suivante :

$$t_s = \frac{V_r}{Q^0 \times \left(\frac{T}{T^0}\right) \times \left(\frac{P^0}{P}\right)}$$

où V_r est le volume réactionnel ($V_r \approx 60 \text{ cm}^3$).

Q^0 est le débit total (i.e. débit de propane) exprimé dans les conditions standards (i.e. $P^0 = 100 \text{ kPa}$ et $T^0 = 298 \text{ K}$).

T est la température moyenne dans la zone chaude.

P est la pression totale.

III 2 3 – Résultats

La figure 22 est un exemple représentatif des spectres obtenus lors de la pyrolyse du propane. Les pics ou massifs de pics restent les mêmes d'une condition à l'autre, seules leurs intensités varient. Certains disparaissent pour les faibles temps de séjour.

Les espèces détectées dans l'ensemble de cette étude sont recensées dans le tableau 3. Les fréquences des principales bandes de vibration y sont précisées pour chaque molécule. Les bandes retenues pour l'analyse semi-quantitative ainsi que le mode de vibration correspondant sont également précisées. Les modes sont notés sous forme abrégée :

- ν pour élongation de la liaison.
- δ pour déformation dans le plan de la molécule.
- γ pour déformation hors du plan de la molécule.

Les espèces détectées sont des molécules qui peuvent être divisées en trois grandes familles :

- **les molécules aliphatiques saturées** (méthane, propane).
- **les molécules aliphatiques insaturées** (acétylène, éthylène, propylène, propyne, allène, vinylacétylène, 1,3-butadiène, diacétylène).
- **les molécules aromatiques** (benzène, toluène, phénylacétylène, naphtalène).

Une molécule essentielle n'apparaît pas dans le tableau car elle est inactive en infra-rouge : **l'hydrogène**. De nombreuses études [64, 65, 85–91, 102, 112] présentent l'hydrogène comme l'espèce majoritaire (ou l'une des espèces majoritaires).

Les radicaux sont également absents du tableau 3 car leur très faible durée de vie ne permet pas leur détection. La synthèse bibliographique a cependant montré qu'ils interviennent largement dans les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la pyrolyse du propane.

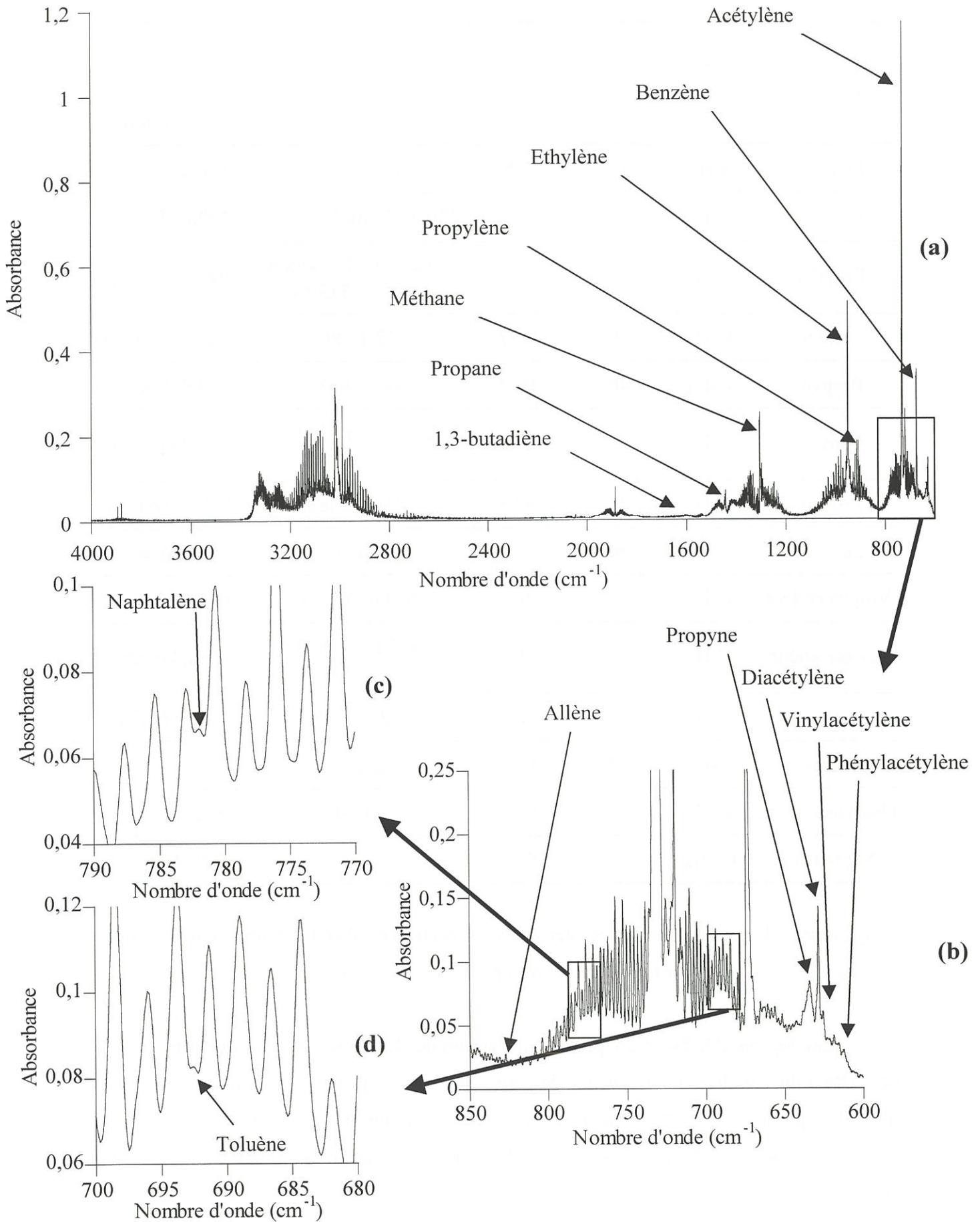


Figure 22 : Spectre IR obtenu à T = 1000°C, P = 2 kPa, t_s = 0,5 s

| Espèces détectées | Formule brute | Masse molaire (g.mol ⁻¹) | Fraction atomique d'hydrogène | Position des principales bandes de vibration observées (cm ⁻¹) | Position de la bande retenue pour l'étude (cm ⁻¹) et mode de vibration |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--|--|
| Méthane | CH ₄ | 16 | 0,8 | 1305,8 / 3017,4 | 1305,8 (δ C-H) |
| Acétylène | C ₂ H ₂ | 26 | 0,5 | 729,6 / 3240,7 / 3322,5 | 729,6 (δ ≡C-H) |
| Ethylène | C ₂ H ₄ | 28 | 0,67 | 902,4 / 949,7 / 1888,8 / 2988,3 / 3139,9 | 949,5 (γ=C-H) |
| Allène | C ₃ H ₄ | 40 | 0,57 | 827,4 / 861 | 827,4 (γ=C-H) |
| Propyne | C ₃ H ₄ | 40 | 0,57 | 633,5 / 663,7 | 633,5 (δ ≡C-H) |
| Propylène | C ₃ H ₆ | 42 | 0,67 | 912,3 / 991,3 / 1443,6 / 2954,2 | 912,3 (γ=C-H) |
| Propane | C ₃ H ₈ | 44 | 0,73 | 1471,7 / 2968,6 | 1471,7 (δ C-H ₂) |
| Diacétylène | C ₄ H ₂ | 50 | 0,33 | 628,1 | 628,1 (δ _a ≡C-H) |
| Vinylacétylène | C ₄ H ₄ | 52 | 0,5 | 618,6 / 625,3 | 625,3 (δ ≡C-H) |
| 1,3-butadiène | C ₄ H ₆ | 54 | 0,6 | 1015,1 / 1596,3 / 3090,1 | 1596,4 (ν C=C) |
| Benzène | C ₆ H ₆ | 78 | 0,5 | 673,9 / 3048,1 | 673,9 (γ C-H) |
| Toluène | C ₇ H ₈ | 82 | 0,53 | 692,5 | - |
| Phénylacétylène | C ₈ H ₆ | 92 | 0,43 | 612,4 | 612,4 (γ C-H) |
| Naphtalène | C ₁₀ H ₈ | 128 | 0,44 | 781,9 | 781,9 (γ C-H) |

Tableau 3 : Ensemble des espèces détectées en spectrométrie IRTF et principales bandes d'absorption observées pour chacune des espèces

Les figures 23, 24 et 25 présentent l'ensemble des résultats semi-quantitatifs. Elles permettent de visualiser pour chacune des espèces détectées (à l'exception du toluène dont le pic d'absorption possède une intensité insuffisante) l'évolution des aires de pics en fonction du temps de séjour ($0,015 \leq t_s \leq 4$ s) pour différentes températures comprises entre 700 et 1050°C.

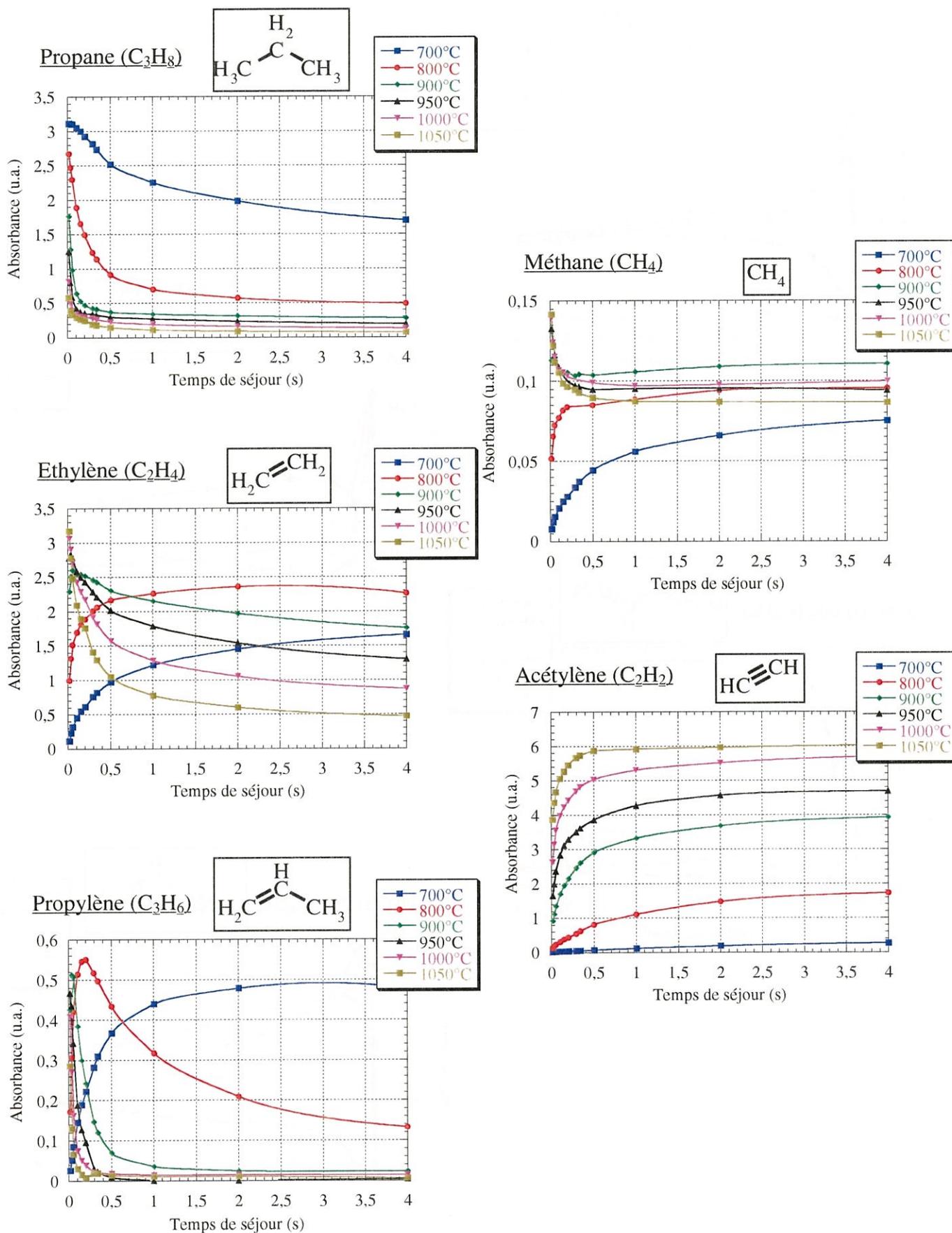


Figure 23 : Variations de l'aire du pic caractéristique retenu pour chaque espèce en fonction du temps de séjour à $P = 2\text{kPa}$ et entre $T = 700$ et 1050°C

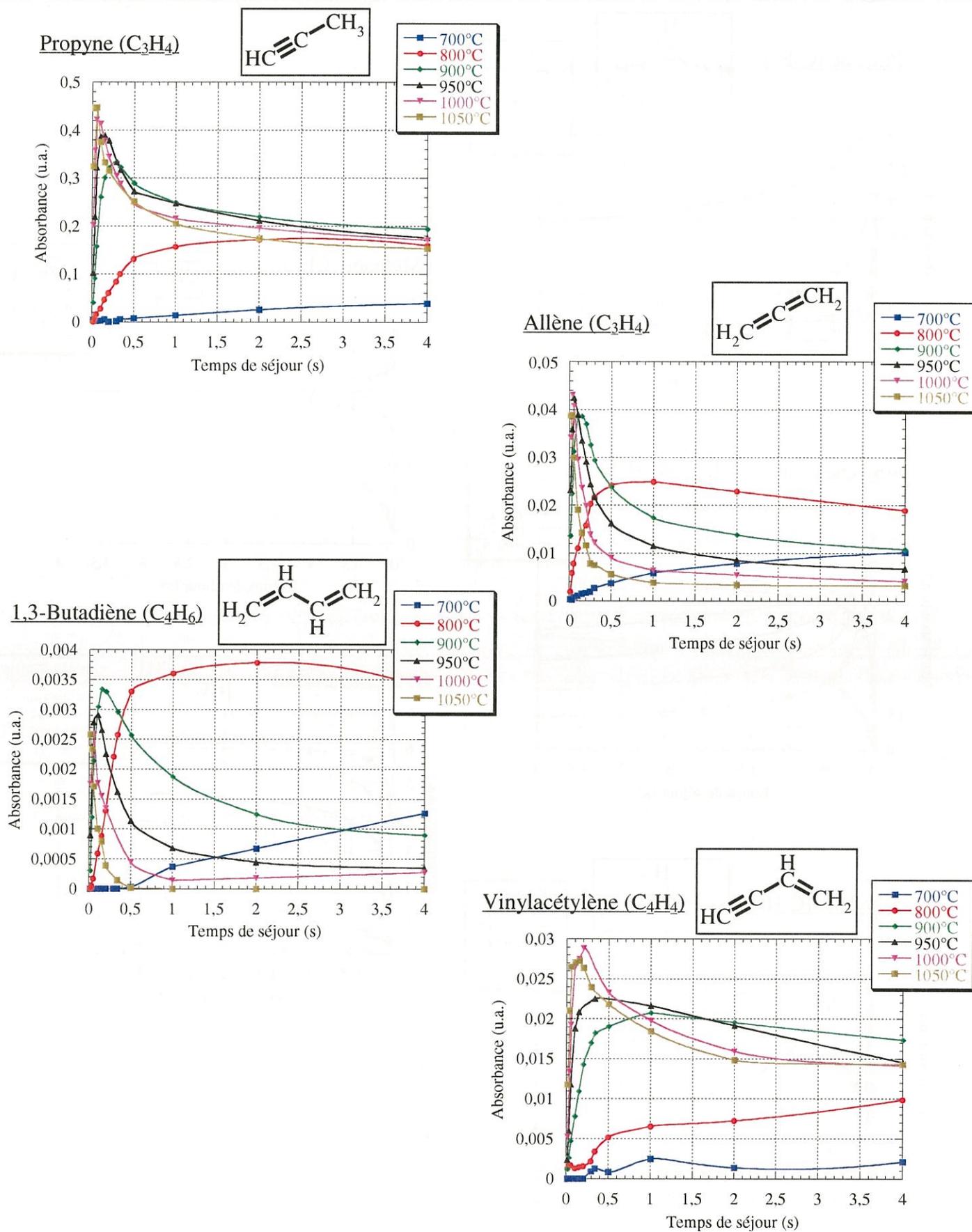


Figure 24 : Variations de l'aire du pic caractéristique retenu pour chaque espèce en fonction du temps de séjour à $P = 2\text{kPa}$ et entre $T = 700$ et 1050°C

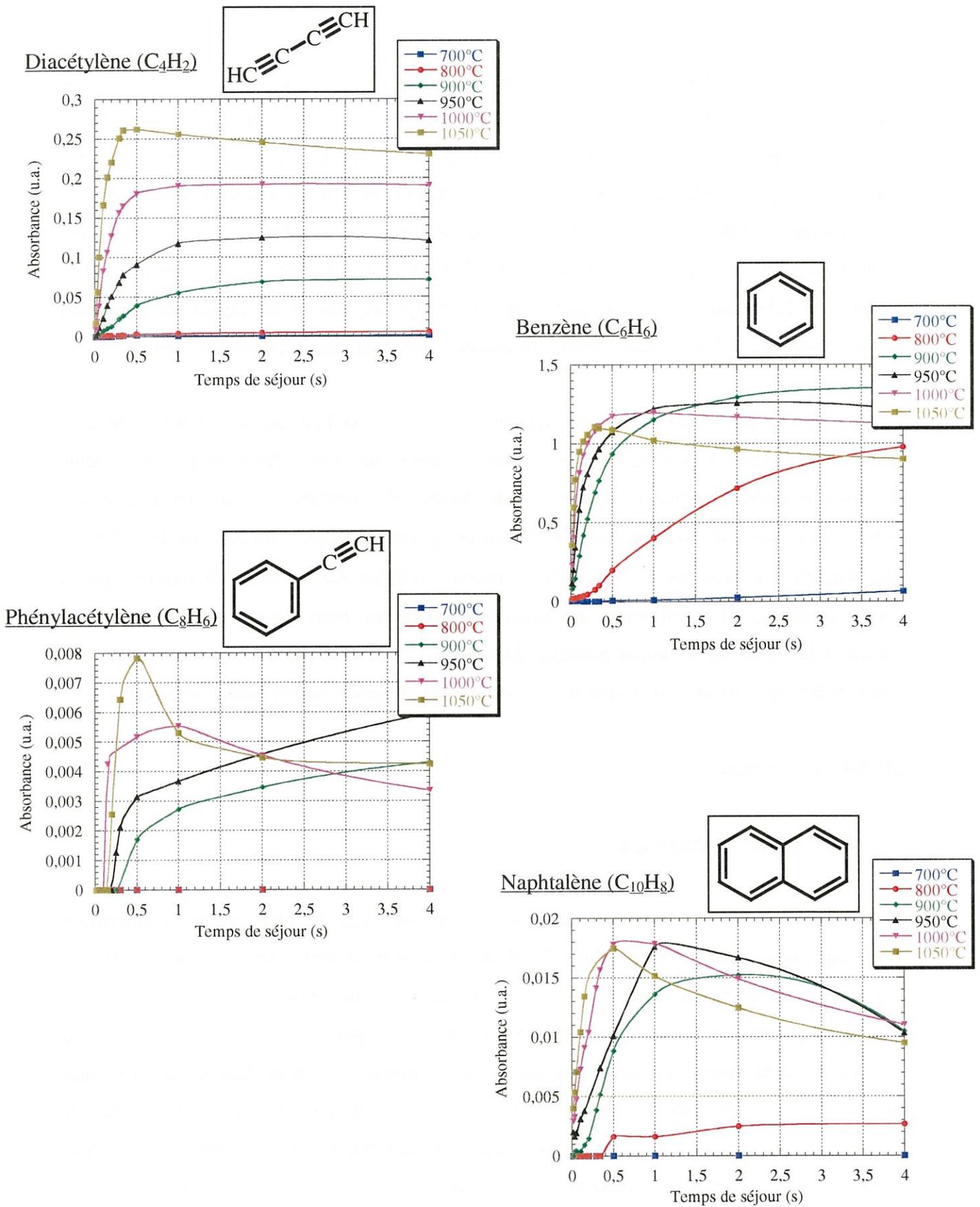


Figure 25 : Variations de l'aire du pic caractéristique retenu pour chaque espèce en fonction du temps de séjour à $P = 2\text{kPa}$ et entre $T = 700$ et 1050°C

Comme indiqué précédemment, les intensités de pics dépendent du coefficient d'extinction molaire de l'espèce pour le nombre d'onde correspondant et de la concentration de l'espèce. Il semble tout de même intéressant de comparer les réponses infra-rouge des différentes espèces détectées. Les niveaux d'absorbance les plus élevés sont atteints par les pics associés à l'acétylène, à l'éthylène et au benzène. De nombreux travaux citent ces molécules parmi les espèces majoritaires [64, 65, 85-91, 112]. A l'inverse, les pics associés à l'allène, au 1,3-butadiène, au vinylacétylène, au phénylacétylène et au naphthalène possèdent ici des absorbances faibles (2 à 3 ordres de grandeur inférieurs aux espèces précédentes).

En ce qui concerne le phénylacétylène et le naphthalène, les faibles niveaux d'absorbance peuvent s'expliquer bien sûr par des concentrations faibles ou des coefficients d'extinction molaire faibles, mais aussi par des bandes d'absorption en interférences avec des bandes associées à d'autres espèces (la plupart des polyaromatiques ont leur bande γ C-H, la plus intense, masquée par les bandes de vibration – rotation $\delta \equiv \text{C-H}$ de l'acétylène) ou par la faible sensibilité du spectromètre aux espèces aromatiques, leurs bandes caractéristiques se situant à la limite de la bande passante du détecteur. Les concentrations de ces molécules peuvent être également limitées par leur condensation physique sur les parois du réacteur.

III 2 4 – Discussion

III 2 4 a – Activation thermique

Les figures 23, 24 et 25 illustrent en premier lieu le **phénomène d'activation thermique des réactions homogènes**. Ce phénomène peut s'observer sur les courbes relatives à n'importe quelle espèce détectée. A $T = 700^\circ\text{C}$, la vitesse de consommation du propane est très lente, puisque sa concentration est seulement divisée par 2 à $t_s = 4$ s. Par contre, dès $T = 800^\circ\text{C}$, cette vitesse augmente très sensiblement. Entre $T = 900$ et 1050°C , la conversion quasi complète du propane est atteinte dès $t_s = 0,5$ s. En ce qui concerne les espèces issues de la pyrolyse du propane, leur vitesse de formation augmente avec la température et leur concentration décroît dans un deuxième temps d'autant plus tôt que la température est élevée. De ce fait, entre $T = 900$ et 1050°C , la plupart des courbes d'évolution de concentration a un maximum qui se décale vers les faibles temps de séjour. Cette remarque ne s'applique pas à l'acétylène et au diacétylène qui ne présentent pas de baisse de concentration. Cependant, il

apparaît que ces espèces stables atteignent des niveaux de concentration d'autant plus élevés que la température est haute.

L'augmentation de la température entraîne une **forte tendance à la déshydrogénation**. Ce phénomène est à relier directement à l'activation des réactions homogènes puisque celles-ci s'inscrivent dans une longue chaîne réactionnelle conduisant à des molécules de plus en plus déshydrogénées. En effet, à $T = 700$ et 800°C , le diacétylène et les aromatiques (à l'exception du benzène) sont absents de la phase gazeuse. A l'inverse, à $T = 1000$ et 1050°C , le propane, l'éthylène, le propylène, l'allène et le 1,3 butadiène sont rapidement consommés, alors que l'acétylène, le diacétylène et les aromatiques apparaissent tôt dans la phase gazeuse et atteignent un niveau de concentration maximal.

En résumé, plus la température de pyrolyse est élevée, plus forte est la **maturation de la phase gazeuse** (i.e. avancement des réactions homogènes) pour un temps de séjour donné.

III 2 4 b – Du précurseur jusqu'aux premières molécules cycliques

Ce paragraphe discute des évolutions de concentration en fonction du temps de séjour à $T = 1000^\circ\text{C}$. Les courbes des figures 26, 27 et 28 sont présentées avec une échelle logarithmique en abscisse afin de mettre en évidence l'évolution de la phase gazeuse lors de la transition $LL \rightarrow LR$. Les résultats obtenus à $T = 900, 950$ et 1050°C sont en accord avec la discussion qui suit, au décalage de temps de séjour près induit par l'activation thermique. Les résultats à $T = 700$ et 800°C présentent un comportement spécifique lié à la faible conversion du propane (même pour $t_s = 4$ s).

Le méthane, l'éthylène et le propylène apparaissent conformément à la littérature comme des **espèces de "première génération"**, formées très rapidement lors de la décomposition du propane (fig. 26). Ces molécules atteignent leur concentration maximale avant $t_s = 0,015$ s. Leur formation est liée aux réactions de décomposition du propane qui mènent dans un premier temps à la formation des radicaux méthyl, éthyl et propyl (réactions 1, 2, 3 et 5) par rupture d'une liaison C-C ou par déshydrogénation. Le méthane, l'éthylène et le propylène sont ensuite formés directement à partir de ces radicaux (réactions 4, 5, 6 et 10). Dès $t_s = 0,015$ s, la concentration de l'éthylène et du propylène décroît, ce qui témoigne d'une

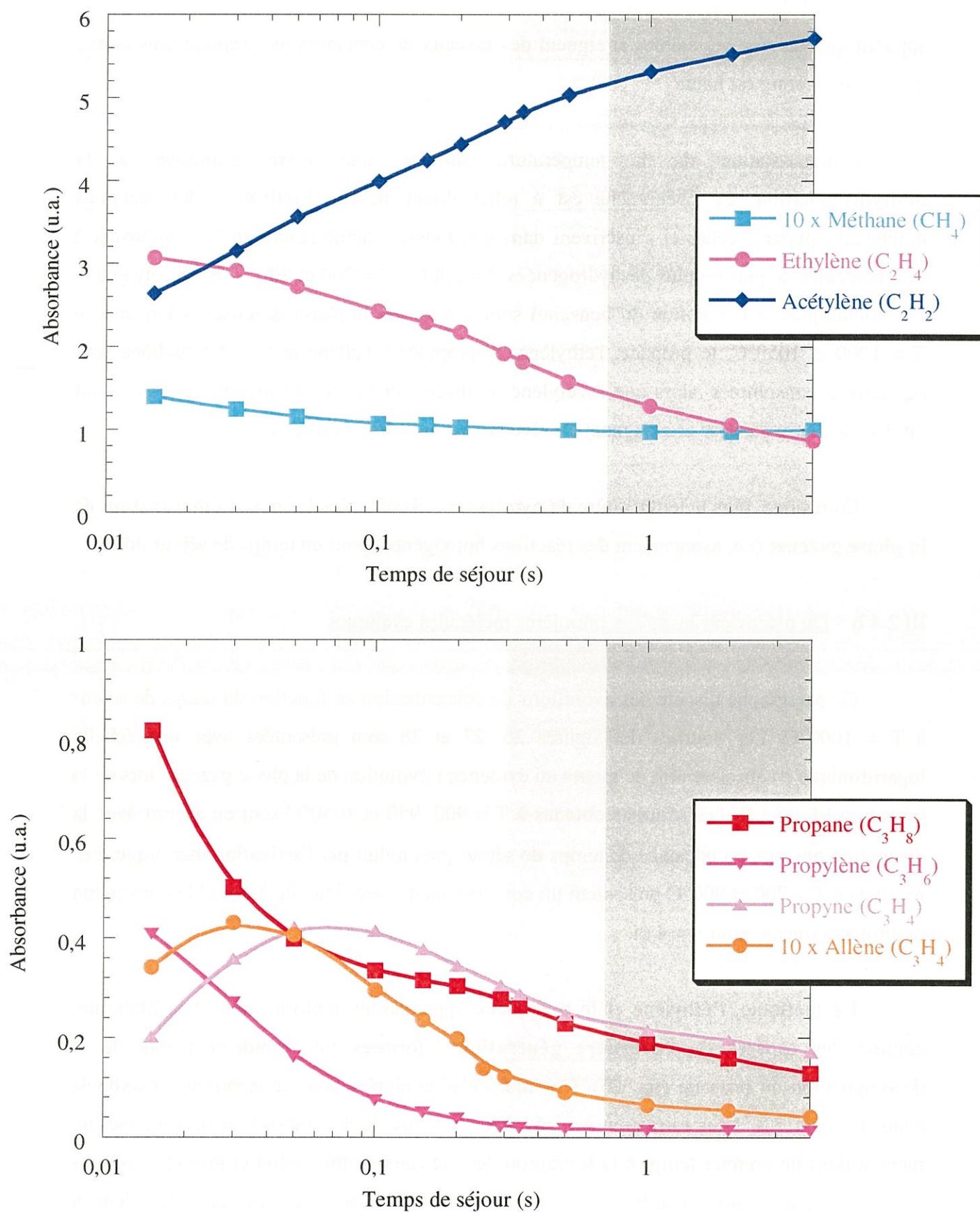


Figure 26 : Variations de l'aire du pic caractéristique retenu pour les espèces en C1 et C2 (a) et pour les espèces en C3 (b), en fonction du temps de séjour à $P = 2 \text{ kPa}$ et $T = 1000^\circ\text{C}$

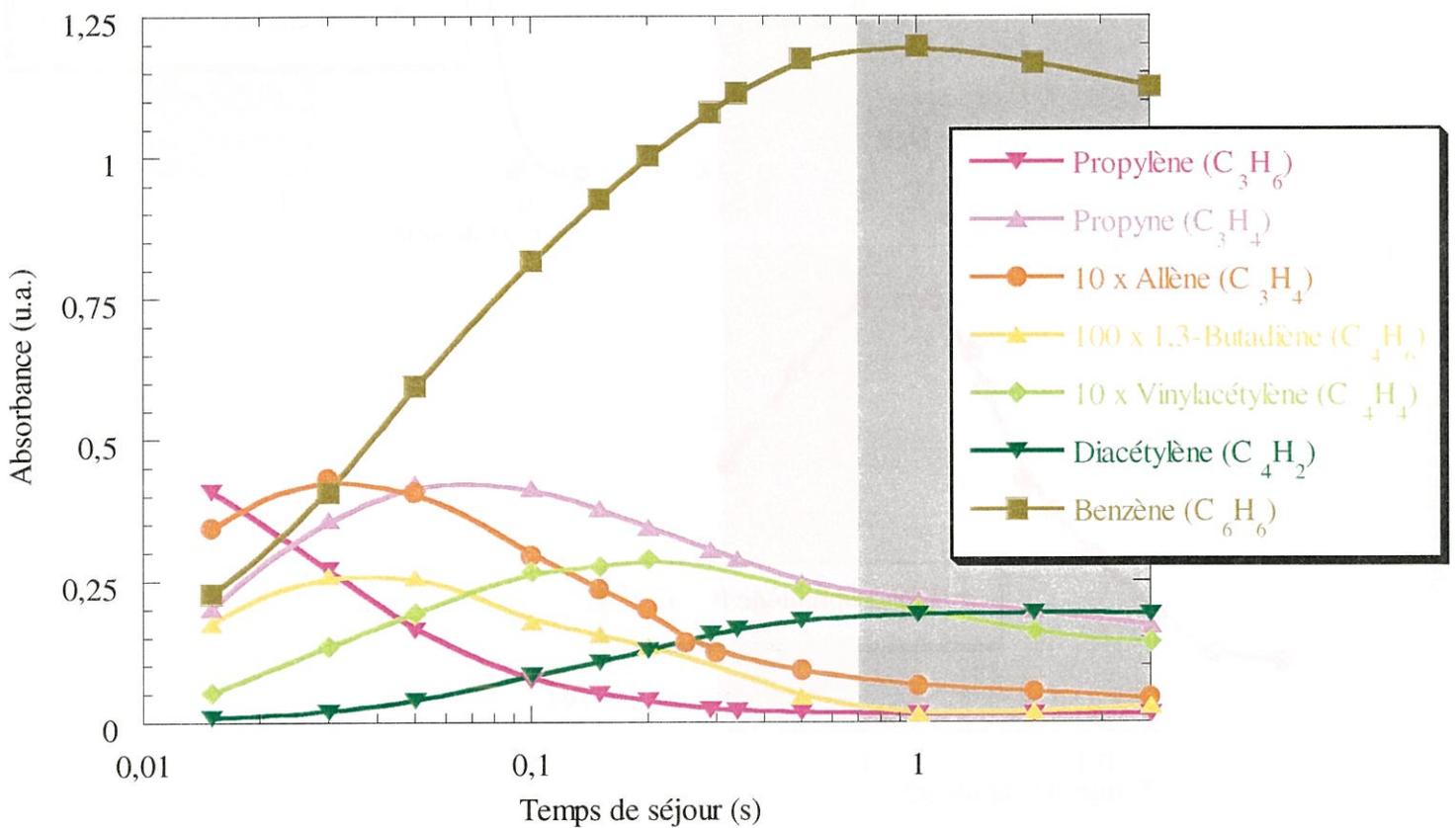
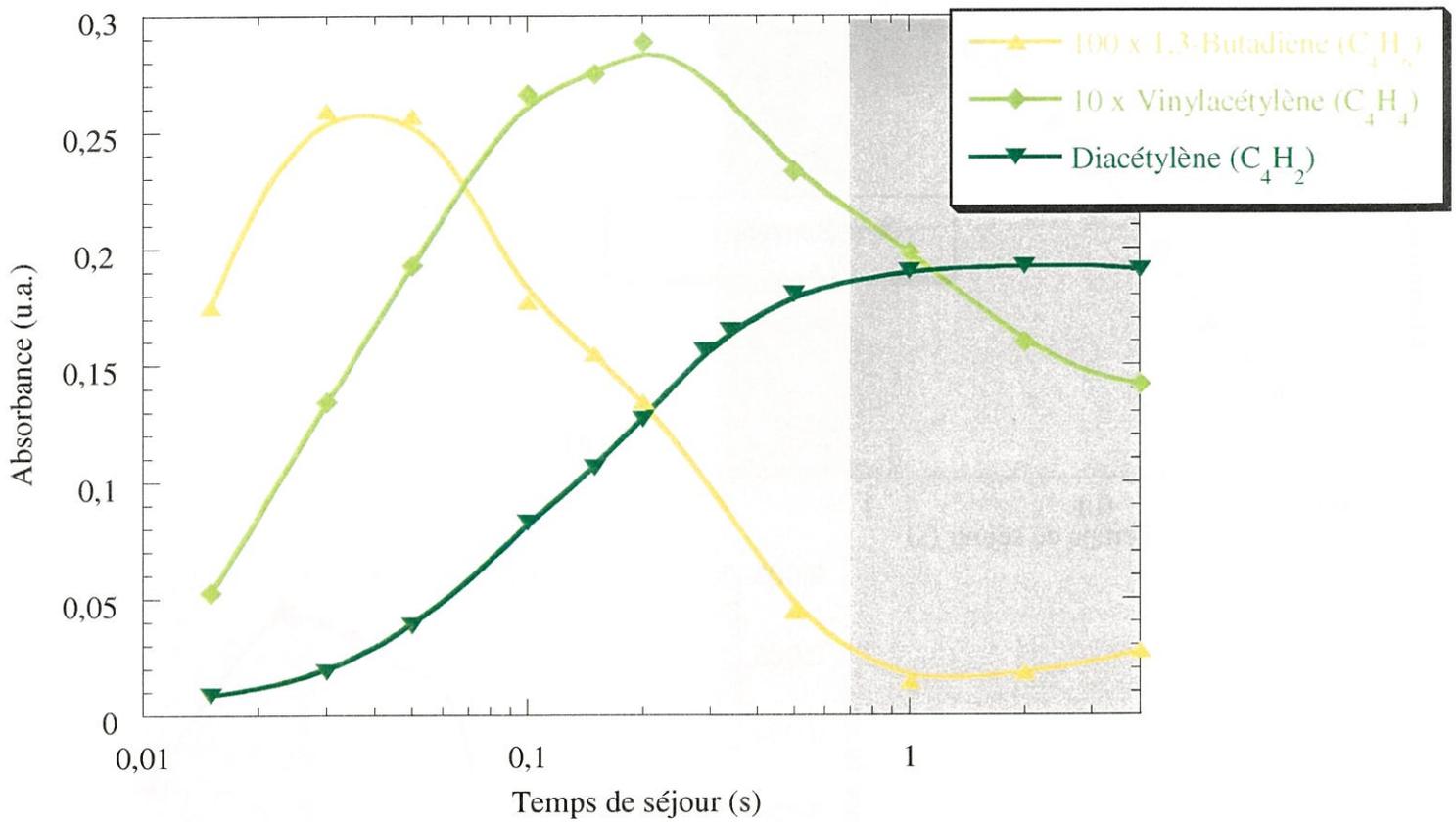


Figure 27 : Variations de l'aire du pic caractéristique retenu pour les espèces en C4 (a) et pour différentes espèces en C3 et C4 ainsi que le benzène (b), en fonction du temps de séjour à $P = 2 \text{ kPa}$ et $T = 1000^\circ\text{C}$

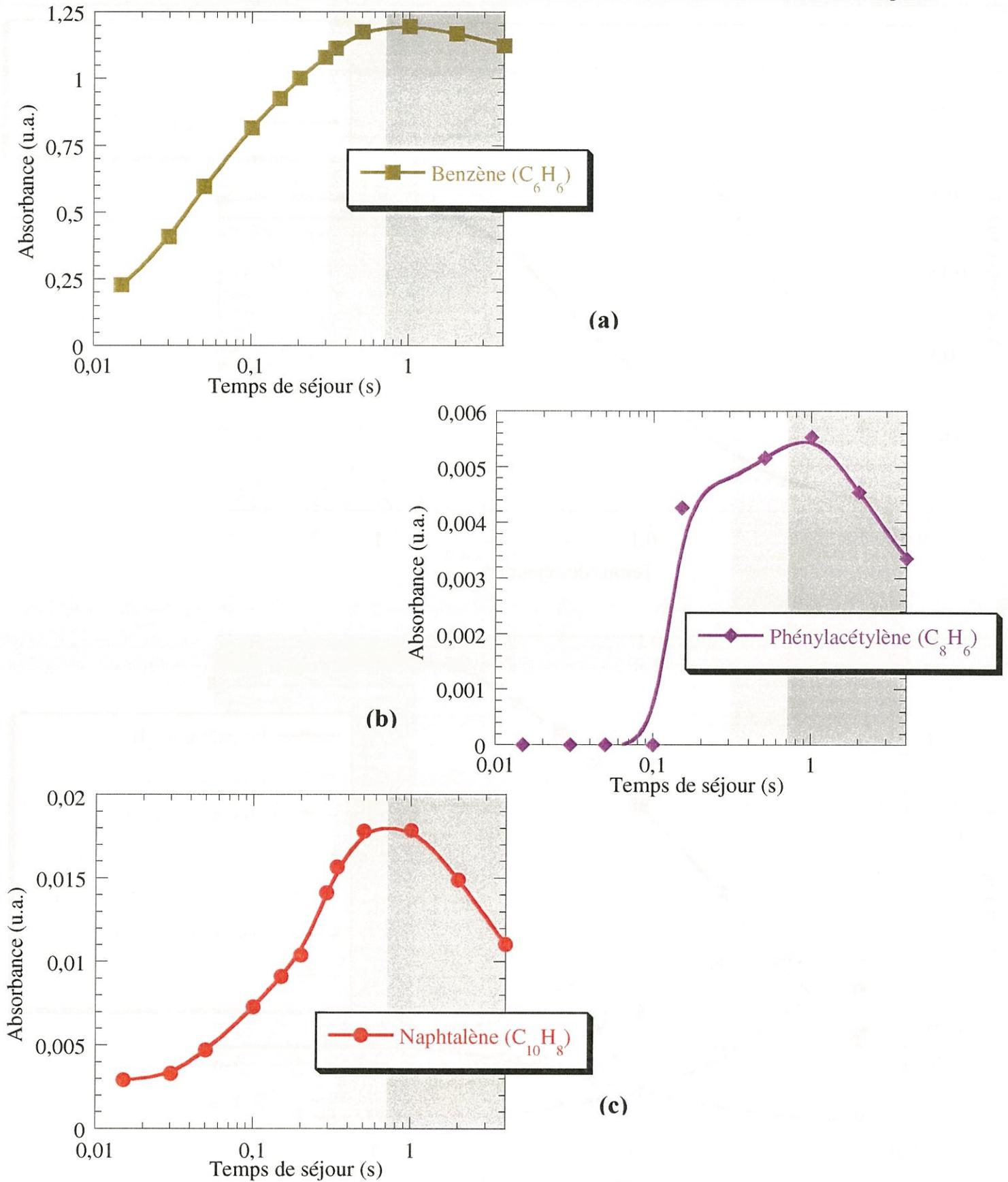


Figure 28 : Variations de l'aire du pic caractéristique retenu pour le benzène (a), le phénylacétylène (b) et le naphtalène (c), en fonction du temps de séjour à $P = 2$ kPa et $T = 1000^\circ\text{C}$

consommation homogène et confirme leur rôle d'intermédiaires réactionnels dans la formation des espèces de "deuxième génération" : acétylène, allyl, allène, butadiène...

Le méthane et l'acétylène apparaissent comme des **molécules stables**. Ces deux espèces formées très tôt dans la phase gazeuse ne présentent pas de baisse de concentration, ce qui laisse supposer une participation modérée aux processus homogènes dans la formation du pyrocarbone.

L'éthane n'a pas été détecté par l'analyse infra-rouge. Sa concentration doit être très faible et son rôle négligeable dans les processus homogènes.

La figure 26b qui présente l'évolution des aires des pics associés aux **molécules en C₃**, permet d'apprécier la séquence des réactions de **déshydrogénation du précurseur**. Ce processus de déshydrogénation semble être la voie principale de formation des espèces en C₃ : **le propylène** (réactions 1, 2 et 4), **l'allène** (réactions 15 et 16), puis **le propyne** (réaction 17). Bien que les radicaux ne soient pas détectés par l'analyse (en raison de leur faible durée de vie), un radical est supposé intervenir comme intermédiaire entre chaque molécule dans la chaîne réactionnelle : $C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 \rightarrow C_3H_5 \rightarrow aC_3H_4 / pC_3H_4 \rightarrow C_3H_3$. Le radical propargyl est le dernier maillon de la chaîne.

Comme pour les molécules en C₃, la séquence d'apparition des **molécules en C₄** en fonction du temps de séjour va de la plus hydrogénée, le **1,3-butadiène**, à la moins hydrogénée, le **diacétylène** (fig. 27a). La formation des espèces en C₄ pourrait donc se résumer aussi en une séquence de déshydrogénation ($C_4H_6 \rightarrow C_4H_5 \rightarrow C_4H_4 \rightarrow C_4H_3 \rightarrow C_4H_2$), le 1,3-butadiène, premier terme de cette séquence, étant formé quant à lui par addition d'espèces en C₂ (réactions 19, 20 et 21) ou d'espèces en C₁ et C₃. Cependant, la littérature propose également pour le **vinylacétylène** des voies de formation par addition d'espèces en C₂ (réactions 14 et 25). La probable concentration plus élevée du diacétylène vis à vis du vinylacétylène (intensité 10 fois plus élevée pour un même mode de vibration) pourrait s'expliquer par une consommation très faible du diacétylène en raison de sa stabilité. Notons également que **les espèces en C₄ apparaissent plus tardivement dans la phase gazeuse que les espèces en C₃**. De plus, leurs réponses infra-rouge sont globalement plus faibles que celles des molécules en C₃ (l'intensité du signal infra-rouge du vinylacétylène est 10 fois plus faible

que celle du propylène et du propyne et elle est 100 fois plus faible dans le cas du 1,3-butadiène), ce qui pourrait refléter une concentration des espèces en C₄ inférieure à celle des espèces en C₃.

La figure 27b permet de comparer les variations des aires de pic associé aux molécules en C₃ (mis à part le propane) et en C₄ avec celles de l'aire du pic associé au **benzène**. Le benzène atteint sa concentration maximale pour un temps de séjour élevé (environ $t_s = 1$ s). Il est donc le produit d'une importante chaîne réactionnelle. Sa vitesse de formation est maximale, approximativement, après que le propylène ait atteint sa concentration maximale et lorsque l'allène et le 1,3-butadiène atteignent la leur. Dans la mesure où l'intensité du pic associé au 1,3-butadiène est extrêmement faible, il se pourrait que le benzène soit essentiellement produit par **combinaison d'espèces en C₃** (réactions 38 à 41) et notamment par recombinaison de radicaux propargyl, comme le prévoit la littérature. Les espèces en C₄ participent sans doute aussi à sa formation (réactions 32, 33, 37, 42 et 43), mais semble-t-il plus tardivement. Cette idée est confortée par le fait qu'à temps de séjour élevé, alors que les concentrations des espèces en C₃ chutent fortement, la concentration du benzène reste à son maximum.

Le phénylacétylène et le naphthalène possèdent des évolutions de concentration assez proches (fig. 28), atteignant, comme le benzène, leur concentration maximale tardivement dans la chaîne réactionnelle (après $t_s = 0,8$ s environ). Leurs vitesses de formation deviennent significatives après une importante maturation de la phase gazeuse. La formation de ces deux espèces est donc conditionnée par la présence d'un ou plusieurs intermédiaires qui apparaissent tardivement dans les processus homogènes, ce qui confirme les voies de formation relevées dans la littérature. En effet, le phénylacétylène serait formé à partir du benzène par le mécanisme HACA (réaction 48) ou par addition de deux espèces en C₄ (réaction 35). Il en est de même pour le naphthalène qui serait formé soit à partir d'une espèce comportant un noyau benzénique (par le mécanisme HACA par exemple), soit à partir de la combinaison d'espèces cycliques en C₅ (réactions 44 et 45). Cependant, dans cette étude, aucune espèce cyclique en C₅ n'a été mise en évidence (en accord avec les analyses menées par Féron en spectrométrie de masse en ligne [101]).

Les figures 26, 27 et 28 confirment l'effet important du temps de séjour sur l'avancement des réactions homogènes, effet semblable à celui de la température dont

l'influence semble cependant moindre entre $T = 900$ et 1050°C . L'augmentation du temps de séjour accroît la maturation de la phase gazeuse et accroît de ce fait la déshydrogénation (augmentation de la concentration en molécules insaturées et en molécules aromatiques au détriment de la concentration des molécules les plus hydrogénées). Les résultats sont en accord avec la littérature et permettent de proposer une synthèse des processus réactionnels issus de la décomposition du propane dans les conditions de dépôt du pyrocarbone. Cette synthèse est présentée sur deux figures : la première relative aux étapes mettant en jeu les seules molécules aliphatiques (fig. 29) et la deuxième relative à la formation des premières molécules cycliques (fig. 30). La figure 29 met en parallèle la voie en C_3 et la voie en C_4 qui apparaissent comme les deux voies réactionnelles principales reliant le précurseur aux espèces cycliques. Cependant, la figure 29 met en évidence la possibilité qu'il y ait des ponts réactionnels entre ces deux voies. Les molécules stables que sont le méthane, l'acétylène et le diacétylène apparaissent comme des terminaisons de chaînes, avec des contributions faibles à la maturation de la phase gazeuse. Même si l'analyse ne permet pas la détection des radicaux, leur rôle apparaît essentiel dans les processus homogènes, notamment dans la formation des molécules cycliques. La figure 30 présente diverses voies de formation des premières molécules cycliques en s'appuyant principalement sur les résultats de la littérature.

III 2 4 c – Corrélation avec la microtexture

Dans les conditions de dépôt du **pyrocarbone LL** ($t_s < 0,3$ s pour $T = 1000^{\circ}\text{C}$), la plupart des espèces aliphatiques atteignent leur concentration maximale. Les concentrations maximales du méthane, de l'éthylène et du propylène sont atteintes pour des temps de séjour inférieurs à $t_s = 0,015$ s. Les autres espèces aliphatiques, à l'exception de l'acétylène et du diacétylène, présentent des variations de concentration en fonction de t_s avec un maximum compris entre $t_s = 0,015$ et $0,3$ s. En ce qui concerne les aromatiques détectés, le phénylacétylène et le naphthalène sont quasiment inexistants. La concentration en benzène, non négligeable dès les faibles temps de séjour, est croissante mais n'atteint pas son maximum pour $t_s < 0,3$ s. Il apparaît que les espèces présentes en phase gazeuse dans les conditions de dépôt LL sont principalement des **espèces aliphatiques**.

Dans les conditions de dépôt du **pyrocarbone LR** ($t_s > 0,7$ s pour $T = 1000^{\circ}\text{C}$), la quasi-totalité des espèces aliphatiques a déjà été fortement consommée à l'exception du méthane, de l'acétylène et du diacétylène qui ne semblent pas consommés dans la gamme de

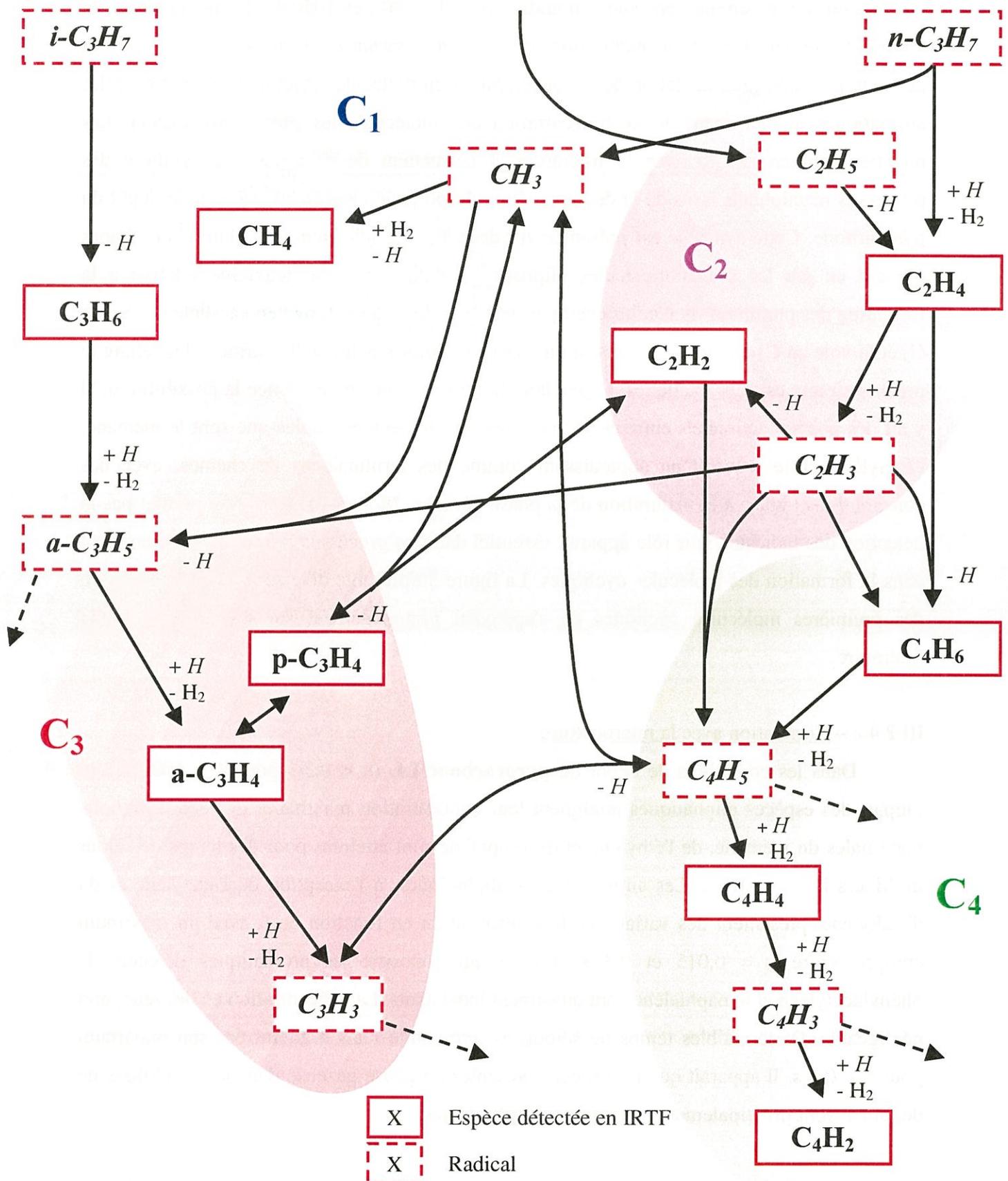


Figure 29 : Proposition de voies de décomposition du propane dans les conditions de DCPV

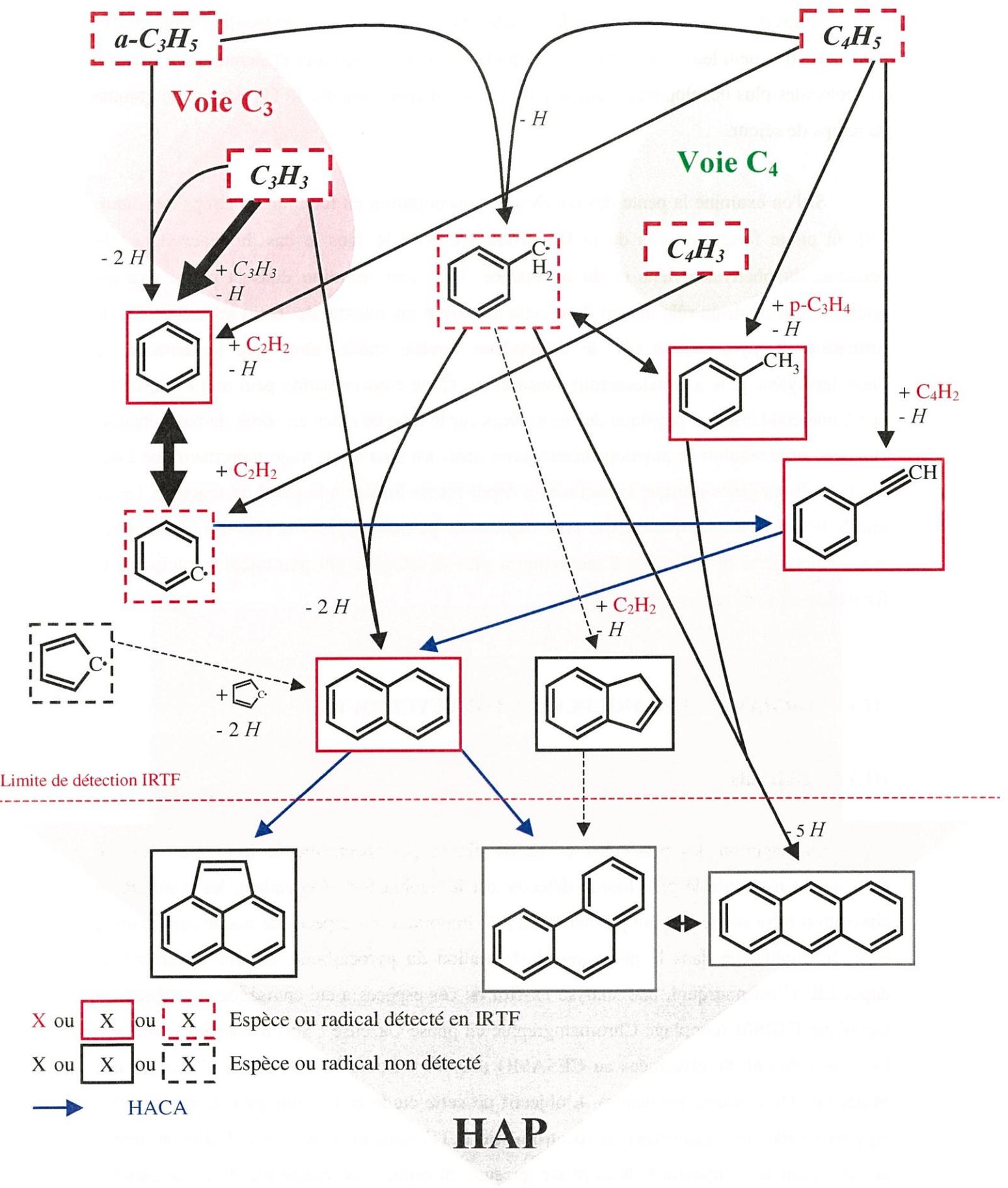


Figure 30 : Proposition de voies de formation des premières molécules cycliques

temps de séjour étudiée. Dans les conditions de dépôt LR, les **molécules aromatiques** détectées atteignent leur concentration maximale. Ceci laisse supposer également la formation de molécules plus développées, mais non détectées en spectrométrie IRTF, dans cette gamme de temps de séjour.

Si l'on examine la pente des courbes de concentration en fonction du temps de séjour, celle-ci chute fortement lors de la **transition LL → LR** dans le cas du diacétylène, du benzène, du phénylacétylène et du naphthalène. Leur concentration dans la phase gazeuse pourrait donc avoir un rôle majeur dans cette transition microtexturale. Dans les conditions de formation du pyrocarbone LR, le diacétylène semble stable, alors que le benzène, le phénylacétylène et le naphthalène sont consommés. Cette consommation peut tout d'abord être liée à une condensation physique de ces espèces sur le tube de silice en sortie de zone chaude, elle peut aussi résulter de réactions hétérogènes, mais est sans doute majoritairement due à des réactions homogènes puisque la surface de dépôt est ici limitée à la paroi du réacteur. De ce fait, le benzène, le phénylacétylène et le naphthalène pourraient jouer le rôle d'intermédiaires réactionnels dans la formation d'aromatiques plus développés qui pourraient participer à la formation du pyrocarbone LR (cf III 3).

III 3 – FORMATION DES MOLECULES POLYCYCLIQUES

III 3 1 – Objectifs

La détection des molécules de masse élevée par spectrométrie IRTF s'est révélée difficile (la molécule la plus lourde détectée est le naphthalène). Cependant, les résultats en absorption infra-rouge laissent pressentir un rôle important des espèces de masse supérieure à celle du naphthalène dans le processus de formation du pyrocarbone, et principalement du dépôt LR. C'est pourquoi, une analyse **ex-situ** de ces espèces a été envisagée en utilisant la technique **CG/SM** (couplage Chromatographie en phase Gazeuse / Spectrométrie de Masse). Les analyses ont été effectuées au CESAMO (Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques, Bordeaux). L'objectif de cette étude était d'une part de recenser les espèces lourdes non identifiées en spectrométrie IRTF, mais aussi d'estimer l'effet du temps de séjour sur la composition de la phase gazeuse en espèces de masse élevée et de corrélérer ainsi cette composition avec la microtexture du dépôt.

III 3 2 – Aspect expérimental

Pour effectuer ces analyses, l'idée était de condenser en zone froide les espèces lourdes issues de la zone réactionnelle. Le réacteur utilisé est décrit dans le paragraphe III 2 2 a. Les prélèvements d'une durée de 3 heures ont été effectués à $T = 100^{\circ}\text{C}$ pour les conditions de dépôt suivantes : $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 0,1$ (C1), $0,5$ (C2) et 4 s (C3). Ces prélèvements ont été réalisés sur des plaquettes rectangulaires de silice ($20 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$), suspendues en bas du réacteur à l'isotherme 100°C . Au préalable, des profils thermiques avaient permis d'évaluer la position de cet isotherme en fonction des conditions de prélèvement.

Pour l'analyse en CG/SM, les condensats ont tout d'abord été dissous dans l'acétone. La solution a ensuite été injectée dans la colonne DB5MF (95 % diméthylpolysiloxane / 5 % diphénylpolysiloxane, de longueur 25 m, de diamètre 0,25 mm, composée d'un film de $0,25 \mu\text{m}$) du chromatographe à la température de 250°C . Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium à 69 kPa. Le chromatographe permet dans un premier temps de séparer les espèces présentes dans le mélange. Pour chaque condition de dépôt, un chromatogramme est enregistré : les pics associés aux différentes espèces condensées y apparaissent en fonction de leur temps de rétention dans la colonne (fig. 31). L'aire des pics est proportionnelle à la quantité de l'espèce correspondante dans le mélange. Après séparation, les produits passent directement dans le spectromètre de masse¹ où une acquisition est effectuée environ toutes les secondes. Ainsi, deux ou trois spectres de masse sont associés à un pic chromatographique (fig. 31). Ces spectres permettent l'identification des molécules associées. Pour faciliter l'identification, les spectres sont comparés à ceux de la banque de données NIST – 60000.

III 3 3 – Résultats

Les masses de condensats prélevés dans le réacteur dépendent fortement du temps de séjour. Sur la plaquette C1, la masse recueillie est environ deux fois plus faible que la masse recueillie sur la plaquette C2, et environ quatre fois plus faible que sur la plaquette C3. Les masses molaires des molécules recensées par CG/SM s'étendent de 166 à 326 g.mol^{-1} . La limitation basse est due à la température de prélèvement : les molécules de

¹ Varian – Saturn à trappe ionique

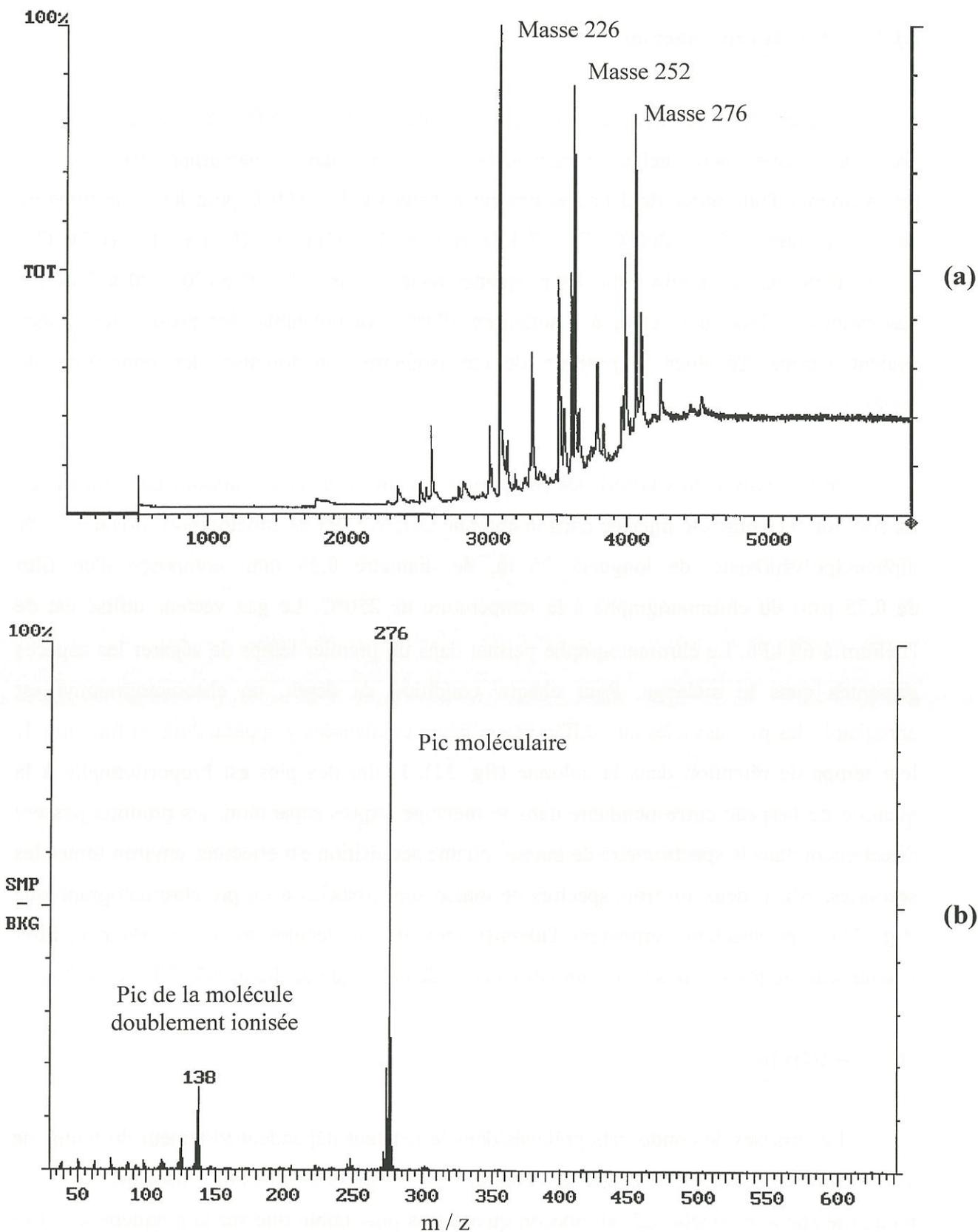
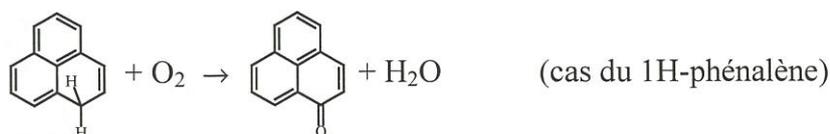


Figure 31 : Chromatogramme obtenu pour les condensats recueillis à $T = 100^{\circ}\text{C}$, pour les conditions de dépôt $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$, $t_s = 0,5 \text{ s}$ (a) et spectre de masse d'un des pics chromatographiques correspondant à un isomère de masse molaire $276 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (b)

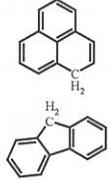
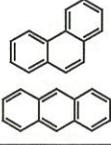
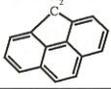
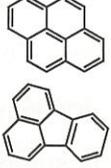
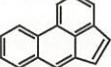
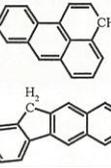
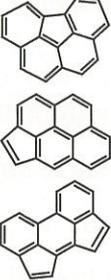
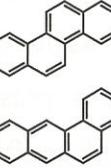
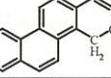
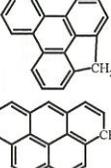
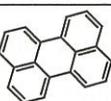
masse molaire inférieure possèdent une température de condensation à $P = 2$ kPa inférieure à 100°C . Par contre, la limitation haute peut être de deux ordres : d'une part, limitation par absence de molécules de masse molaire supérieure dans la phase gazeuse, d'autre part, limitation technique (i.e. température et pression ne permettant pas la vaporisation des espèces les plus lourdes dans la colonne du chromatographe).

La qualité séparatrice de la colonne du chromatographe a permis de séparer les différents isomères pour une masse donnée, par exemple 7 isomères à 252 g.mol^{-1} et 5 isomères à 276 g.mol^{-1} . Cependant, la similitude de leur spectre de masse a le plus souvent empêché leur différenciation. Le tableau 4 liste l'ensemble de ces masses mises en évidence par l'étude et associe à chacune des masses molaires les nom et formule des espèces les plus vraisemblables. Cette attribution repose sur la comparaison des spectres avec ceux de la banque de données, sur les données de la littérature [74, 128, 129] et les connaissances concernant la stabilité thermodynamique des molécules dans les conditions d'étude (cf. III 1 5). Les isomères polyaromatiques ont souvent des formules développées proches, se différenciant uniquement par la position d'un de leurs noyaux benzéniques. Le plus souvent, ils portent le même nom, précédé d'une lettre qui précise la position de ce noyau. Dans le tableau 4, l'abréviation *Fam.* signifie que le nom donné correspond à une famille de plusieurs isomères du même type.

Le chromatogramme correspondant à la plaquette C1 a révélé la présence de deux masses molaires supplémentaires à 180 et 230 g.mol^{-1} . Les spectres de masse associés montre qu'il s'agit de la phénalène et de la benzophénalène. La présence d'oxygène dans le milieu réactionnel est improbable, aucune fuite n'ayant été constatée. Cependant, il est possible d'expliquer leur présence sur le chromatogramme par la transformation ex-situ de deux espèces présentes dans le réacteur. En effet, le 1H-phénalène (166 g.mol^{-1}) et le benzophénalène (216 g.mol^{-1}) sont instables dans l'air et réagissent facilement avec l'oxygène pour former une cétone selon la réaction suivante :



Pour l'exploitation des résultats, les pics à 166 et 180 g.mol^{-1} ont donc été considérés comme correspondant au 1H-phénalène et les pics à 216 et 230 g.mol^{-1} au benzophénalène.

| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | Nombre d'isomères recensés | Espèces les plus vraisemblables pour chaque masse molaire (classées par ordre de vraisemblance) | Formule brute | Formule développée | Fraction atomique d'hydrogène |
|--------------------------------------|----------------------------|---|---------------------------------|---|-------------------------------|
| 166 | 1 | 1H-phénalène ou Fluorène | C ₁₃ H ₁₀ |  | 0,43 |
| 178 | 1 | Phénanthrène ou Anthracène | C ₁₄ H ₁₀ |  | 0,42 |
| 190 | 3 | 4H-cyclopenta[def]phénanthrène | C ₁₅ H ₁₀ |  | 0,4 |
| 202 | 3 | Pyrène Fluoranthène | C ₁₆ H ₁₀ |  | 0,38 |
| | | Acéphénanthrylène | |  | |
| 216 | 1 | Benzophénalène ou <i>Fam.</i> Benzo[b]fluorène | C ₁₇ H ₁₂ |  | 0,41 |
| 226 | 4 | Benzo[ghi]fluoranthène Cyclopenta[cd]pyrène Cyclopent[hi]acéphénanthrylène | C ₁₈ H ₁₀ |  | 0,36 |
| 228 | 1 | Chrysène ou Benzo[a]anthracène | C ₁₈ H ₁₂ |  | 0,4 |
| 230 | 1 | | C ₁₈ H ₁₄ |  | 0,44 |
| 240 | 2 | | C ₁₉ H ₁₂ |  | 0,39 |
| 252 | 7 | Pérylène | C ₂₀ H ₁₂ |  | 0,37 |

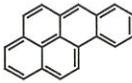
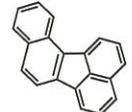
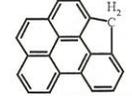
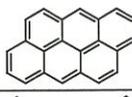
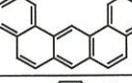
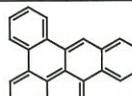
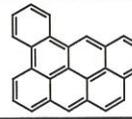
| | | | | | |
|-----|---|---|---------------------------------|---|------|
| | | <i>Fam.</i> Benzopyrène | |  | |
| | | <i>Fam.</i> Benzofluoranthène | |  | |
| 264 | 3 | 11H-benzo[def]cyclopenta[jkl]triphénylène | C ₂₁ H ₁₂ |  | 0,36 |
| | | Benzo[ghi]pérylène | |  | |
| 276 | 5 | Indeno[1,2,3-cd]pyrène | C ₂₂ H ₁₂ |  | 0,35 |
| | | Anthanthrène | |  | |
| 278 | 1 | <i>Fam.</i> Dibenzanthracène | C ₂₂ H ₁₄ |  | 0,39 |
| 288 | 1 | 7H-dicyclopenta[ghi,pqr]pérylène | C ₂₃ H ₁₂ |  | 0,34 |
| | | Coronène | |  | |
| 300 | 3 | Benzo[ghi]cyclopenta[cd]pérylène | C ₂₄ H ₁₂ |  | 0,33 |
| 302 | 2 | <i>Fam.</i> Dibenzpyrène | C ₂₄ H ₁₄ |  | 0,37 |
| 314 | 1 | | C ₂₅ H ₁₄ |  | 0,36 |
| 324 | 1 | Cyclopenta[bc]coronène | C ₂₆ H ₁₂ |  | 0,32 |
| 326 | 2 | | C ₂₆ H ₁₄ |  | 0,35 |

Tableau 4 : Ensemble des masses molaires mises en évidence par CG/SM et espèces les plus vraisemblables correspondant à chacune de ces masses

Les masses molaires détectées sont les mêmes d'une condition à l'autre : les masses 226, 228, 240, 252, 264, 276, 278, 288, 300 et 302 g.mol⁻¹ sont communes aux trois conditions (fig. 32). Cependant, à $t_s = 0,1$ et $0,5$ s, des masses molaires inférieures à 226 g.mol⁻¹ ont été relevées : 166, 178, 190, 202, 210 et 216 g.mol⁻¹. A l'opposé, à $t_s = 4$ s, des masses molaires supérieures à 302 g.mol⁻¹ ont été relevées : 314, 324 et 326 g.mol⁻¹. Si les espèces recueillies pour ces trois temps de séjour sont qualitativement proches, leur distribution diffère singulièrement. La figure 32 présente les distributions des espèces recueillies sur les plaquettes C1, C2 et C3 ($t_s = 0,1$, $0,5$ et 4 s respectivement). Pour chaque condition, les masses molaires majoritaires (ainsi que leur proportion) sont les suivantes :

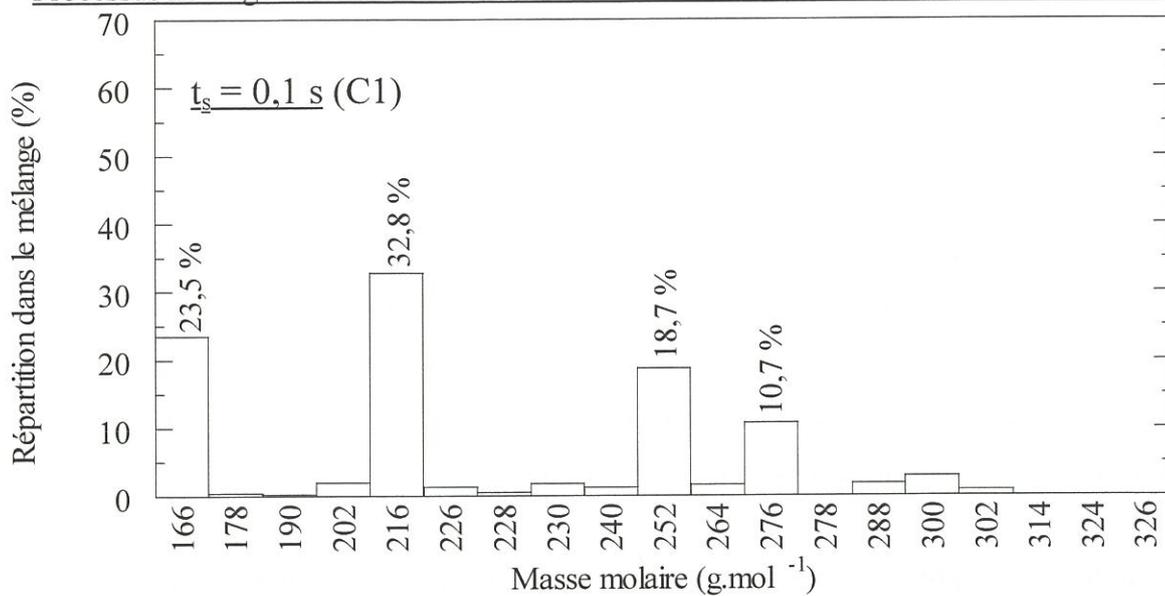
- à $t_s = 0,1$ s : 166 g.mol⁻¹ (23,5 %), 216 g.mol⁻¹ (32,8 %), 252 g.mol⁻¹ (18,7 %) et 276 g.mol⁻¹ (10,7 %).
- à $t_s = 0,5$ s : 226 g.mol⁻¹ (17,5 %), 252 g.mol⁻¹ (31,7 %) et 276 g.mol⁻¹ (25,4 %).
- à $t_s = 4,0$ s : 252 g.mol⁻¹ (13,0 %), 276 g.mol⁻¹ (65,0 %) et 300 g.mol⁻¹ (7,7 %).

Les espèces mises en évidence dans cette étude en CG/SM peuvent se diviser en deux familles. La première est constituée de molécules avec un nombre impair d'atomes de carbone. Les spectres de masse permettent d'affirmer qu'il s'agit de **molécules non aromatiques contenant un atome de carbone sp³** (les spectres ne contiennent que trois pics : le pic moléculaire, le pic de la molécule simplement ionisée et le pic de la molécule doublement ionisée). Ces molécules correspondent aux masses 166, 190, 216, 240, 264, 288 et 314 g.mol⁻¹. La deuxième famille regroupe les **molécules aromatiques** (i.e. entièrement conjuguées). Ces molécules possèdent un nombre pair d'atome de carbone et ne sont pas ramifiées.

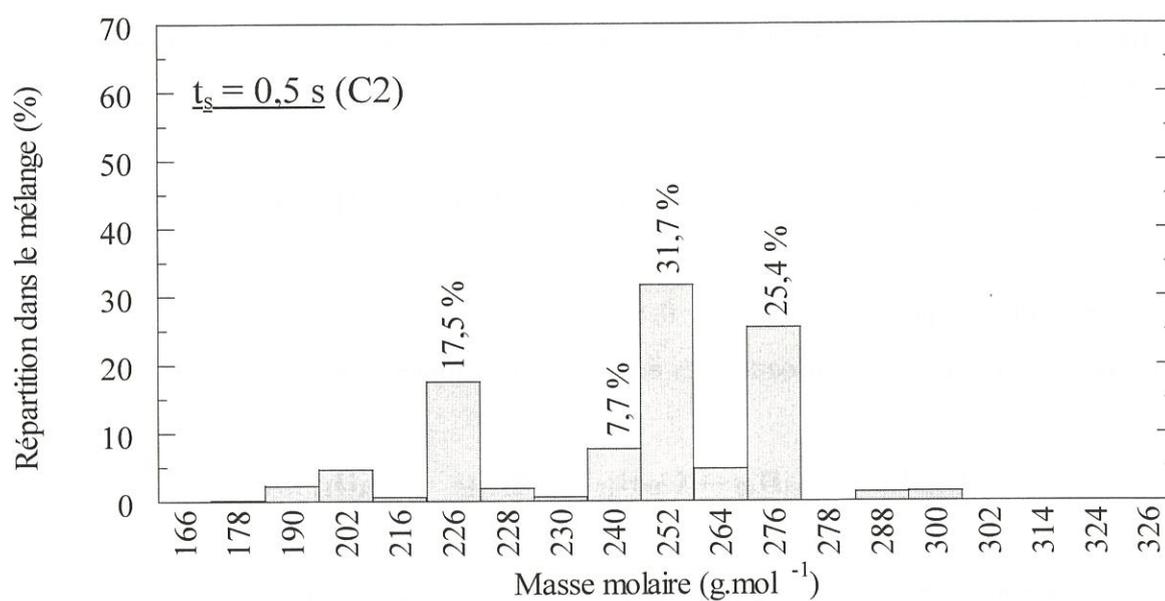
III 3 4 – Discussion

III 3 4 a – Formation des molécules polycycliques

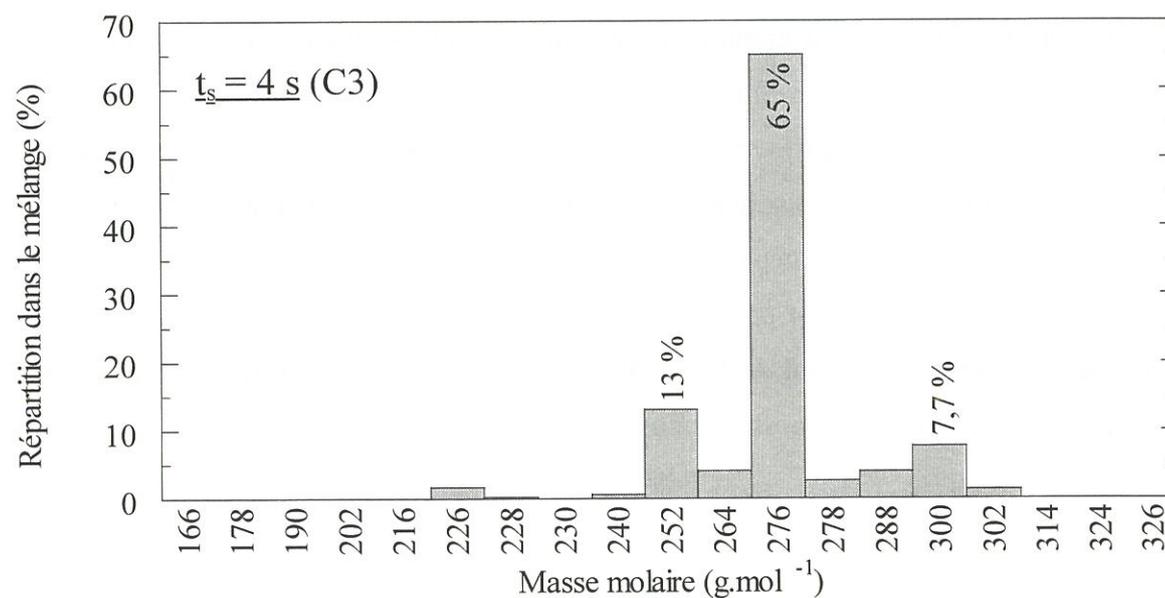
L'étude IRTF a montré l'influence de l'activation thermique sur les réactions homogènes. A $T = 700^\circ\text{C}$, les réactions sont modérées et l'évolution de la phase gazeuse est lente. En sortie de zone chaude, la température chute rapidement en dessous de 700°C (fig. 21), aussi peut-on considérer que la phase gazeuse évolue peu chimiquement dans la zone froide en aval de la zone réactionnelle. Les condensats recueillis sur les plaquettes à



(a)



(b)



(c)

Figure 32 : Distribution en masse molaire dans les mélanges recueillis en zone froide pour différentes phases gazeuses : $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$, $t_s = 0,1$ (a), $0,5$ (b) et 4 s (c)

l'isotherme 100°C permettent donc d'analyser les espèces lourdes ($166 \leq M \leq 326 \text{ g.mol}^{-1}$) présentes dans la phase gazeuse en sortie de zone chaude.

Les résultats montrent que la moyenne des masses molaires des espèces recueillies croît avec l'augmentation du temps de séjour (fig. 33). Les processus de croissance des espèces polycycliques en phase gazeuse peuvent être considérés comme une longue chaîne réactionnelle (faisant intervenir des molécules de masse croissante) dont l'état d'avancement dépend du temps de séjour des gaz dans le milieu réactionnel.

En fait, il semble qu'il existe deux voies principales de formation des espèces polycycliques (fig. 34). La première serait la voie de formation des molécules non aromatiques qui peut se résumer de la façon suivante :



Cette voie apparaît prépondérante à $t_s = 0,1 \text{ s}$, mais s'atténue fortement dès $t_s = 0,5 \text{ s}$. La deuxième voie concerne la croissance des espèces aromatiques (HAP) :



Cette voie est largement privilégiée dans le cas des forts temps de séjour, ce qui est en accord avec la littérature (cf. III 1 5). La maturation de la phase gazeuse mène à des molécules de plus en plus lourdes et de plus en plus stables : HAP compacts avec un nombre d'atomes d'hydrogène minimal (le benzo[ghi]pérylène et le coronène en sont les meilleurs exemples de l'étude). Il est à noter que le mécanisme HACA permet de passer de chacune de ces espèces à la suivante, ce qui ne prouve pas cependant que ce mécanisme soit le plus efficace pour la croissance des HAP. Enfin, il n'est pas à exclure qu'il y ait des ponts réactionnels entre les deux voies précédentes, notamment de la première à la seconde, c'est à dire des espèces les plus hydrogénées aux espèces les moins hydrogénées et les plus stables.

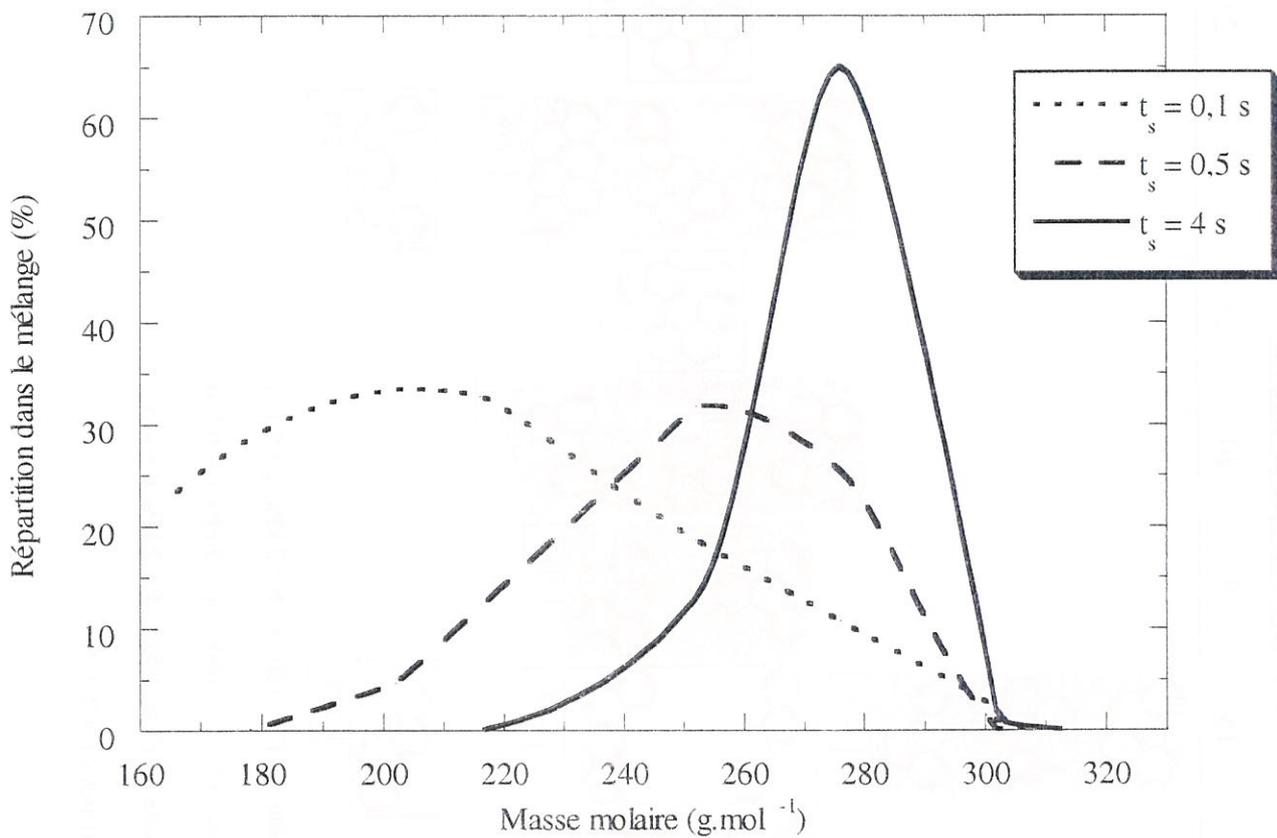


Figure 33 : Enveloppes des distributions en masse molaire dans les mélanges recueillis en zone froide (à $T = 100^{\circ}\text{C}$) pour différentes conditions de dépôt :
 $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2$ kPa, $t_s = 0,1, 0,5$ et 4 s

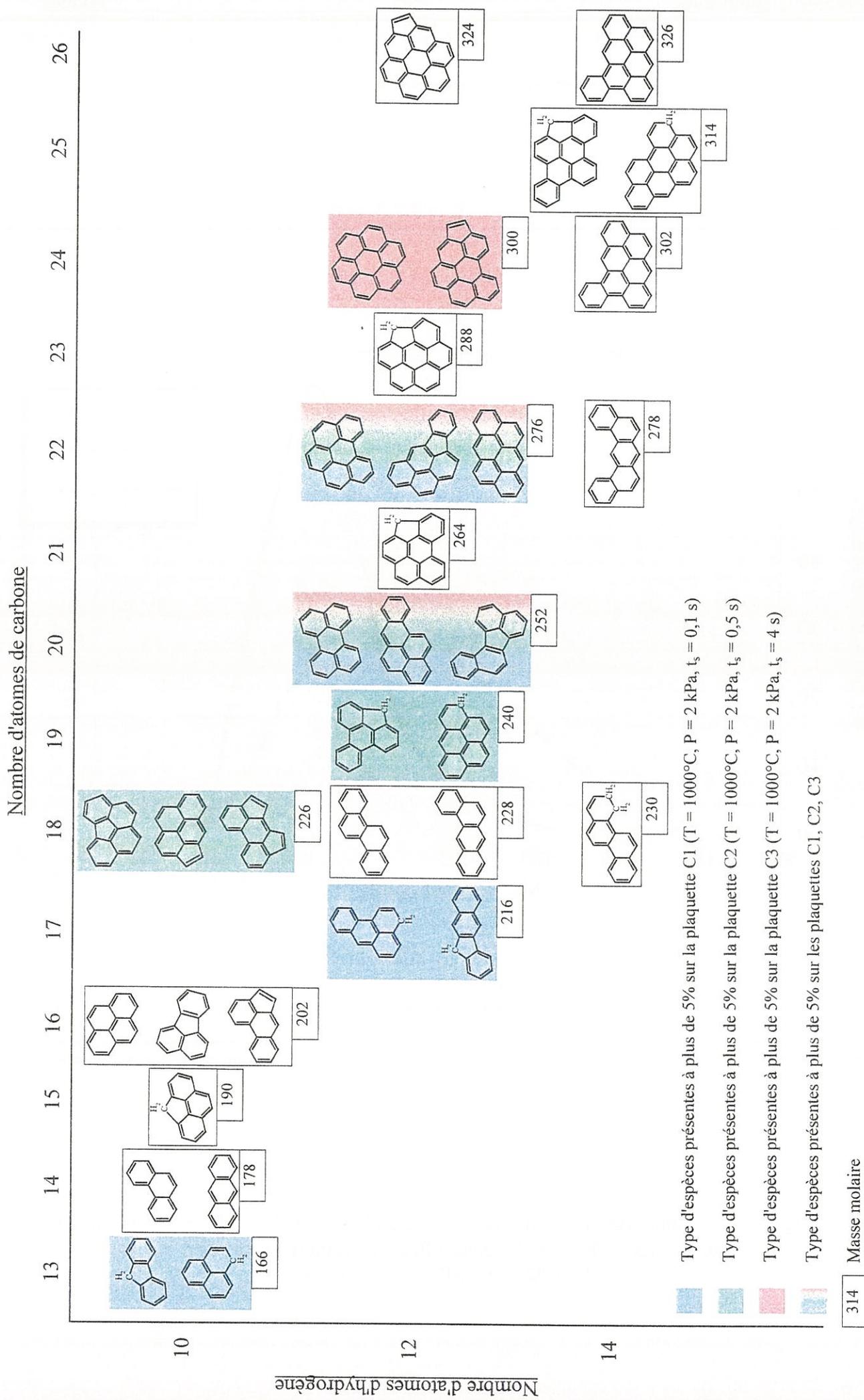


Figure 34 : Les différents types d'espèces détectées en CG / SM classés suivant leur nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, et les types d'espèces présentes à plus de 5% dans les condensats recueillis sur les plaquettes C1, C2, C3

III 3 4 b – Corrélation avec la microtexture

Les masses molaires majoritaires mises en évidence à $t_s = 0,1$ s, c'est à dire dans les conditions de dépôt de **pyrocarbone LL**, sont 166 et 216 g.mol^{-1} qui correspondent à des **espèces non aromatiques**, avec un **nombre impair d'atome de carbone**, comportant un **carbone sp^3** (fig. 32 - 34). Ces molécules sont moins stables que les molécules entièrement conjuguées, leur carbone sp^3 étant un site beaucoup plus réactif que les carbones sp^2 . De plus, la masse totale de produits recueillis est beaucoup plus faible dans les conditions de dépôt du pyrocarbone LL que dans les conditions de dépôt du pyrocarbone LR, et les espèces recensées sont en moyenne plus légères dans les conditions de dépôt LL (3 à 4 cycles pour le dépôt LL et 5 à 7 cycles pour le dépôt LR). Ces résultats complètent ceux obtenus en IRTF qui ont permis de conclure que la phase gazeuse dans les conditions de dépôt LL est principalement composée d'espèces aliphatiques. L'étude en CG/SM permet d'ajouter que les espèces cycliques présentes sont en concentration faible, possèdent 6 cycles au maximum et que la majorité d'entre elles contient un carbone sp^3 .

A $t_s = 4$ s, dans les conditions de **dépôt LR**, le condensat recueilli possède une masse beaucoup plus importante et est presque uniquement composé d'espèces de **masse molaire supérieure ou égale à 252 g.mol^{-1}** (fig. 32 - 34). La grande majorité de ces espèces sont des HAP, c'est à dire **molécules planes entièrement conjuguées et sans carbone sp^3** . L'étude en IRTF a montré que dans ces conditions les concentrations de la majorité des espèces aliphatiques sont faibles. Aussi, peut-on penser en première approximation que les molécules présentes dans les conditions de dépôt LR sont essentiellement l'hydrogène, le méthane, l'acétylène, le diacétylène et des HAP dont la masse peut dépasser 300 g.mol^{-1} .

PROCESSUS HETEROGENES DE NUCLEATION / CROISSANCE

| | |
|--|-----------|
| IV 1 – ASPECT EXPERIMENTAL | 59 |
| IV 1 1 – Conditions de nucléation / croissance | 59 |
| IV 1 2 – Observations en microscopie | 60 |
| IV 1 3 – Surface du HOPG | 61 |
| IV 1 3 a – <u>Défauts de surface</u> | 61 |
| IV 1 3 b – <u>Réactivité</u> | 62 |
| IV 1 3 c – <u>Contamination</u> | 62 |
| | |
| IV 2 – RESULTATS | 62 |
| IV 2 1 – Nucléation du dépôt de type pyrocarbone LL | 62 |
| IV 2 2 – Nucléation du dépôt de type pyrocarbone LR | 63 |
| IV 2 3 – Processus de nucléation / croissance du pyrocarbone LL | 63 |
| IV 2 3 a – <u>Organisation des dépôts</u> | 63 |
| IV 2 3 b – <u>Relation avec les défauts du substrat</u> | 63 |
| IV 2 3 c – <u>Cinétique de nucléation du dépôt</u> | 64 |
| IV 2 4 – Transition LL → LR | 65 |
| IV 2 5 – Influence de l'état de surface du HOPG | 66 |
| | |
| IV 3 – DISCUSSION | 66 |

IV – PROCESSUS HETEROGENES DE NUCLEATION / CROISSANCE

Les processus hétérogènes constituent l'étape la moins étudiée et la moins connue de la formation du pyrocarbone, c'est pourquoi leur étude était l'un des principaux objectifs de ce travail. Elle a été abordée par le biais de l'étude de la nucléation du pyrocarbone. Bien que ne traitant pas directement des processus hétérogènes mais de leurs effets directs sur la surface de dépôt, cette étude a permis de rassembler des informations sur ces processus. Elle a consisté à examiner les premiers instants de dépôt du pyrocarbone sur un substrat modèle de graphite par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par microscopie à effet tunnel (souvent nommé STM : Scanning Tunneling Microscopy).

IV 1 – ASPECT EXPERIMENTAL

IV 1 1 – Conditions de nucléation / croissance

Les substrats sur lesquels ont été menés les expériences de nucléation / croissance sont des plaquettes de graphite PGCCCL (PolyGraphite Comprimé Carbone Lorraine), plus couramment appelé HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Ce matériau artificiel possède une structure proche du graphite monocristallin. Il a été choisi de façon à pouvoir contrôler la concentration des sites actifs sur la surface de dépôt. Par ailleurs, sa surface plane et conductrice permet une excellente observation en MEB et en STM. Ces plaquettes sont rectangulaires ($L = 1$ cm et $l = 0,5$ cm) et possèdent une épaisseur maximale de 1 mm. Avant leur mise en place dans le réacteur, leur surface a été rafraîchie par clivage (i.e. arrachage de quelques plans graphitiques) à l'aide d'un scotch. Certains substrats ont été traités préalablement par plasma afin de dégrader intentionnellement la surface et d'accroître ainsi la concentration des sites de surface réactifs. Ces traitements de surface ont été réalisés au CRPP (Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux) dans un plasma d'argon de 50 W à 0,5 kPa et pendant 10 mn. La surface de ces substrats n'a pas été rafraîchie.

Pour le dépôt de pyrocarbone, les substrats ont été placés dans une nacelle de molybdène suspendue dans la partie basse de la zone chaude par un fil de tungstène, dans le réacteur décrit au paragraphe III 2 2. Les conditions de dépôt ont été les suivantes :

- **précurseur : propane pur.**
- **pression : $P = 2$ kPa.**
- **température : $T = 950^{\circ}\text{C}$.**
- **temps de séjour t_s , compris entre 0,05 et 4 s.**
- **durées de dépôt d comprises entre 1 mn 30 s et 23 mn.**

Les transitions microtexturales définies au chapitre II pour les dépôts obtenus à $T = 1000^{\circ}\text{C}$ ne s'appliquent pas à ce chapitre puisque la présente étude a été menée à $T = 950^{\circ}\text{C}$. Cependant, les connaissances accumulées tout au long de ces travaux, associées aux résultats obtenus par Féron [100], permettent de définir assez précisément les domaines d'existence des microtextures qui nous intéressent ici :

- de $t_s = 0,01$ à $0,8$ s : pyrocarbone laminaire lisse
- de $t_s = 0,8$ à $1,5$ s : zone de transition
- de $t_s = 1,5$ à $4,0$ s : pyrocarbone laminaire rugueux

La transition est logiquement décalée vers les forts temps de séjour.

IV 1 2 – Observations en microscopie

Après dépôt, les substrats ont été observés par deux techniques de microscopie (MEB et STM). Le choix s'est porté sur ces deux techniques car elles sont complémentaires. Le MEB a été retenu pour obtenir des informations sur la morphologie du dépôt et les relations avec les différents défauts de surface du HOPG, alors que le choix du STM se justifiait en raison de sa meilleure résolution spatiale, notamment dans la direction perpendiculaire à la surface. Le STM a permis également de mesurer des épaisseurs de dépôts.

Les observations en MEB ont été réalisées avec un microscope équipé d'un canon à émission de champ¹. En raison des faibles épaisseurs de dépôt (< 100 nm) et du faible contraste entre le pyrocarbone et le HOPG, les échantillons ont été observés avec des inclinaisons de 45 et 75° par rapport à la normale à la surface afin d'accentuer l'effet de relief

(les inclinaisons sont précisées sur chaque cliché). La tension d'accélération a été fixée à 5 kV, cette valeur étant un compromis permettant de s'approcher de l'optimum de résolution du microscope (haute tension), tout en limitant la pénétration des électrons dans le carbone (très basse tension). En utilisant au mieux les performances du MEB (diminution de la tension d'accélération, inclinaison des échantillons), celui-ci a permis non seulement d'obtenir des informations d'ensemble sur les dépôts (champs de l'ordre de la centaine de micromètres), mais également des indications sur la structure fine du dépôt (détails de quelques dizaines de nanomètres). Des observations ont également été réalisées avec un microscope à lentille électrostatique² à l'ONERA (Châtillon) qui permet d'accéder à une meilleure résolution avec des tensions plus basses, de l'ordre de 1 kV.

Les observations en STM ont été effectuées par E. Bouchard [130] au CRPP (Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux) avec un microscope³ doté de pointes en tungstène préparées par attaque électrochimique. Les observations se sont déroulées en salle blanche et à l'air.

IV 1 3 – Surface du HOPG

IV 1 3 a – Défauts de surface

Bien que proche du graphite monocristallin, le HOPG possède des défauts de surface. Tout d'abord, sa surface n'est pas constituée d'un unique feuillet, mais de terrasses séparées par des bords de feuillets, appelés **marches** (fig. 35a et 35b) et qui sont principalement générés par le clivage. Certains feuillets ou groupes de feuillets forment localement un **pli**, sans rupture des feuillets mis en jeu (fig. 35c). De plus, le HOPG, qui n'est pas un monocristal, est formé une mosaïque de cristaux avec des orientations cristallographiques différentes, séparés par des **joints de grains** (fig. 35a). Enfin, il existe également des défauts ponctuels, liés aux lacunes par exemple.

¹ Hitachi S4500-FEG

² Leo Gemini

³ Nanoscope II

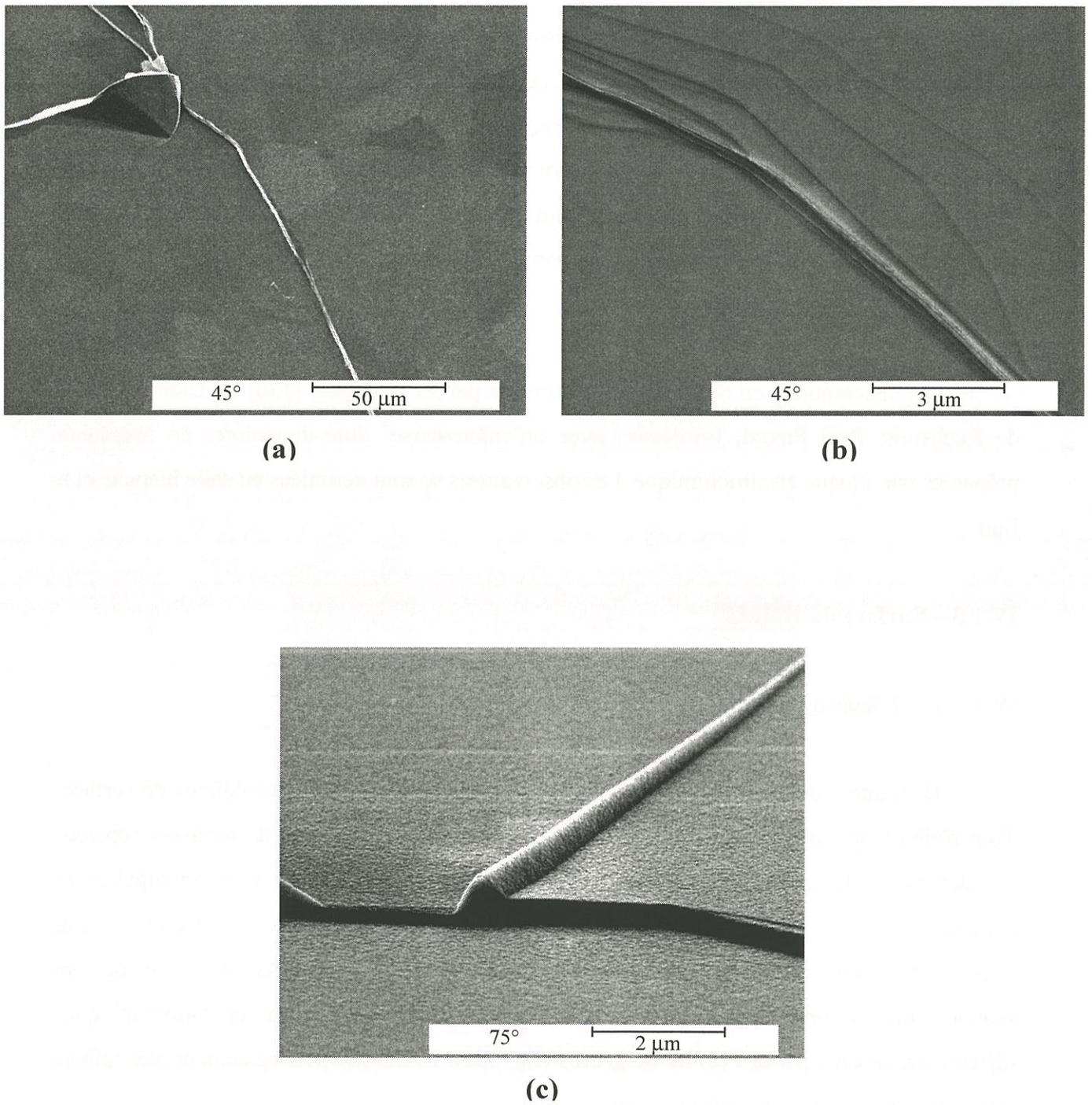


Figure 35 : Défauts en surface de HOPG, nu (a et b), avec dépôt (c), observés en MEB.

IV 1 3 b – Réactivité

En dehors de ces zones défectueuses, le HOPG présente une surface **sans site d'adsorption dissociative**. L'adsorption se fait alors par interaction de type électrostatique due aux forces de Van der Waals entre les orbitales des espèces gazeuses et les orbitales π du réseau hexagonal formé par les atomes de carbone (**physisorption**).

Les **joints de grains** sont des zones perturbées de transition entre deux cristaux et peuvent donc constituer des sites privilégiés d'adsorption. Cependant, les sites d'adsorption les plus réactifs de la surface du HOPG sont probablement situés au niveau des **marches**. Ce sont des **sites de chimisorption** (i.e. adsorption entraînant la création d'une liaison adsorbat-substrat).

IV 1 3 c – Contamination

L'exposition prolongée du HOPG à l'air ambiant entraîne une pollution de sa surface. Cette pollution est principalement due aux hydrocarbures présents dans l'air. Leur adsorption conduit sous le faisceau électronique du MEB à la formation d'une couche superficielle de contamination. Cette couche apparaît nettement sur certains clichés (fig. 36a et 36b). Pour les dépôts de très faible épaisseur, le pyrocarbone contraste parfois difficilement avec cette couche (fig. 36c).

IV 2 – RESULTATS

IV 2 1 – Nucléation du dépôt de type pyrocarbone LL

La condition type de dépôt de **pyrocarbone LL** est ici $T = 950^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 0,3 \text{ s}$. Pour cette condition, le pyrocarbone nucléé de façon **très localisée** en surface de HOPG sous forme de "**lignes**" (fig. 37). Ces "lignes" présentent quelques ramifications. Elles s'organisent en larges faisceaux de "lignes" parallèles. Des éléments de dépôt, que l'on appellera "**îlots**", apparaissent également entre les "lignes".

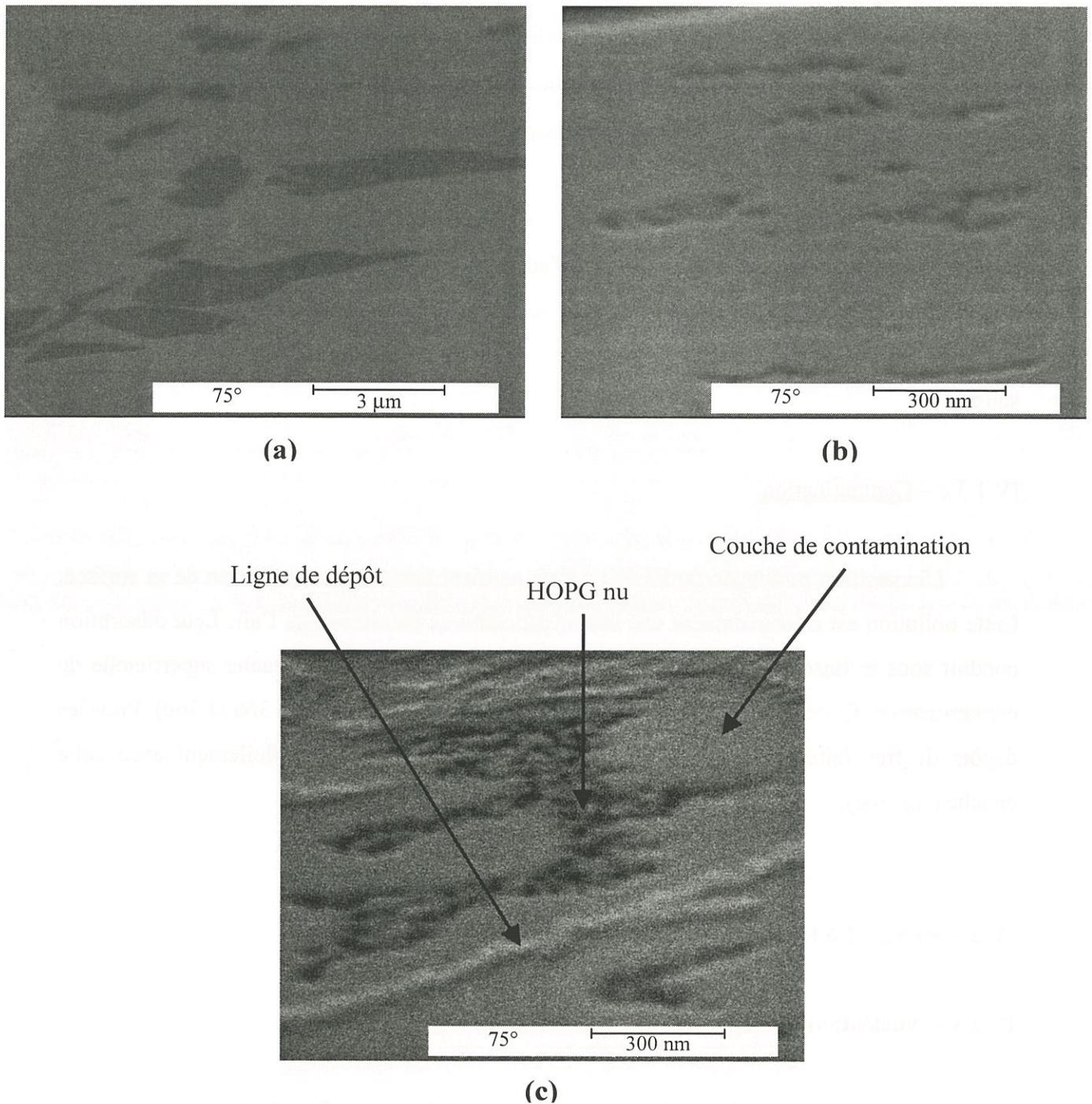
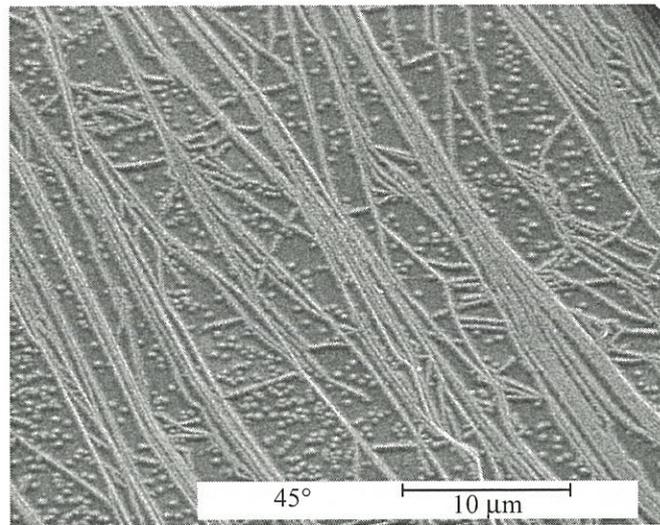
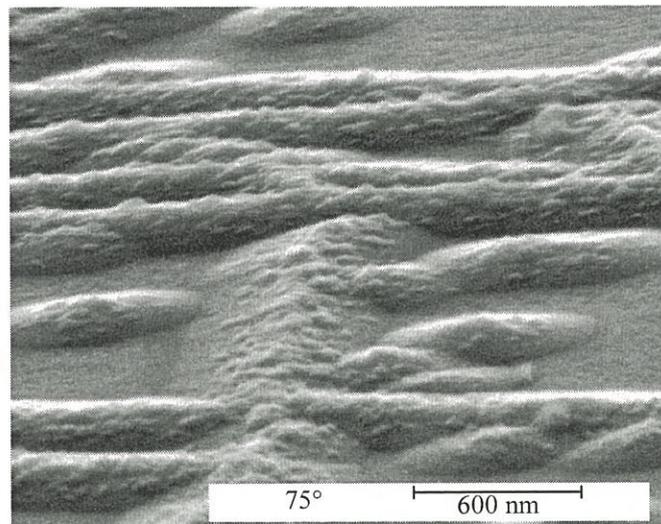


Figure 36 : Clichés MEB montrant une surface de HOPG contaminée sans dépôt intentionnel, ayant séjournée 10 jours à l'air ambiant (a et b), et une surface de HOPG avec un dépôt d'une durée de 1 mn 30 s à $t_s = 0,3$ s et $T = 950^\circ\text{C}$, présentant des zones contaminées (c)



(a)



(b)

Figure 37 : Clichés MEB montrant la nucléation du pyrocarbone LL obtenu pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $t_s = 0,3 \text{ s}$, $d = 23 \text{ mn}$

IV 2 2 – Nucléation du dépôt de type pyrocarbone LR

La condition type de dépôt de **pyrocarbone LR** est $T = 950^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 4 \text{ s}$. Pour cette condition, le pyrocarbone nucléé **quasi uniformément** à la surface du HOPG (fig. 38) et le recouvrement total de la surface intervient pour une durée de dépôt inférieure à 45 s. Après 1 mn 30 s, les défauts de surface du HOPG sont déjà lissés par le dépôt. La morphologie du pyrocarbone LR reste inchangée avec l'augmentation de la durée de dépôt.

IV 2 3 – Processus de nucléation / croissance du pyrocarbone LL

IV 2 3 a – Organisation des dépôts

Une observation plus précise du pyrocarbone LL permet de constater que les "lignes" de dépôt et les "îlots" possèdent des morphologies similaires. Le diamètre des "îlots" correspond à la largeur des "lignes". D'ailleurs, des clichés tendent à prouver que les "lignes" résultent de la juxtaposition "d'îlots" (fig. 39a et 39b). Les "lignes" et les "îlots" présentent une forte **rugosité** à leur sommet alors que leur base est quasiment lisse. Cette rugosité est liée à la présence de "**nodules**" de **quelques dizaines de nanomètres** (fig. 39). La taille de ces "nodules" reste inchangée quand la durée de dépôt augmente (fig. 40).

IV 2 3 b – Relation avec les défauts du substrat

Il existe un lien évident entre les défauts de surface du HOPG et le dépôt de pyrocarbone LL, notamment en ce qui concerne la formation des faisceaux de "lignes" parallèles.

Les marches observées sur le HOPG avant le dépôt sont systématiquement décorées par les premiers dépôts de pyrocarbone LL (fig. 41). L'observation en STM du HOPG "nu" permet d'estimer la concentration des marches en surface (fig. 42). Par exemple, 14 marches coupent la section AB sur la figure 42a et 8 sur la figure 42b. La concentration des marches sur le HOPG est estimée à $(1,33 \pm 0,4) \text{ marches} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Cette densité de marches est semblable à la concentration des "lignes" observées après les premiers instants de dépôt du pyrocarbone LL. De plus, tout comme les "lignes", les marches sont pour la plupart parallèles les unes aux

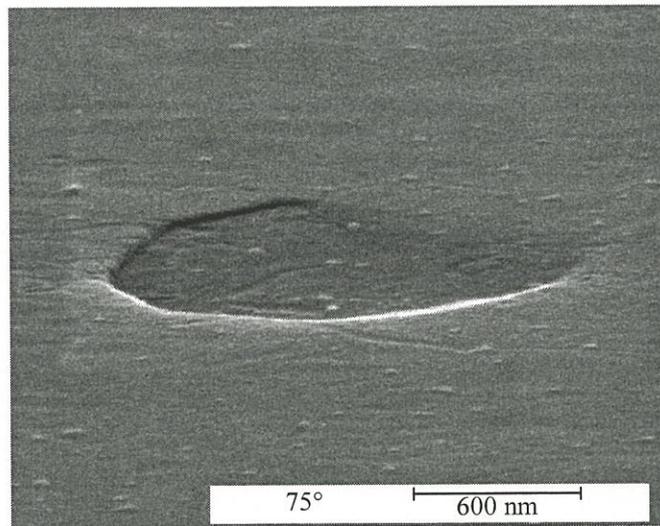
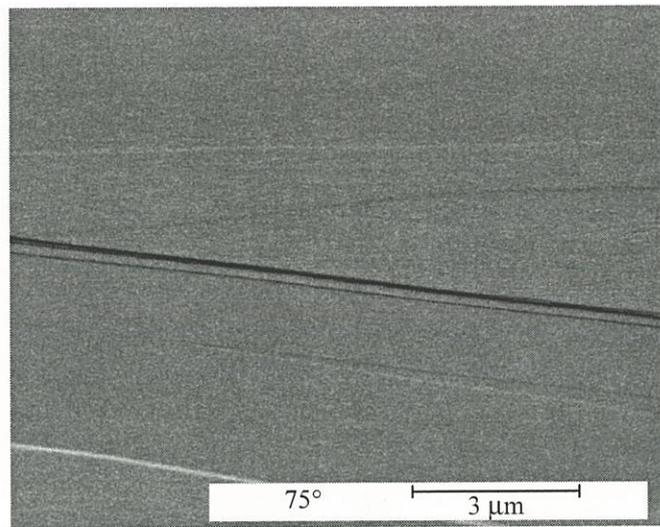


Figure 38 : Clichés MEB montrant la nucléation du pyrocarbone LR obtenu pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $t_s = 4 \text{ s}$, $d = 1 \text{ mn } 30 \text{ s}$

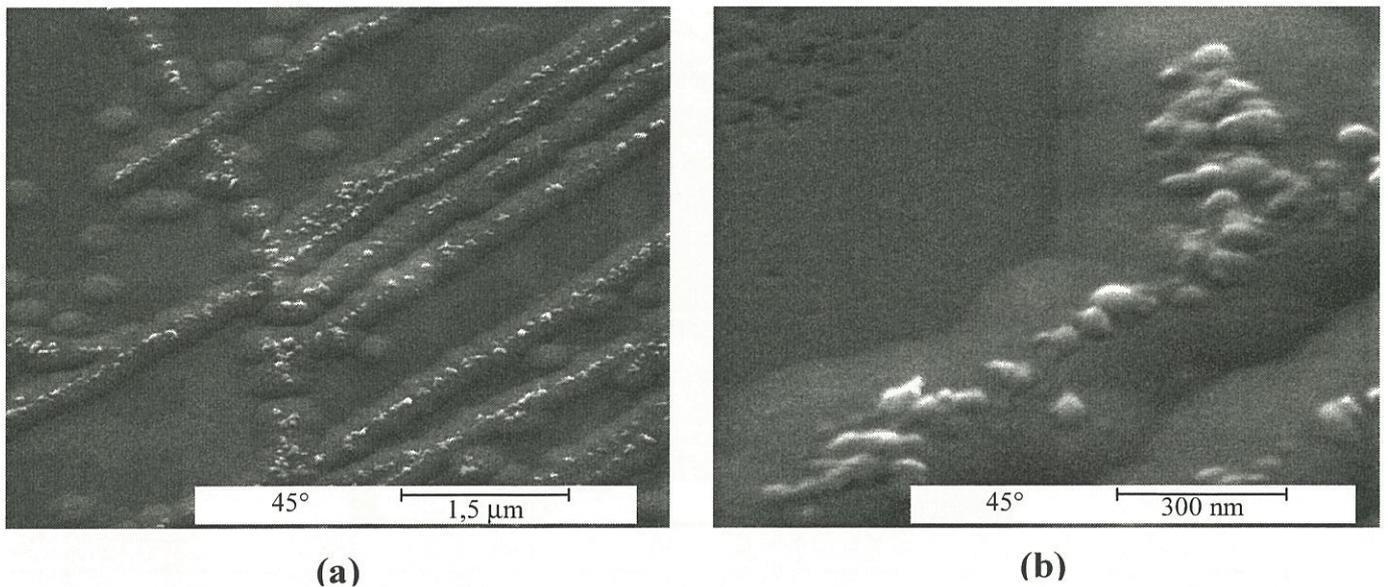


Figure 39 : Clichés MEB montrant la structure fine des "lignes" de dépôt du pyrocarbone LL obtenu pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $t_s = 0,05 \text{ s}$, $d = 23 \text{ mm}$

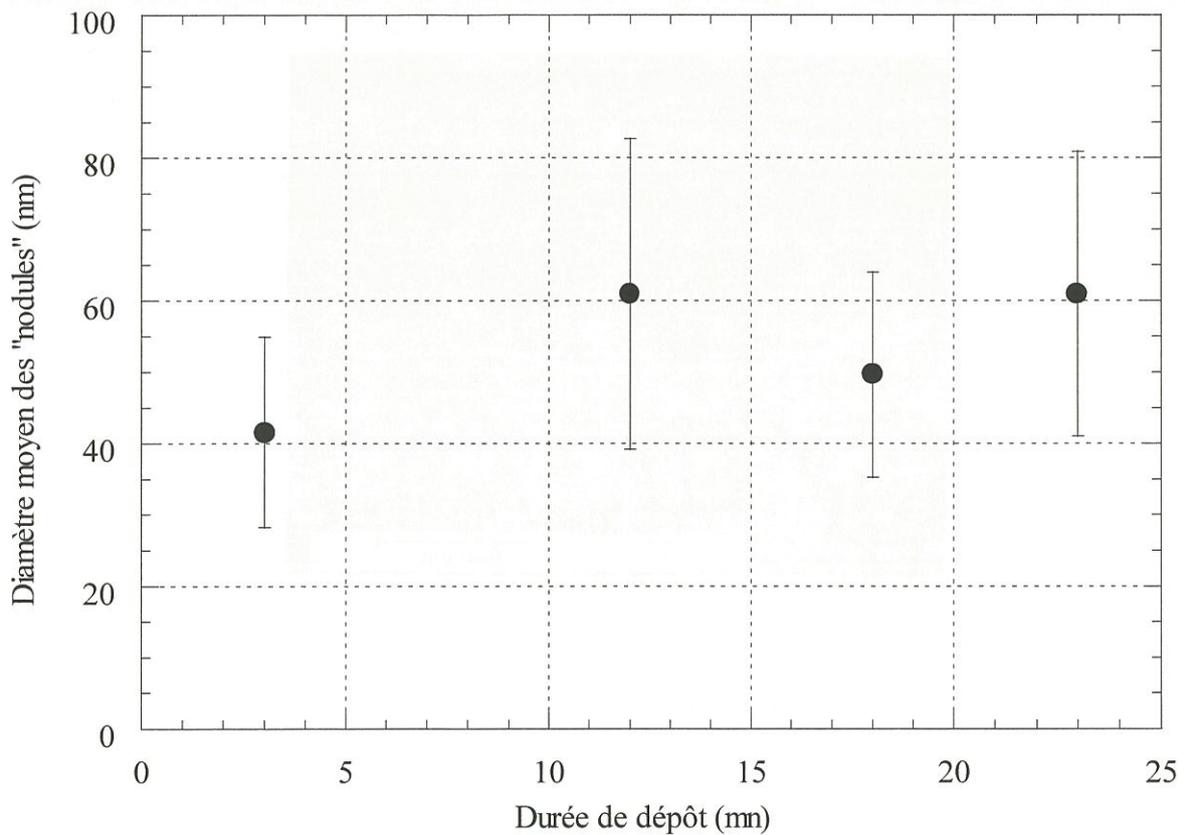


Figure 40 : Evolution en fonction de la durée de dépôt de la taille des "nodules" présents sur les "lignes" de pyrocarbone LL obtenu pour $T = 950^{\circ}\text{C}$ et $t_s = 0,3 \text{ s}$

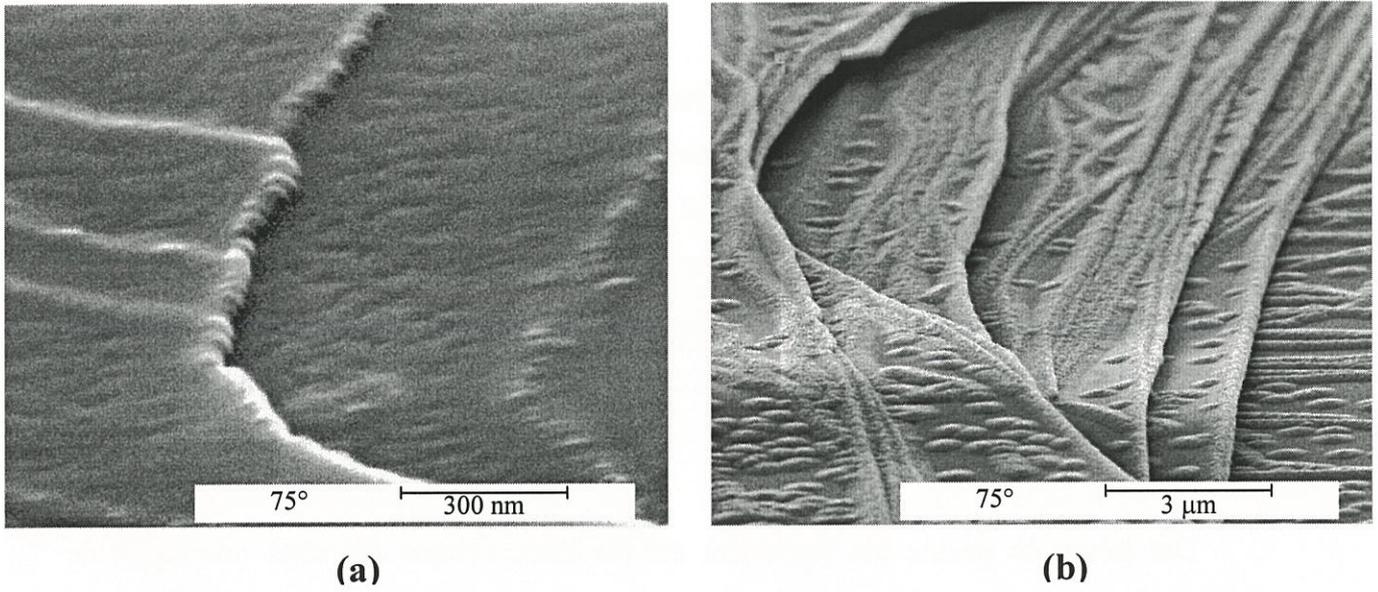


Figure 41 : Clichés MEB montrant la nucléation du pyrocarbone LL au niveau des marches du HOPG, pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $t_s = 0,3 \text{ s}$, $d = 3 \text{ mn}$ (a) et 23 mn (b)

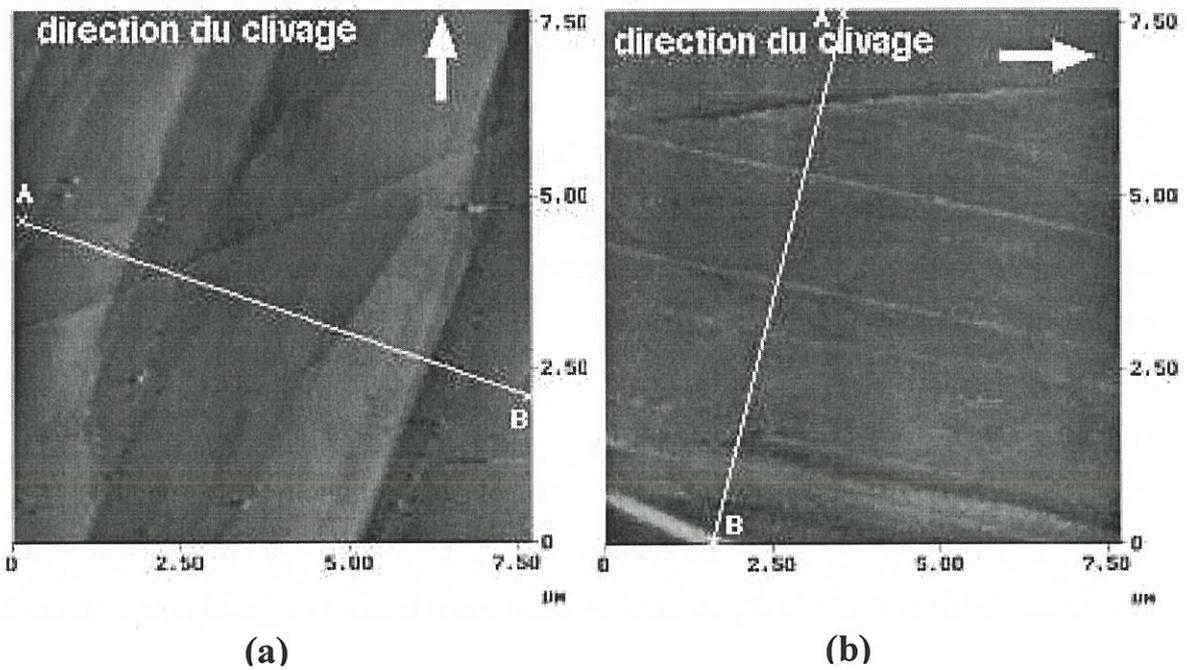


Figure 42 : Clichés STM d'une surface HOPG après clivage

autres, selon une direction liée à la direction du clivage. Ces données permettent de conclure que la formation des faisceaux de "lignes" parallèles lors de la nucléation du pyrocarbone LL sur HOPG est liée à la présence de sites réactifs favorables au niveau des marches.

On aurait pu supposer que la formation de ces "lignes" parallèles était liée à l'écoulement gazeux local imposant la direction de croissance des "lignes", mais une contre-expérience a permis d'écarter cette hypothèse. Celle-ci a consisté à placer le substrat verticalement (et non horizontalement comme dans les autres cas) après l'avoir clivé de telle sorte que cela génère des marches perpendiculaires au flux. Dans cette configuration, les "lignes" de dépôt se sont développées selon la direction des marches et non selon celle du flux gazeux.

Les **joints de grains** ont également été identifiés comme des sites privilégiés de nucléation du pyrocarbone LL (fig. 43). La proportion de dépôt lié à la présence de joints de grains reste cependant limitée par rapport au dépôt lié aux marches. La figure 43 montre que le pyrocarbone se forme également au niveau des joints de grains, indépendamment du faisceau de "lignes" principal.

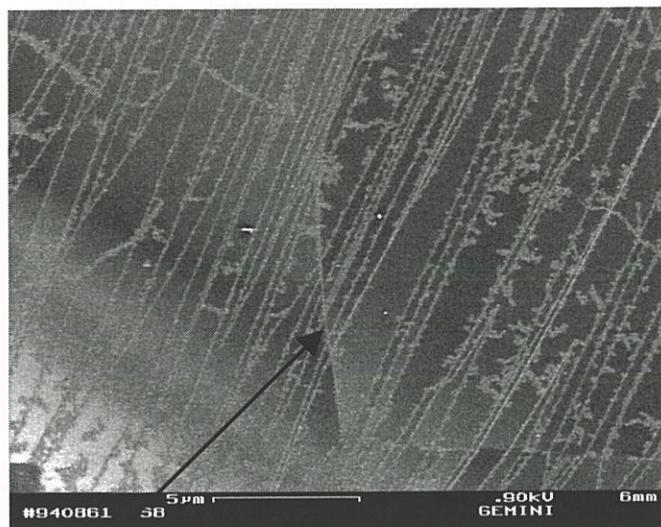
Si la formation des lignes semble liée à certains défauts du HOPG, celles-ci sont par contre insensibles aux **plis** formés par le soulèvement d'un ou plusieurs feuillets (fig. 44).

Certains "îlots" localisés entre les "lignes" pourraient être liés à des défauts plus ponctuels de type structural ou chimique (fig. 37a). Cependant, ils peuvent être également issus de germinations plus délocalisées comme celles rencontrées dans le cas de la nucléation du pyrocarbone LR.

IV 2 3 c – Cinétique de nucléation du dépôt

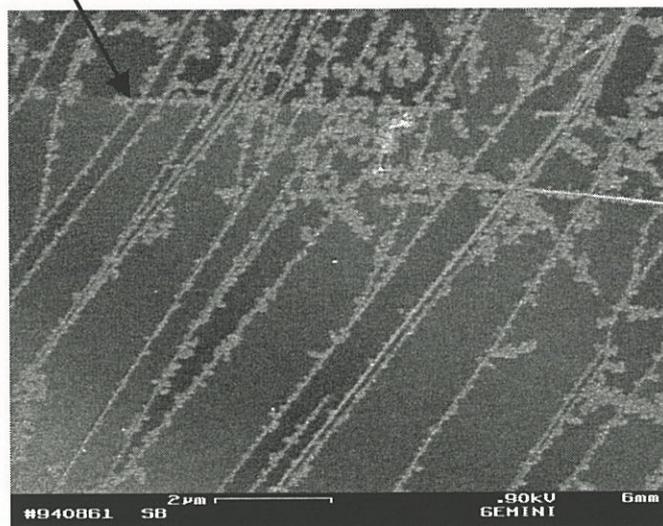
La figure 45 présente l'évolution de la nucléation du pyrocarbone LL avec l'augmentation de la durée de dépôt. La nucléation après 1 mn 30 s apparaît sur la figure 36c.

La figure 46a met en évidence trois phases dans la nucléation du pyrocarbone LL. La première phase de 3 mn environ (dans le cas du pyrocarbone déposé à $T = 950^{\circ}\text{C}$ et $t_s = 0,3 \text{ s}$)



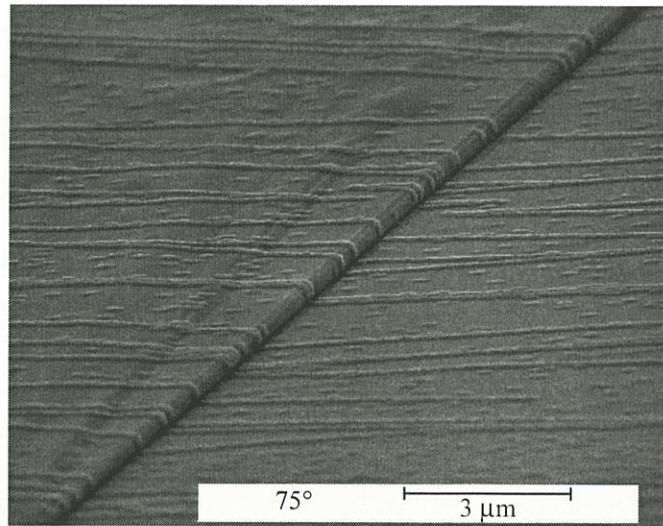
(a)

Lignes décorant un joint de grains

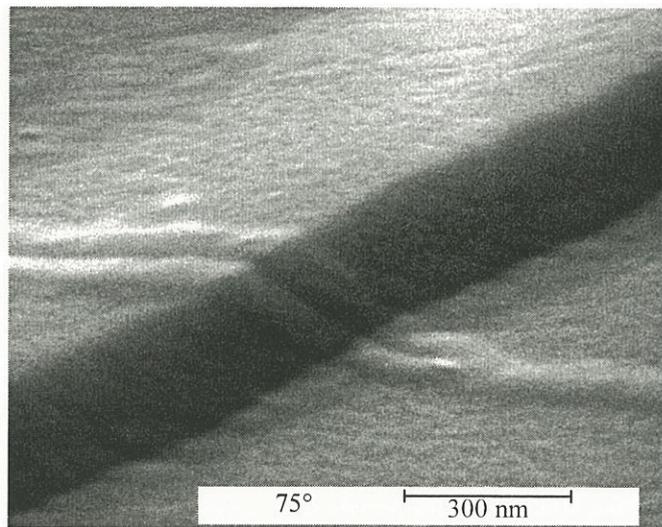


(b)

Figure 43 : Clichés MEB (microscope Leo Gemini - ONERA) montrant la nucléation du pyrocarbone LL au niveau des joints de grains du HOPG pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $t_s = 0,3 \text{ s}$, $d = 1 \text{ mn } 30 \text{ s}$

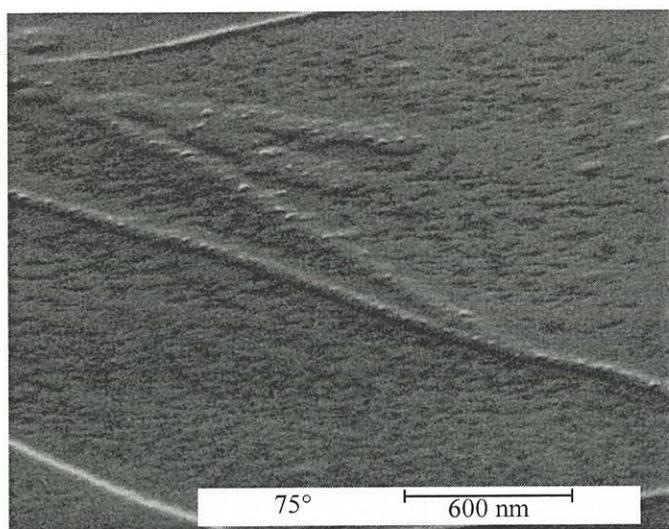


(a)

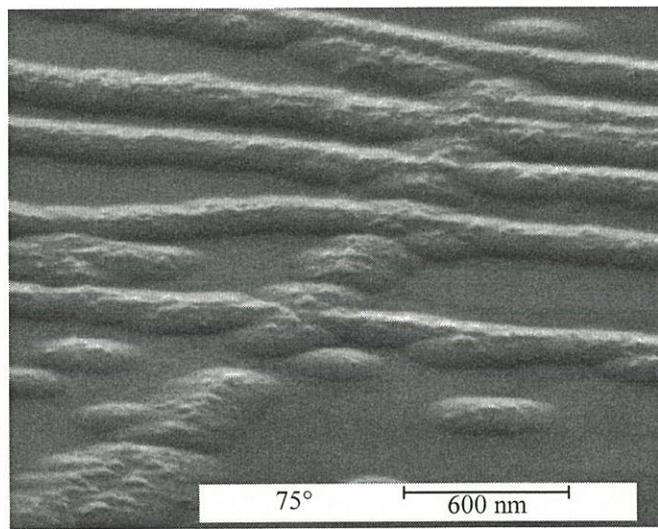


(b)

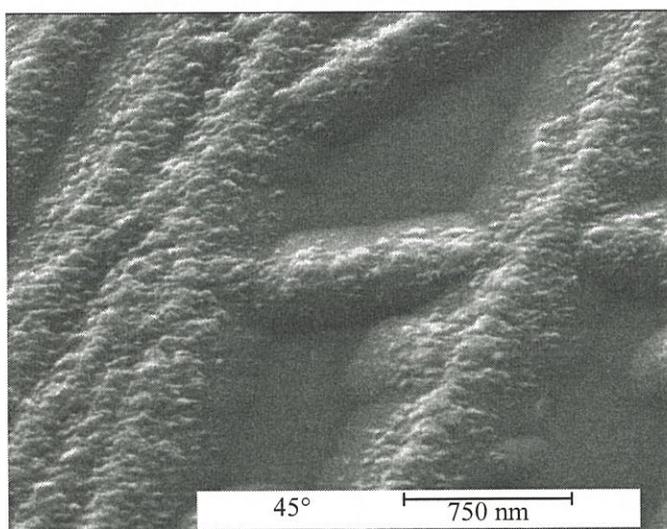
Figure 44 : Clichés MEB montrant la nucléation du pyrocarbone LL au niveau des plis du HOPG pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $t_s = 0,05 \text{ s}$, $d = 23 \text{ mn}$ (a) et 12 mn (b)



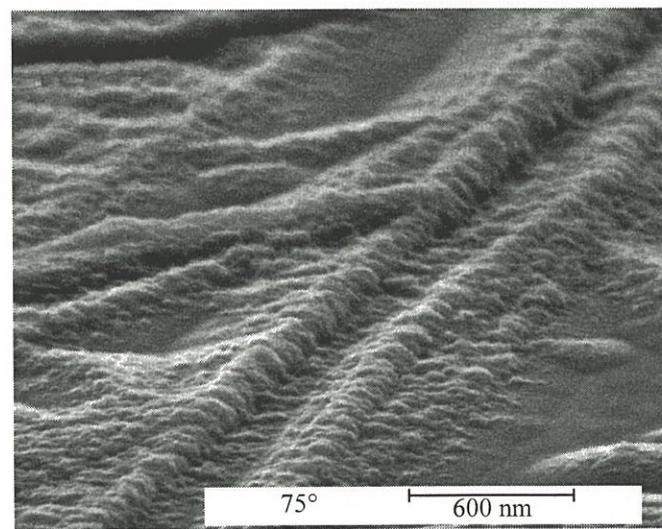
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 45 : Clichés MEB montrant l'effet de la durée de dépôt sur la nucléation du pyrocarbone LL sur HOPG pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $t_s = 0,3 \text{ s}$, $d = 3 \text{ mn}$ (a), 12 mn (b), 18 mn (c) et 23 mn (d)

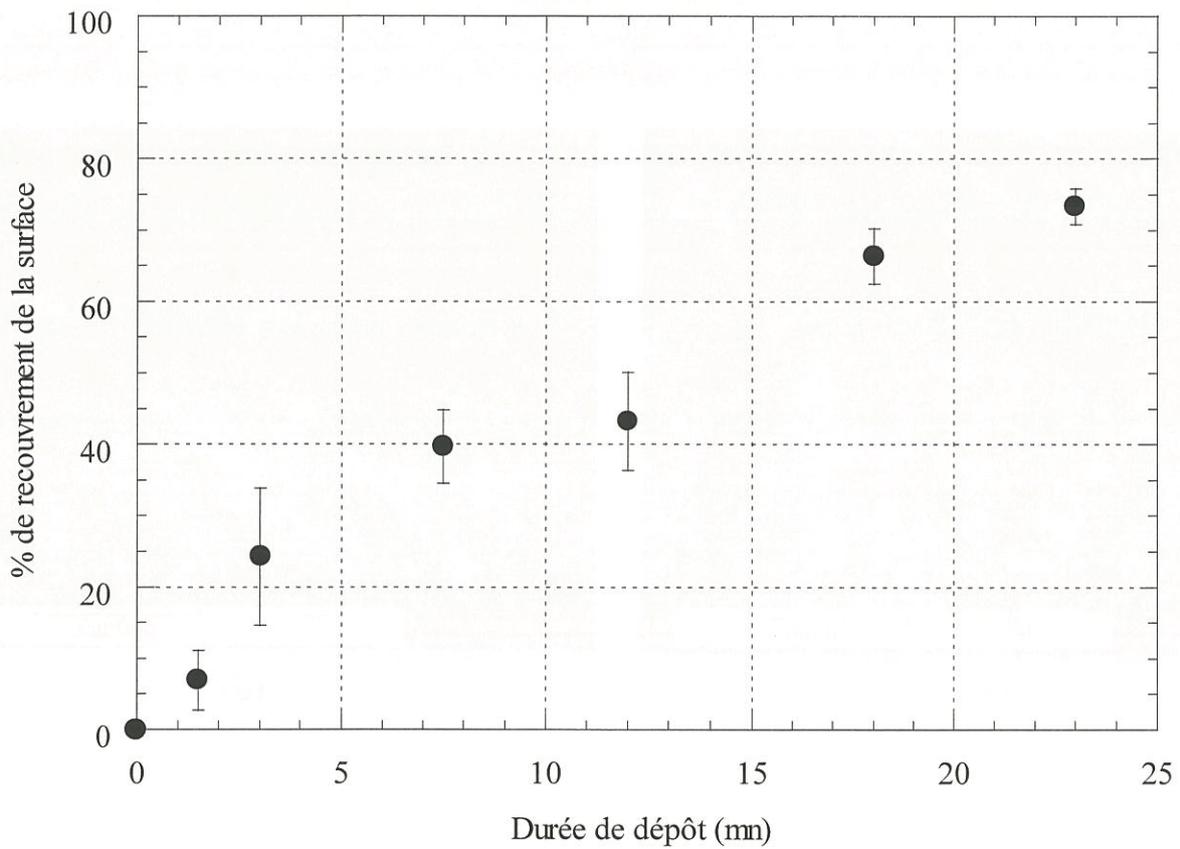
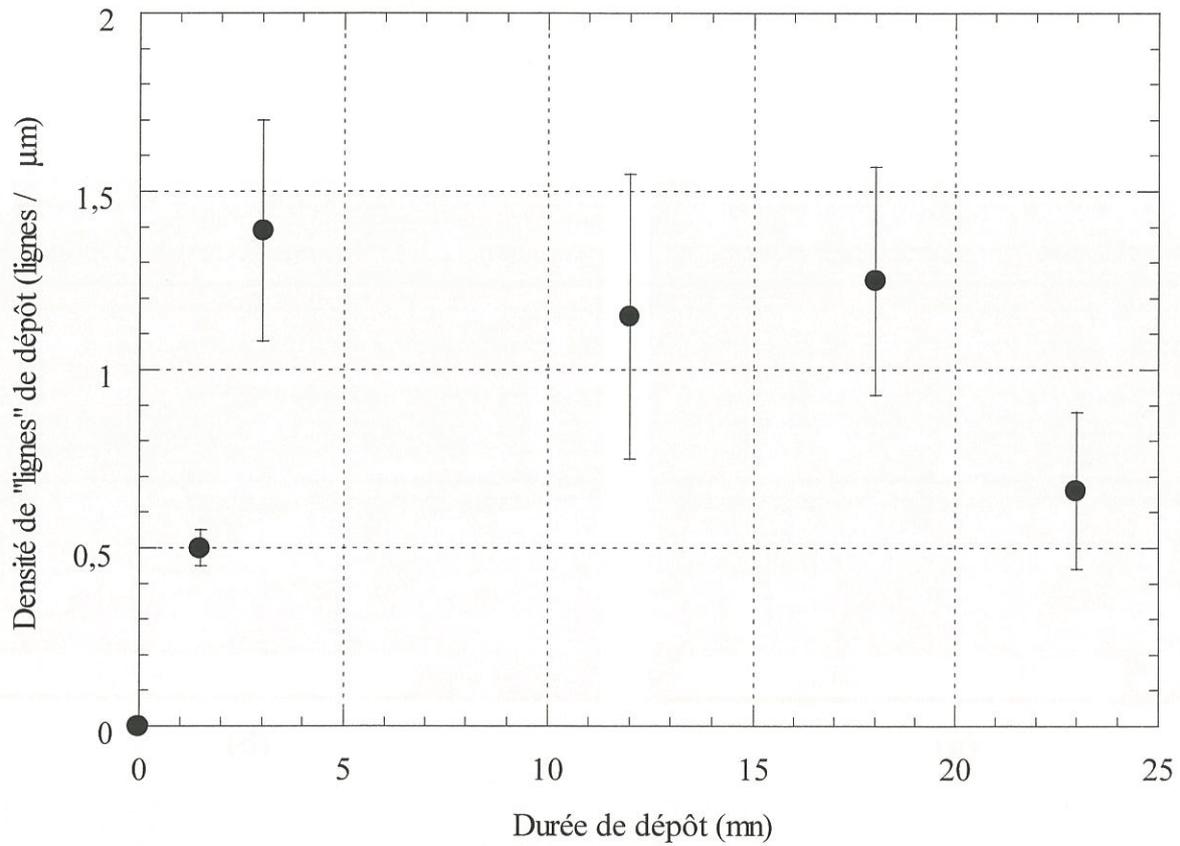


Figure 46 : Effet de la durée de dépôt sur la densité de "lignes" (a) et le pourcentage de recouvrement du HOPG, d'après [130] (b) lors du dépôt de pyrocarbone LL obtenu pour $T = 950^{\circ}\text{C}$ et $t_s = 0,3 \text{ s}$

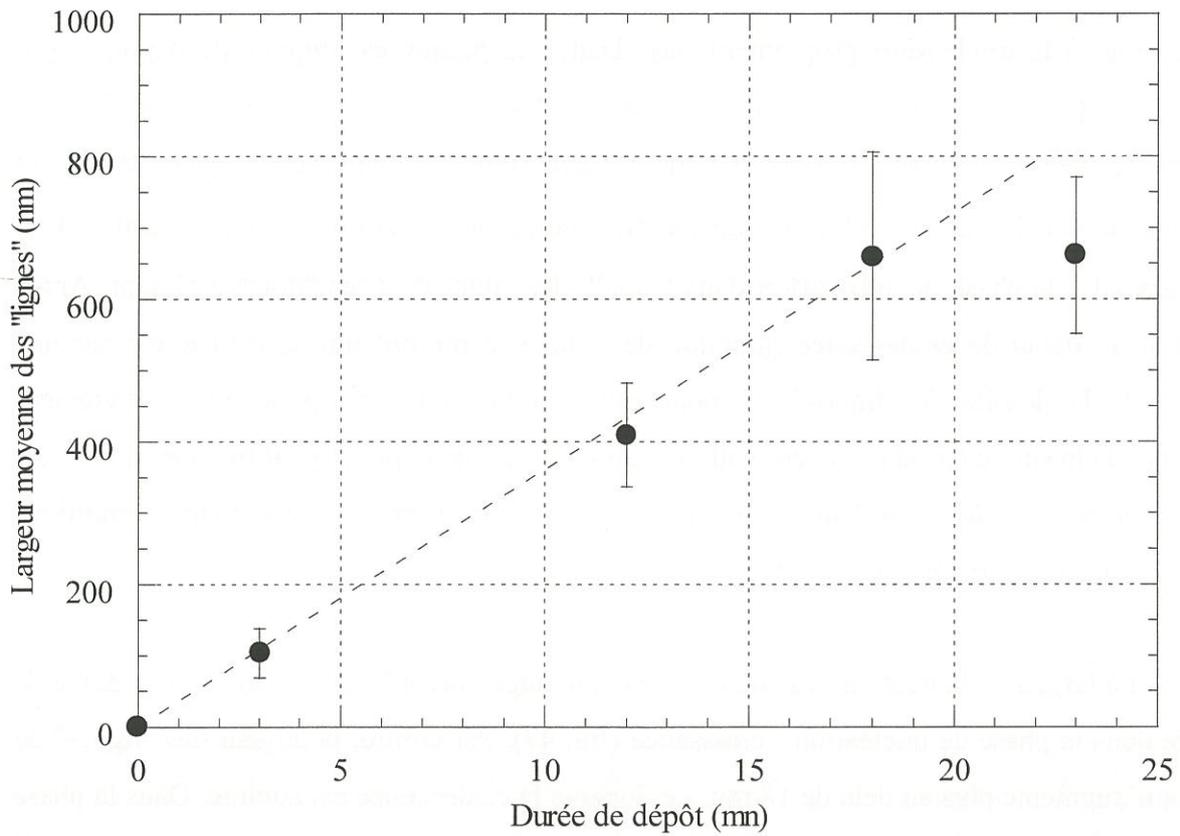
correspond à la **nucléation** proprement dite. Dans ces premières minutes de dépôt, il y a décoration progressive des défauts de surface par le pyrocarbone et la densité de "lignes" augmente avec une vitesse d'environ $0,4 \text{ "lignes"} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$. Dans la seconde phase de 15 mn environ, la densité de "lignes" reste sensiblement constante (environ $1,3 \text{ "lignes"} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). Elle correspond à la phase de **saturation** dans laquelle les "lignes" et les "îlots" croissent. Après 18 mn, un début de **coalescence** (jonction de lignes) se produit qui se caractérise par une baisse de la densité de "lignes". La coalescence totale qui correspond au recouvrement complet de la surface n'est pas encore atteinte après 23 mn de dépôt (fig. 46b), alors qu'elle est atteinte avant 45 s de dépôt dans le cas du pyrocarbone LR obtenu dans les mêmes conditions de pression et de température pour $t_s = 4 \text{ s}$.

La largeur et la hauteur des "lignes" de dépôt augmentent linéairement avec la durée de dépôt dans la phase de nucléation / croissance (fig. 47). Par contre, la largeur des "lignes" de dépôt n'augmente plus au delà de 18 mn, i.e. lorsque la coalescence est atteinte. Dans la phase de nucléation / croissance, la vitesse d'**extension latérale** des "lignes" (environ $36 \text{ nm} \cdot \text{mn}^{-1}$) est supérieure d'un facteur 10 environ à la vitesse de **croissance verticale** ($4 \text{ nm} \cdot \text{mn}^{-1}$ environ).

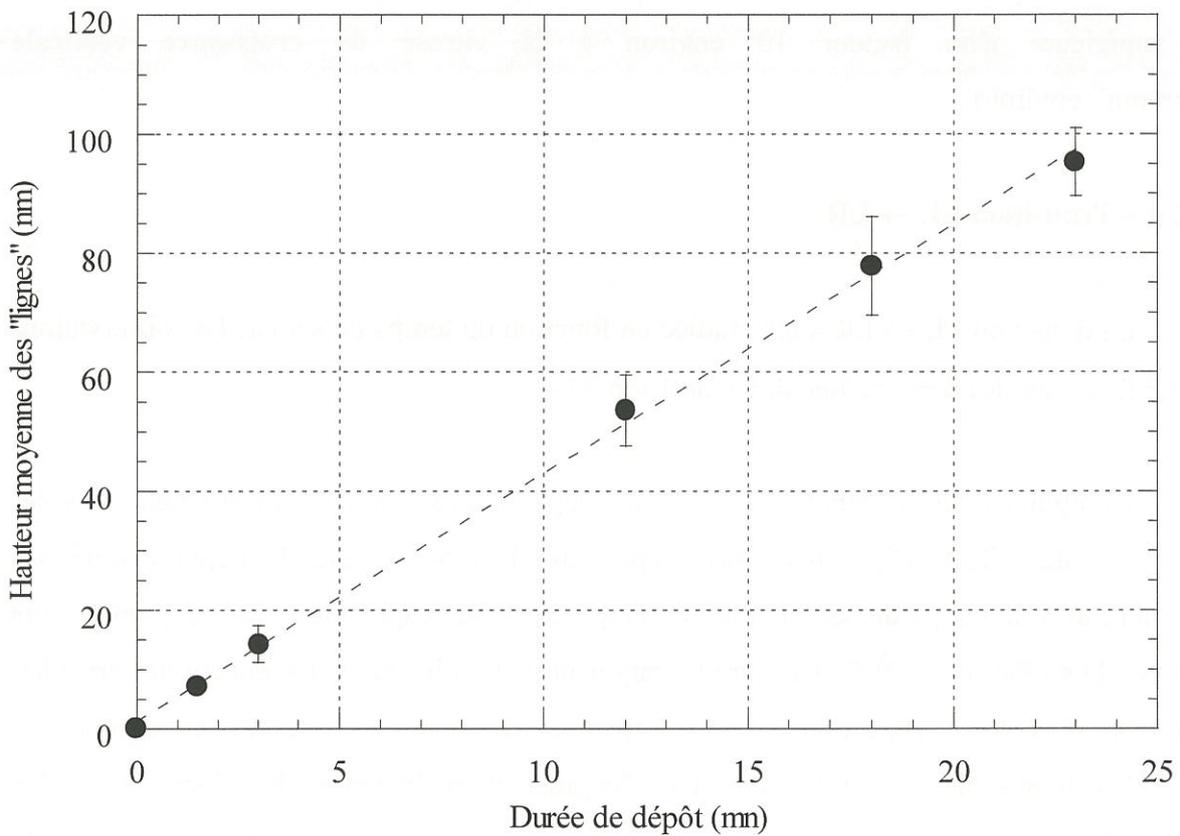
IV 2 4 – Transition LL → LR

La transition LL → LR a été étudiée en fonction du temps de séjour. Les observations ont été faites sur des dépôts d'une durée de 1 mn 30 s.

Exception faite du dépôt à $t_s = 4 \text{ s}$, les dépôts après 1 mn 30 s présentent tous des "lignes" et des "îlots" (fig. 48 et 49). Cependant, la morphologie du dépôt évolue très nettement avec le temps de séjour. Plus le temps de séjour augmente, plus les "lignes" sont **étalées** à la surface du HOPG (leur largeur augmente) et moins elles deviennent discernables, jusqu'à ne plus être visibles pour $t_s = 4 \text{ s}$. De même, les "nodules" présents au sommet des "lignes" disparaissent progressivement avec l'augmentation du temps de séjour. Ce résultat traduit une transition d'un processus de nucléation localisé ($t_s = 0,3 \text{ s}$) à un processus quasi uniforme ($t_s = 4 \text{ s}$), avec un taux de recouvrement croissant : de l'ordre de 7 % à $t_s = 0,3 \text{ s}$, il

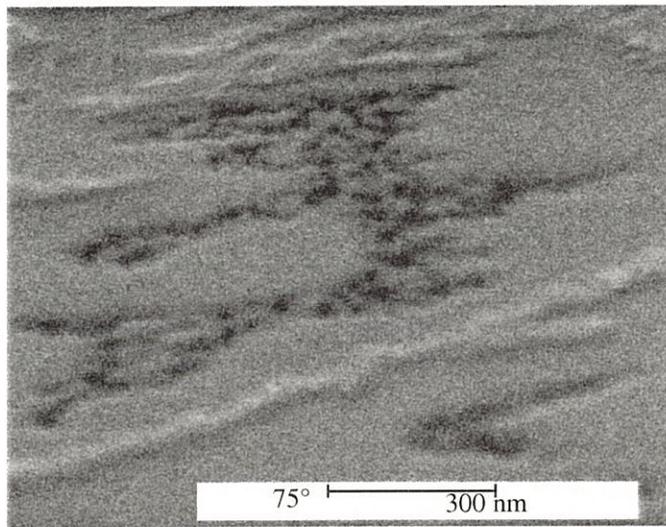


(a)

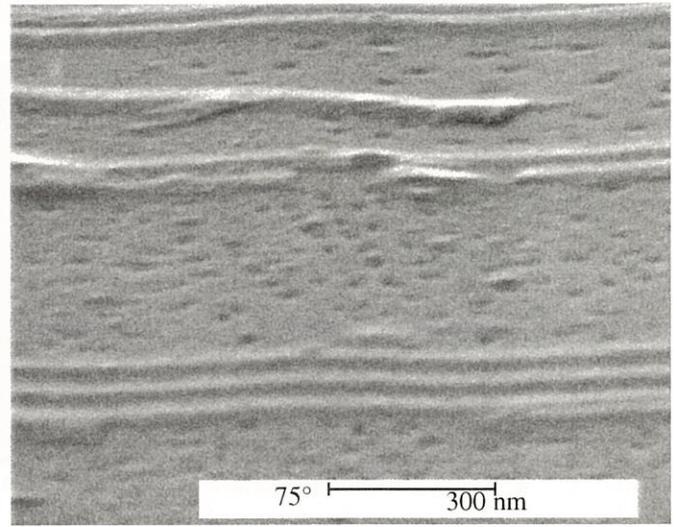


(b)

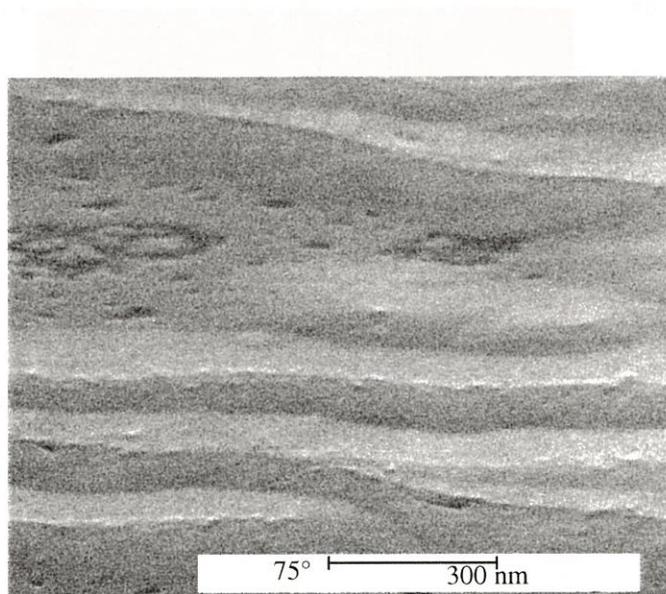
Figure 47 : Effet de la durée de dépôt sur la largeur (a) et la hauteur, d'après [130], (b) des "lignes" lors du dépôt de pyrocarbone LL obtenu pour $T = 950^{\circ}\text{C}$ et $t_s = 0,3$ s



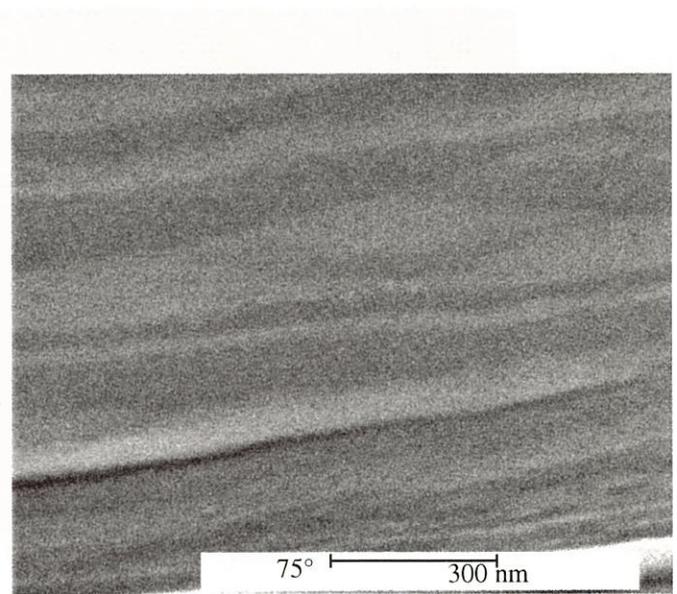
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 48 : Clichés MEB montrant l'effet du temps de séjour sur la nucléation du pyrocarbone déposé pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $d = 1 \text{ mn } 30 \text{ s}$, $t_s = 0,3 \text{ s}$ (a), 1 s (b), $1,6 \text{ s}$ (c) et $2,5 \text{ s}$ (d)

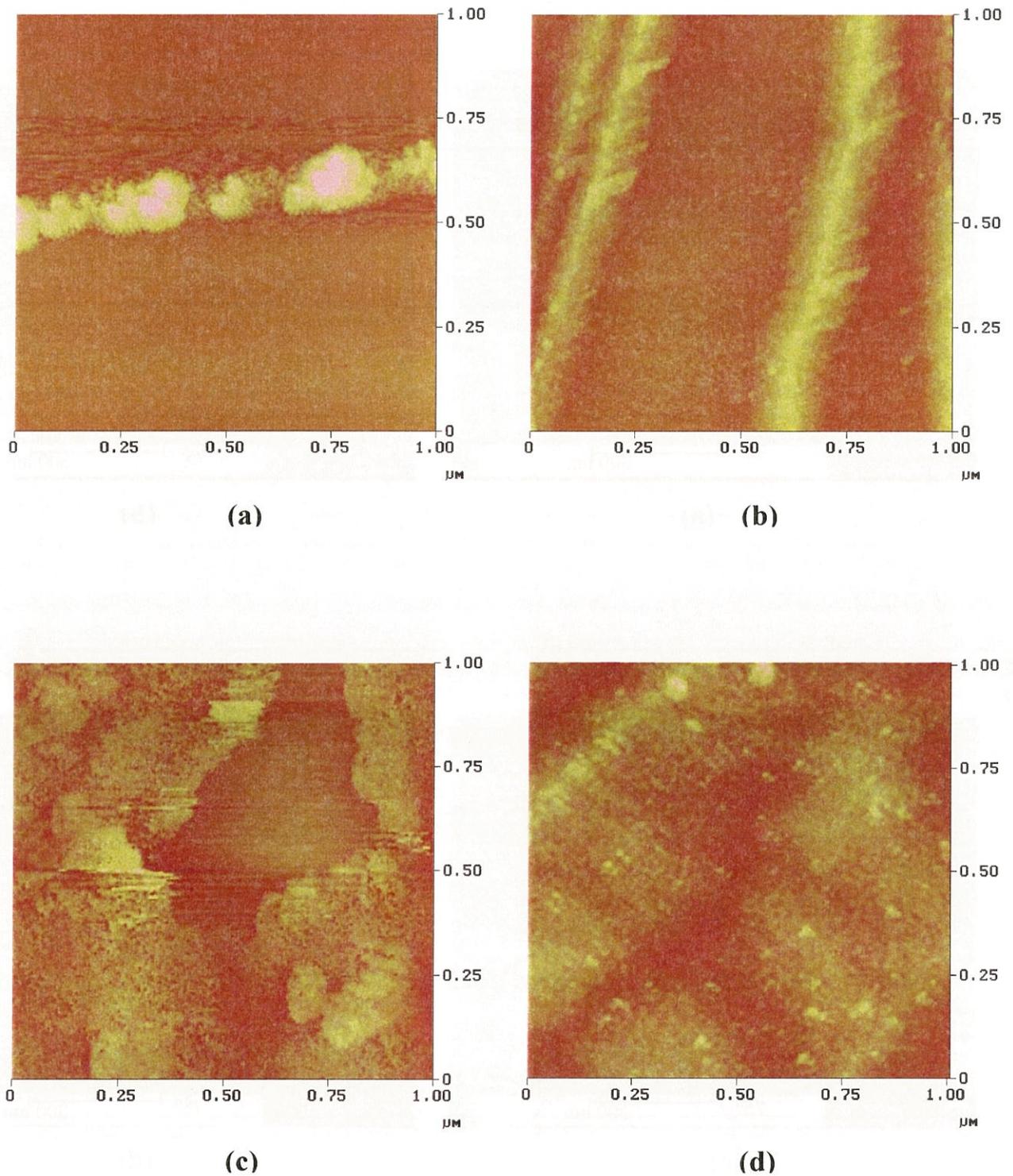


Figure 49 : Observations en STM de l'effet du temps de séjour sur la nucléation du pyrocarbone déposé pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $d = 1 \text{ mn } 30 \text{ s}$, $t_s = 0,3 \text{ s}$ (a), 1 s (b), $1,6 \text{ s}$ (c) et $2,5 \text{ s}$ (d)

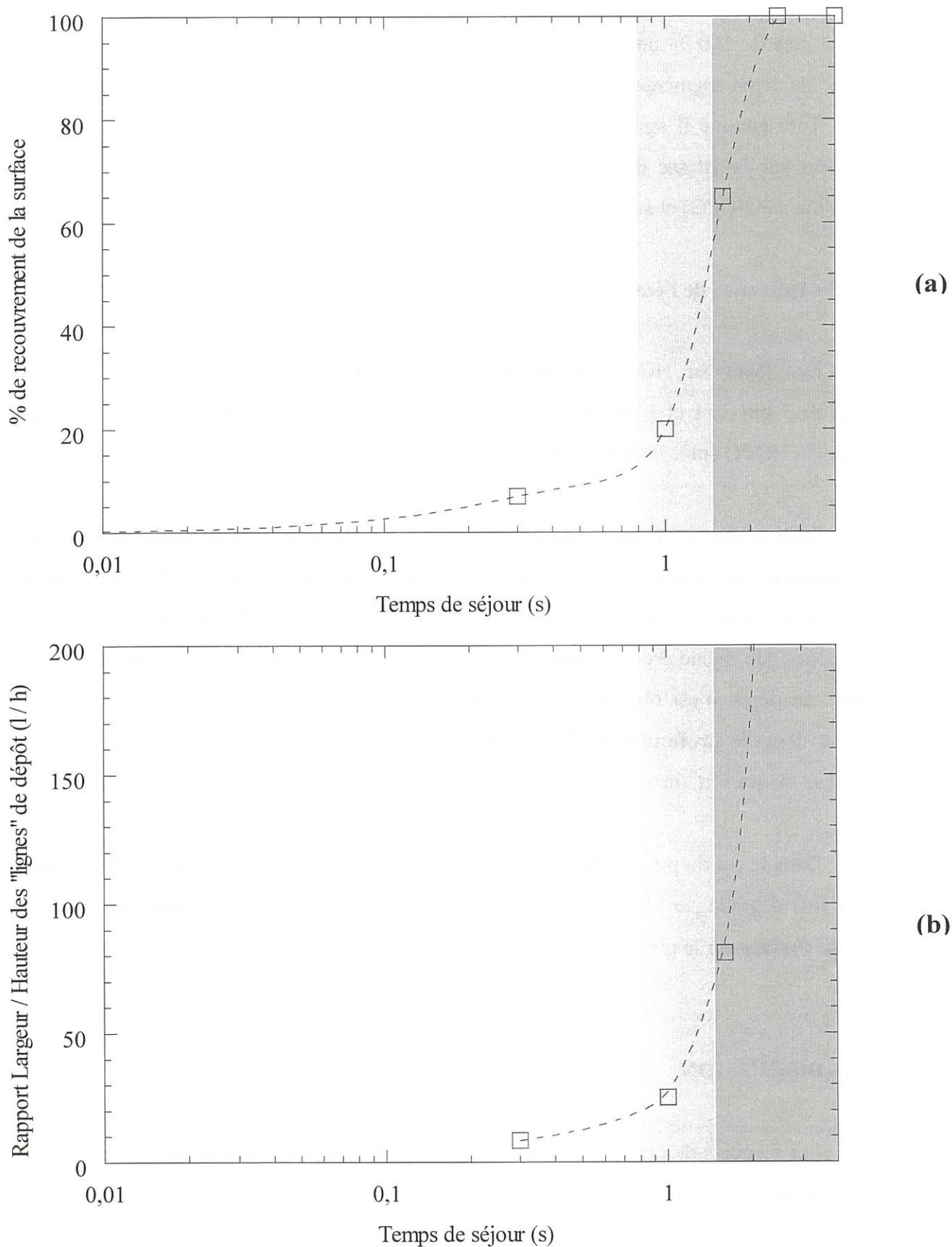


Figure 50 : Effet du temps de séjour sur le taux de recouvrement de la surface du HOPG par le dépôt (a) et sur le rapport largeur / hauteur (1 / h) des "lignes" de dépôt (b) lors du dépôt de pyrocarbone LL obtenu pour $T = 950^{\circ}\text{C}$ et $d = 1 \text{ mn } 30 \text{ s}$ (d'après [130])

passé à près de 100 % pour $t_s = 4$ s (fig. 50a). De même, le rapport largeur / hauteur des "lignes" de dépôt augmente avec le temps de séjour et tend vers l'infini à $t_s = 4$ s (fig. 50b).

Tout comme il agit sur les réactions homogènes (cf. III), le temps de séjour influe fortement sur la vitesse de nucléation du pyrocarbone (tout du moins, dans le cas de la nucléation sur HOPG) et sur le processus même de nucléation / croissance.

IV 2 5 – Influence de l'état de surface du HOPG

Des dépôts sur HOPG dégradé par plasma ont été réalisés à $t_s = 0,3$ et 4 s, pour des durées de 7 mn 30 s et 1 mn 30 s respectivement. La figure 51a témoigne de l'aspect de la surface du HOPG après traitement par plasma pendant 10 mn.

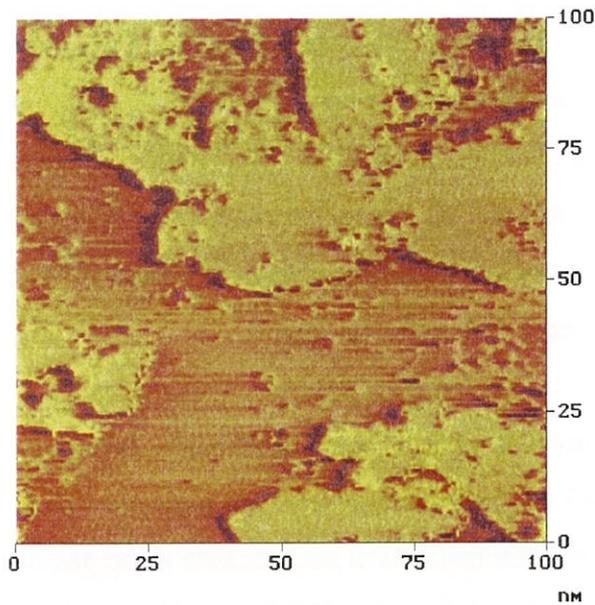
Dans le cas du **pyrocarbone LL** ($t_s = 0,3$ s), le dépôt recouvre la totalité de la surface, contrairement au dépôt effectué dans les mêmes conditions sur HOPG non dégradé (fig. 51c et 51d). Ici, le dépôt présente une forte rugosité à l'échelle de la dizaine de nanomètres (du même ordre de grandeur que les "nodules" évoqués précédemment). Aucune "ligne" de dépôt n'est observée. L'augmentation de la concentration des sites de surface entraîne donc de **profondes modifications** dans le processus de nucléation du pyrocarbone LL qui se trouve fortement activé (recouvrement total de la surface avant 7 mn 30s).

Dans le cas du **pyrocarbone LR** ($t_s = 4$ s), l'aspect du dépôt sur HOPG non dégradé et sur HOPG dégradé par plasma est identique (fig. 51b). **Aucun effet de l'augmentation des sites de surface** sur le processus de nucléation n'est visible.

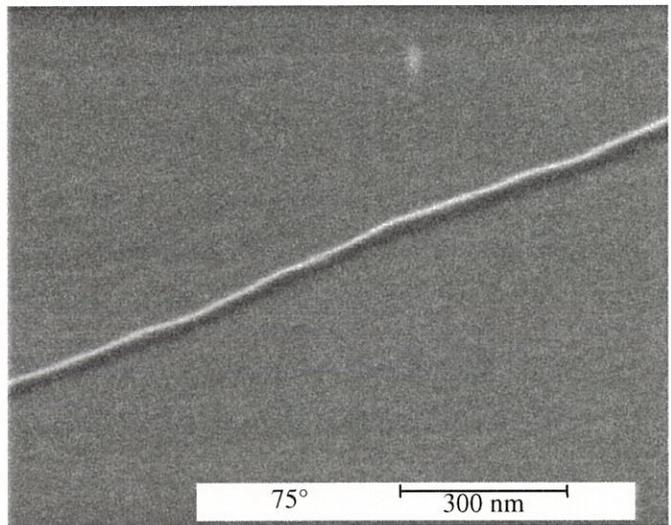
IV 3 – DISCUSSION

Les résultats de cette étude révèlent deux processus de nucléation très différents pour le pyrocarbone LL et le pyrocarbone LR sur HOPG.

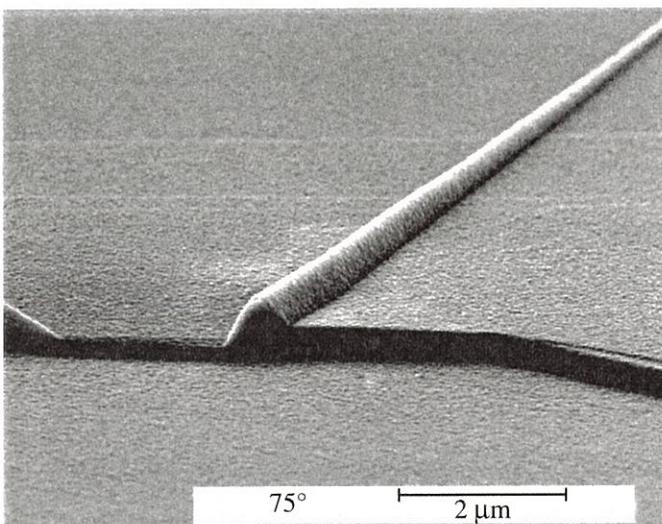
Le processus de nucléation du **pyrocarbone LL** est **localisé, lent et difficile** (coalescence au bout de 18 mn pour $t_s = 0,3$ s). Les relations entre la localisation sous forme de "lignes" de dépôt et les défauts de surface du HOPG, ainsi que l'activation de la nucléation



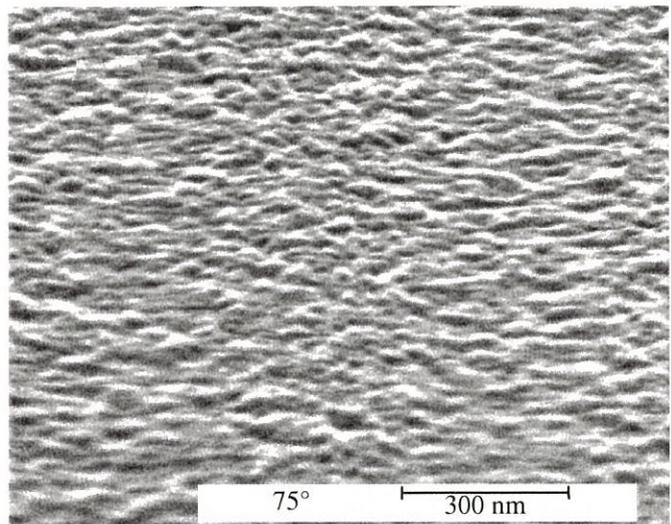
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 51 : Effet de l'augmentation de densité des sites réactifs en surface de HOPG sur la nucléation du pyrocarbone :

- Observation en STM de la surface du HOPG dégradée par plasma (a)
- Clichés MEB montrant le dépôt de pyrocarbone LR sur HOPG dégradé par plasma obtenu pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $t_s = 4 \text{ s}$ et $d = 1 \text{ mn } 30 \text{ s}$ (b), et le dépôt de pyrocarbone LL sur HOPG dégradé par plasma obtenu pour $T = 950^{\circ}\text{C}$, $t_s = 0,3 \text{ s}$, $d = 7 \text{ mn } 30 \text{ s}$ (c et d)

par l'augmentation de la concentration en sites réactifs montrent que les espèces gazeuses, précurseurs du dépôt, réagissent en surface sur des sites spécifiques, situés sur les bords des feuillets (liaisons C-H, sites radicalaires). La nucléation du pyrocarbone LL est donc associée à des **réactions chimiques hétérogènes**. Elle est également **auto-catalysée**, le dépôt générant des sites réactifs qui favorisent à leur tour la nucléation (croissance des "lignes" jusqu'à coalescence). On peut donc conclure que le pyrocarbone LL nucléé et, vraisemblablement, croît majoritairement par **chimisorption** des espèces gazeuses sur des sites réactifs tout d'abord situés à la surface du substrat, puis engendrés par le dépôt lui-même.

Le processus de nucléation du **pyrocarbone LR** ($t_s = 4$ s) est **uniforme, rapide et facile** (avec une coalescence atteinte en moins de 45 s). Il est insensible à l'augmentation de la concentration des sites réactifs à la surface du HOPG. La nucléation ne nécessite donc pas de sites spécifiques d'adsorption sur la surface de dépôt. La surface du HOPG non dégradé étant constituée très majoritairement de sites d'adsorption non dissociative, la nucléation du pyrocarbone LR devrait principalement s'effectuer par **interactions électrostatiques** entre les orbitales des espèces gazeuses et les orbitales π des couches de graphène du substrat dans un premier temps, puis du dépôt lui-même. En d'autres termes, la contribution des réactions de chimisorption dans la croissance du pyrocarbone LR est faible par rapport au processus de **physisorption**.

Cependant, que ce soit dans le cas du dépôt LL ou du dépôt LR, il n'y a sans doute pas un type unique de processus hétérogène mis en jeu. En fait, dans le premier cas, il y a prédominance de la chimisorption, alors que la physisorption est majoritaire dans le deuxième cas. Cette hypothèse est confirmée par l'observation des dépôts obtenus pour des temps de séjour intermédiaires. La transition continue (bien que rapide) d'un processus de nucléation à l'autre témoigne d'une **compétition** constante entre les deux types de processus hétérogènes.

Comme cela a été montré précédemment, la variation du temps de séjour a pour effet de modifier la composition de la phase gazeuse. De ce fait, ce sont les espèces gazeuses présentes au voisinage de la surface qui orientent le processus de nucléation et donc les processus hétérogènes vers la chimisorption ou la physisorption. En effectuant un parallèle entre les résultats de cette étude et ceux de l'étude sur les processus homogènes (cf. III), il semble que les molécules aliphatiques et les radicaux associés (qui possèdent des sites réactifs

et nécessitent une liaison chimique pour se lier à la surface) soient les meilleurs candidats pour participer à des réactions hétérogènes de type chimisorption, et que les molécules polycycliques, de type HAP, soient plus aptes à se physisorber par l'intermédiaire de leurs orbitales π . Or, il s'avère que, dans les conditions de dépôt LL, les molécules aliphatiques sont très majoritaires en phase gazeuse alors que dans les conditions de dépôt LR, leur concentration chute et celle des molécules polycycliques, type HAP, atteint son maximum.

COMPOSITION ET STRUCTURE

| | |
|---|-----------|
| V 1 - TAUX D'HYDROGENE | 69 |
| V 1 1 – Aspect expérimental | 69 |
| V 1 1 a – <u>Les dépôts de pyrocarbone</u> | 69 |
| V 1 1 b - <u>Analyse SIMS</u> | 70 |
| V 1 1 c - <u>Analyse ERDA</u> | 70 |
| V 1 2 – Résultats et discussion | 71 |
| | |
| V 2 – MORPHOLOGIE DE SURFACE A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE | 71 |
| V 2 1 – Aspect expérimental | 72 |
| V 2 2 – Résultats et discussion | 72 |
| | |
| V 3 – NANOSTRUCTURE | 73 |
| V 3 1 – Aspect expérimental | 73 |
| V 3 1 a – <u>Les dépôts de pyrocarbone</u> | 73 |
| V 3 1 b – <u>Observations en MET</u> | 74 |
| V 3 2 – Résultats | 74 |
| V 3 2 a – <u>Nanostructure du pyrocarbone LL</u> | 74 |
| V 3 2 b – <u>Nanostructure du pyrocarbone LR</u> | 75 |
| V 3 2 c – <u>Transition LL → LR</u> | 76 |
| V 3 2 d – <u>Angle de mouillage, énergies d'adhésion et de cohésion</u> | 77 |
| V 3 3 – Discussion | 77 |

V – COMPOSITION ET STRUCTURE

V 1 – TAUX D’HYDROGENE

Le pyrocarbone est constitué presque uniquement de l’élément carbone. Cependant, avant graphitisation, il contient encore un faible pourcentage d’hydrogène [131]. La littérature ne donne pas de valeur de ce taux d'hydrogène résiduel pour des conditions proches de celles de la présente étude, c'est pourquoi ce taux a été mesuré et confronté à la microtexture pour différents dépôts de pyrocarbone obtenus à $T = 1000^{\circ}\text{C}$ et $P = 2 \text{ kPa}$. Deux techniques d’analyse ont été utilisées : le SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) qui a permis une analyse semi-quantitative et l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) qui a permis une quantification du taux d’hydrogène.

V 1 1 – Aspect expérimental

V 1 1 a – Les dépôts de pyrocarbone

Les analyses en SIMS et en ERDA ont été faites sur les mêmes échantillons. Ces échantillons sont des dépôts de pyrocarbone de $5 \mu\text{m}$ d’épaisseur environ, réalisés sur des substrats plans de silicium monocristallin (100). Les substrats de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$ ont une épaisseur de $400 \mu\text{m}$. Pour les dépôts de pyrocarbone, ils ont été placés en bas de zone chaude, suspendus à un fil de tungstène dans le réacteur présenté au paragraphe III 2 2. Les conditions de dépôts ont été les suivantes :

- **précurseur : propane pur.**
- **pression : $P = 2 \text{ kPa}$.**
- **température : $T = 1000^{\circ}\text{C}$.**
- **temps de séjour t_s compris entre 0,1 et 4 s.**

V 1 1 b – Analyse SIMS

Les analyses en SIMS ont été réalisées à l'INSA de Toulouse. Cette technique permet une analyse élémentaire avec une très forte sensibilité. Elle consiste en un bombardement à l'aide d'ions de quelques keV sur l'échantillon entraînant l'émission d'un certain nombre de particules et de rayonnements dont des ions positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon. Ces ions sont ensuite détectés par spectrométrie de masse [132].

Pour cette étude, l'énergie du faisceau incident de Cs^+ a été fixée 10 keV. Le faisceau a balayé pour chaque échantillon une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ avec une vitesse de pénétration de $30 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$. La zone analysée représentait quant à elle un carré de $8 \times 8 \mu\text{m}^2$, centré sur la zone balayée. Ce sont les ions négatifs qui ont été collectés car ils permettaient d'obtenir la meilleure sensibilité pour l'analyse de l'hydrogène. Pour chaque échantillon, des profils complets de concentration (jusqu'au substrat de silicium) ont été réalisés.

V 1 1 c – Analyse ERDA

Les analyses en ERDA ont été réalisées au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan (CENBG). Cette technique d'analyse nucléaire est utilisée pour l'observation des noyaux très légers, comme l'hydrogène. Un faisceau de particules rencontre la surface de l'échantillon sous incidence rasante. Ce faisceau constitué d'ions lourds de forte énergie engendre une pulvérisation partielle des éléments légers présents dans le matériau analysé. Ces atomes extraits avec des énergies différentes sont comptés par un détecteur, ce qui permet d'obtenir un spectre en énergie. La relation entre l'énergie et la profondeur d'analyse est obtenue par une mesure simultanée en RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) [132 – 134]. Ceci conduit à un profil en concentration atomique de l'élément hydrogène.

Pour l'étude, l'énergie du faisceau incident de He^+ a été fixée à 2,3 MeV. Le faisceau a été réglé avec une incidence de 10° par rapport à la surface, formant ainsi un spot elliptique de 1 mm de large et de 3 mm de long environ. Ces paramètres ont permis une analyse jusqu'à une profondeur $0,3 \mu\text{m}$ environ avec une incertitude sur la concentration estimée à 10 %.

V 1 2 – Résultats et discussion

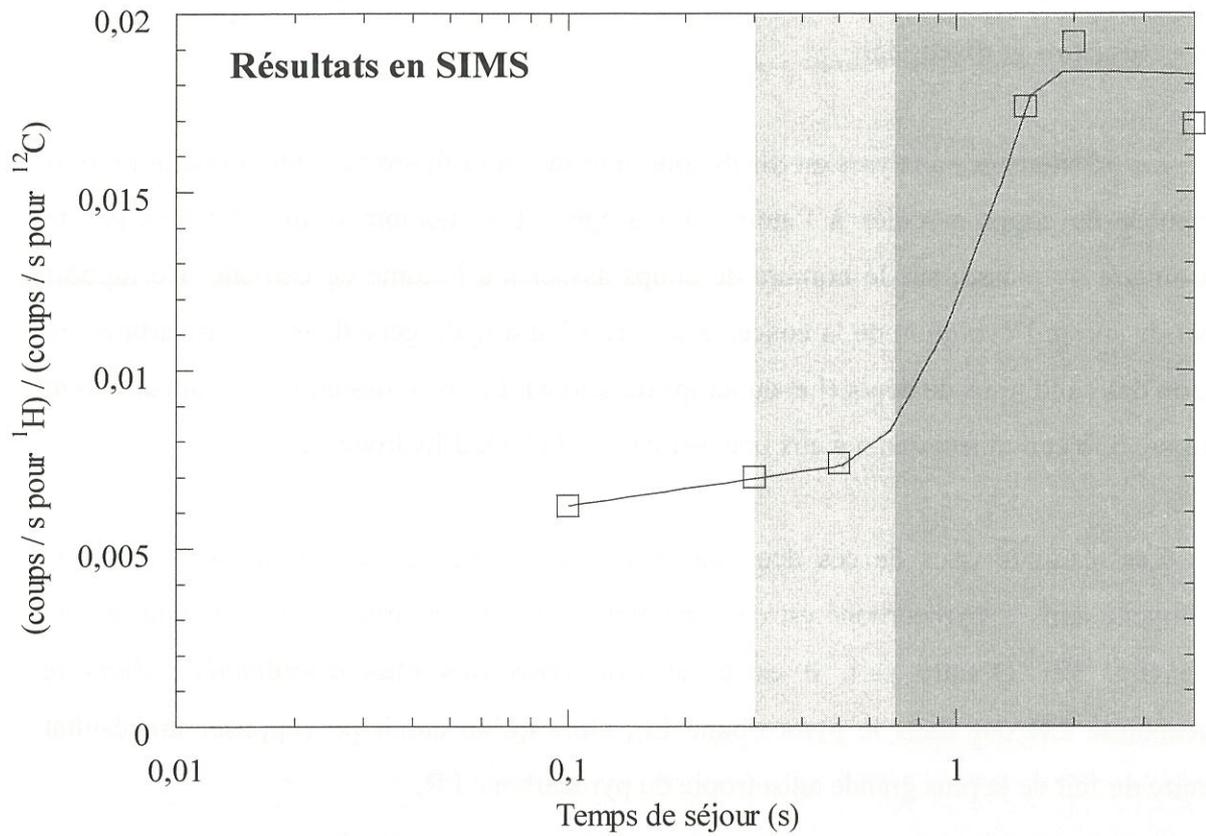
Les résultats des analyses en SIMS sont présentés à la figure 52a qui donne le rapport du nombre de coups associés à l'atome d'hydrogène (i.e. nombre d'ions détectés par le spectromètre de masse) sur le nombre de coups associés à l'atome de carbone. Ce rapport permet de suivre l'évolution de la concentration relative d'hydrogène dans le pyrocarbone en fonction des conditions de dépôt (i.e. du temps de séjour). Les résultats en ERDA apparaissent à la figure 52b et donnent quant à eux une estimation du taux d'hydrogène.

Les résultats issus de ces deux techniques montrent que le pourcentage atomique d'hydrogène dans le pyrocarbone est compris entre 1 et 4 % environ dans les conditions de l'étude (fig. 52). D'autre part, il existe environ **trois fois plus d'hydrogène dans le pyrocarbone LR** que dans le pyrocarbone LL, alors qu'on aurait pu supposer un résultat contraire du fait de la plus grande anisotropie du pyrocarbone LR.

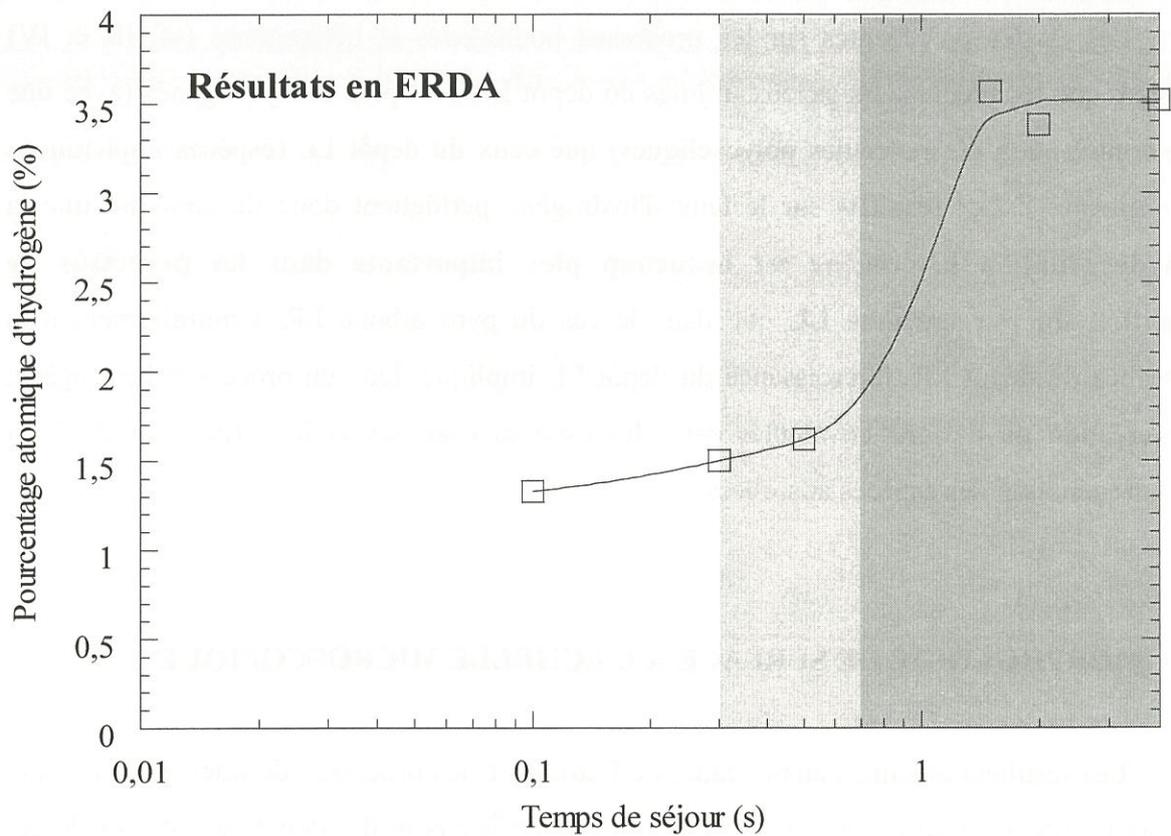
Les études précédentes sur les processus homogènes et hétérogènes (cf. III et IV) montrent que les précurseurs gazeux ultimes du dépôt LR sont plus déshydrogénés (avec une forte contribution de molécules polycycliques) que ceux du dépôt LL (espèces aliphatiques prédominantes). Les résultats sur le taux d'hydrogène permettent donc de conclure que la **déshydrogénation hétérogène est beaucoup plus importante dans les processus de formation du pyrocarbone LL** que dans le cas du pyrocarbone LR. Contrairement à la croissance du dépôt LR, la croissance du dépôt LL implique donc un processus hétérogène, avec création de liaisons covalentes entre les espèces gazeuses et la surface du dépôt et déshydrogénation des espèces adsorbées.

V 2 – MORPHOLOGIE DE SURFACE A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE

Les résultats obtenus dans le cadre de l'étude sur les processus de nucléation (cf. IV) ont montré une nette différence de morphologie de surface pour des dépôts de courtes durées de pyrocarbone LL d'une part et de pyrocarbone LR d'autre part. En vue de conforter ces résultats, il a été envisagé d'étudier en MEB la morphologie de surface de ces types de pyrocarbone dans le cadre de dépôts plus épais.



(a)



(b)

Figure 52 : Evolution du rapport du nombre de coups correspondant à l'atome ^1H sur le nombre de coups correspondant à l'atome ^{12}C obtenu en SIMS (a), et évolution du pourcentage atomique d'hydrogène obtenu en ERDA (b), en fonction du temps de séjour pour des dépôts réalisés à $T = 1000^\circ\text{C}$ et à $P = 2 \text{ kPa}$

V 2 1 – Aspect expérimental

La surface du pyrocarbone a été observée sur les dépôts évoqués en V 1, effectués sur silicium monocristallin. Ces observations ont été réalisées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Le microscope optique est celui utilisé pour les mesures d'angle d'extinction (cf. II 2). Le MEB a été décrit au chapitre IV, relatif à l'étude de la nucléation.

V 2 2 – Résultats et discussion

Les clichés des figures 53 et 54 correspondent à des conditions de dépôts LL et LR types ($T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$, $t_s = 0,2$ et 2 s respectivement).

A l'échelle micrométrique, les deux dépôts présentent en surface des calottes convexes, plus ou moins sphériques, dont la concentration est très supérieure pour le dépôt LR (fig. 53a, 53b et 54a). Leur diamètre peut atteindre environ $5 \mu\text{m}$ pour ces dépôts de 5 à $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les échantillons observés en section transverse montrent qu'elles correspondent à des **cônes de croissance** débouchant à la surface du dépôt (fig. 54b). La densité de cônes est donc nettement plus importante dans le pyrocarbone LR. Notons que cette constatation permet d'expliquer l'aspect des croix de Malte observées en microscopie optique en lumière polarisée qui apparaissent régulières pour le pyrocarbone LL et irrégulières pour le pyrocarbone LR. En effet, il est reconnu que cette irrégularité est due à la perturbation de la réflexion lumineuse causée par la présence des cônes traversants (fig. 17 et 19).

A l'échelle nanométrique, la surface du **pyrocarbone LL** présente une **rugosité de surface**, alors que la surface du **pyrocarbone LR** est **lisse** (fig. 53b et 54c). Cette rugosité du dépôt LL est indépendante du substrat puisqu'elle est aussi constatée sur des dépôts réalisés sur des fibres de carbone par ICPV (fig. 55) et sur les supports plans de HOPG (cf. IV 2 5). En effet, la rugosité de surface du dépôt LL est similaire à la rugosité constatée lors de la nucléation sur HOPG dégradé par plasma (fig. 51d). De même, la surface du pyrocarbone LR est ici lisse comme elle l'était lors de la nucléation sur HOPG clivé (fig. 38) ou sur HOPG dégradé par plasma (fig. 51b). Notons enfin que la rugosité du pyrocarbone LL est une rugosité de quelques dizaines de nanomètre, c'est à dire du même ordre de grandeur que la

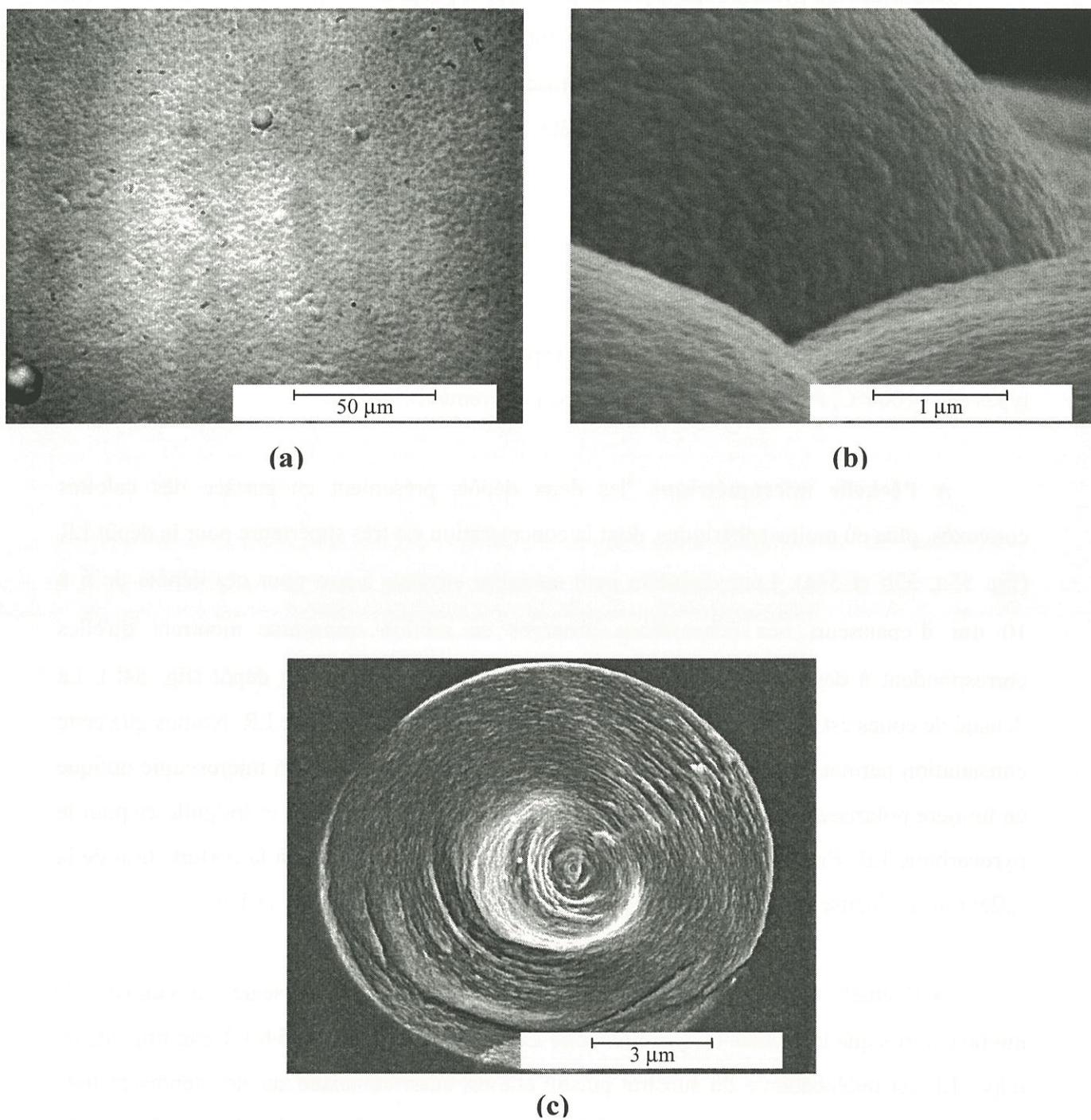


Figure 53 : Clichés de microscopie optique (a) et de MEB (b et c) d'un dépôt de pyrocarbone LL sur substrat plan de Silicium monocristallin obtenu pour $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 0,2 \text{ s}$

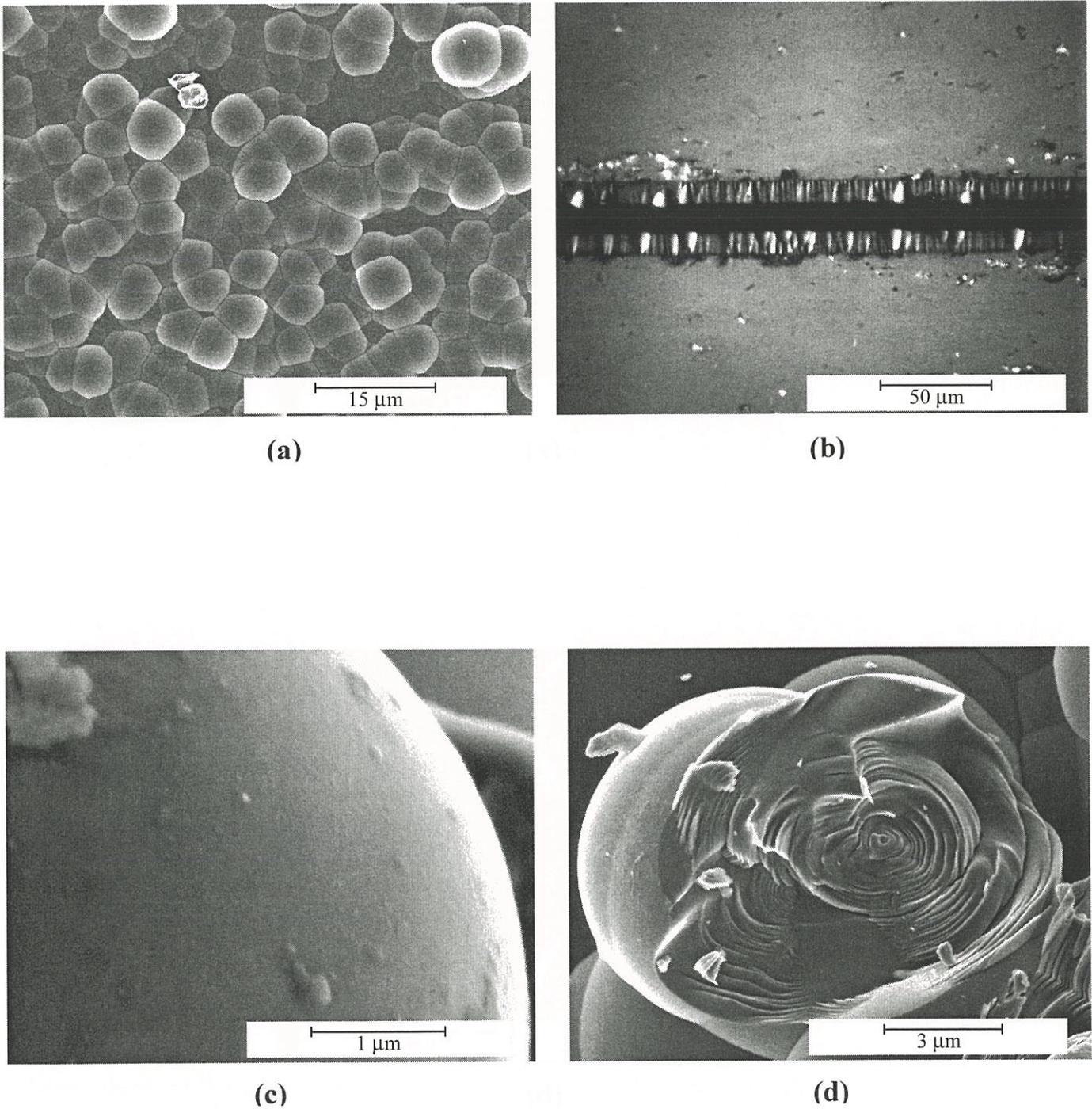
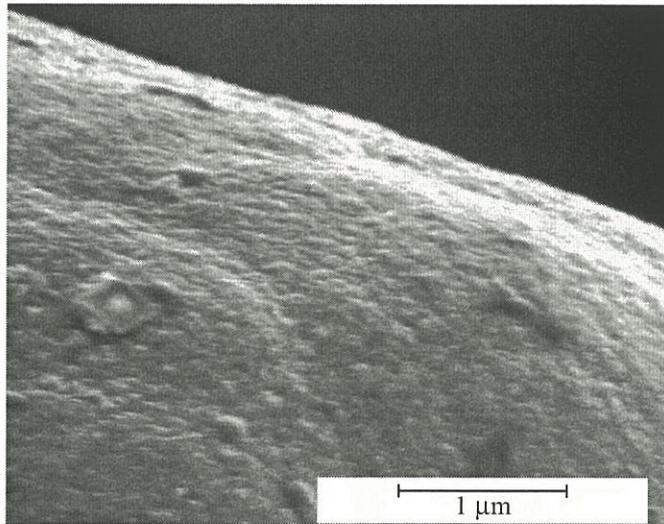
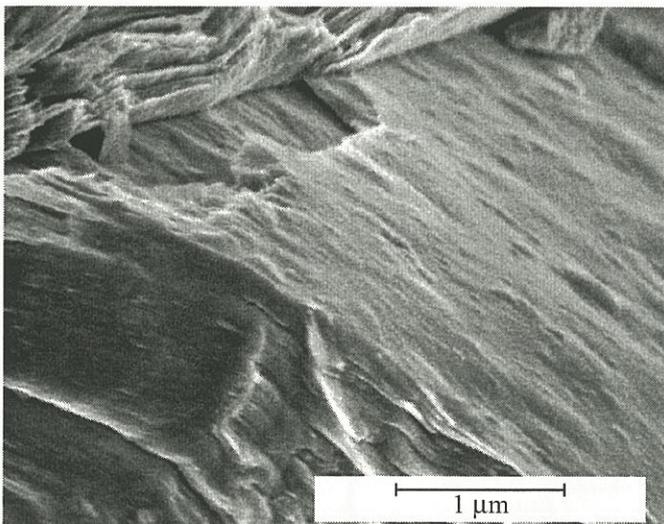


Figure 54 : Clichés MEB de la surface d'un dépôt de pyrocarbone LR sur substrat plan de silicium monocristallin obtenu pour $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 2 \text{ s}$ (a, c et d), et cliché de microscopie optique d'une coupe transverse du même dépôt (b)



(a)



(b)

Figure 55 : Clichés MEB de dépôts de pyrocarbones LL (a) et LR (b) infiltrés au sein de préformes fibreuses de carbone : $T = 970^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 0,2 \text{ s}$ (a)
 $T = 1080^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 0,03 \text{ s}$ (b)

taille des "nodules" observés à la surface des "lignes" de dépôt dans le cas de la nucléation sur HOPG.

Les observations de cônes "étêtés" témoignent du caractère laminaire des deux types de dépôt et de la meilleure organisation structurale de la microtexture LR par rapport à la microtexture LL (fig. 53c et 54d). Les feuillets du pyrocarbone LR apparaissent nettement, alors que le pyrocarbone LL présente une structure moins anisotrope, avec des feuillets moins bien définis.

V 3 – NANOSTRUCTURE

Ce paragraphe est consacré à l'étude de la structure du pyrocarbone. Cette étude a notamment pour objectif de mettre en évidence d'éventuelles différences entre les microtextures LL et LR à l'échelle nanométrique. Une série d'échantillons a été élaborée pour une large gamme de temps de séjour (à $T = 1000^{\circ}\text{C}$ et $P = 2 \text{ kPa}$) et observée par Microscopie Electronique en Transmission (MET), afin de mettre en évidence des paramètres nanostructuraux évoluant avec la microtexture.

V 3 1 – Aspect expérimental

V 3 1 a – Les dépôts de pyrocarbone

L'étude par MET a été menée sur des dépôts courts effectués dans le réacteur décrit précédemment (cf. III 2 2). Le pyrocarbone a été déposé sur des **grilles de carbone** placées en bas de zone chaude, suspendues à un fil de tungstène. Ces grilles constituées de fibres de carbone tressées ont été obtenues à partir de morceaux de tissu ex-cellulose de Migaline, découpés à l'emporte-pièce et carbonisés à 1200°C sous atmosphère inerte (N_2). Le diamètre de ces grilles (3 mm) a été choisi afin qu'elles s'adaptent au porte-échantillon du microscope. Les échantillons ont été observés sans préparation spécifique, donc sans opération d'amincissement ionique qui aurait pu engendrer des modifications structurales de

l'échantillon. Les conditions de dépôt ont été les suivantes :

- **précurseur : propane pur.**
- **pression : $P = 2$ kPa.**
- **température : $T = 1000^{\circ}\text{C}$.**
- **temps de séjour t_s compris entre 0,1 et 4 s.**
- **durée de dépôt : $d = 5$ mn.**

V 3 1 b – Observations en MET

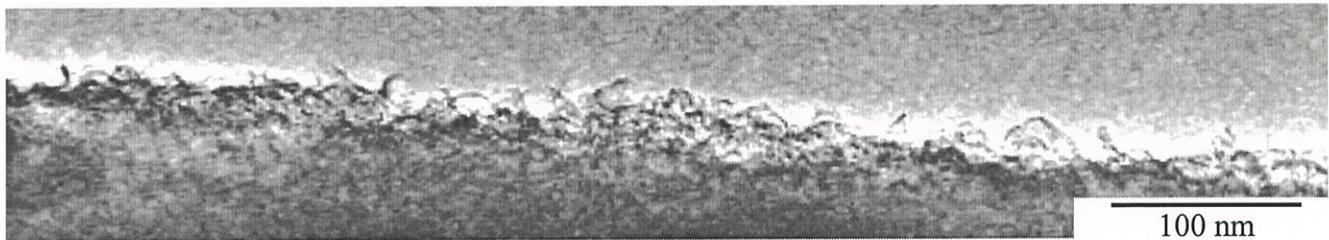
L'absence de préparation a permis un transfert direct du réacteur au microscope¹, et une observation du pyrocarbone "brut de dépôt". L'analyse a ainsi été effectuée sur les dernières couches de carbone formées, ce qui revient quasiment à observer le pyrocarbone en cours de croissance. Les échantillons ont été examinés à faible courant ("low dose") à 300 kV. Pour les dépôts de faible épaisseur, la transparence était suffisante pour obtenir le contraste de phase et même pour observer le dépôt à plat sur certaines fibres dépliées. Les images en franges de réseau à haute résolution ont permis en particulier d'estimer le paramètre L_2 des couches de carbone (fig. 12). Les échantillons ont également été observés au MEB pour faire le lien entre la microstructure et la nanostructure.

V 3 2 – Résultats

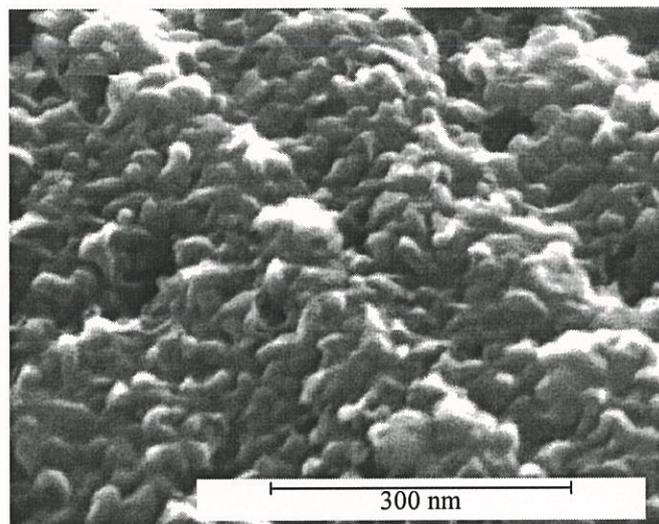
V 3 2 a – Nanostructure du pyrocarbone LL

La surface du pyrocarbone LL observée en MET à faible grandissement présente un foisonnement produit par la **croissance désorientée des couches de carbone** qui le constituent, certaines de ces couches se développant même perpendiculairement à la surface du substrat (fig. 56a). Ce phénomène permet d'expliquer la rugosité de surface observée en MEB et déjà évoquée précédemment (cf. IV 2 5 et V 2 2). La figure 56b montre ce dépôt granuleux qui ondule sur les stries de la fibre ex-cellulose ayant servi de support.

¹ Philips CM-30-ST



(a)



(b)

Figure 56 : Cliché MET (fond clair, faible grandissement) d'un dépôt de pyrocarbone LL obtenu pour $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 0,05 \text{ s}$ (a) et cliché du même dépôt en MEB (b)

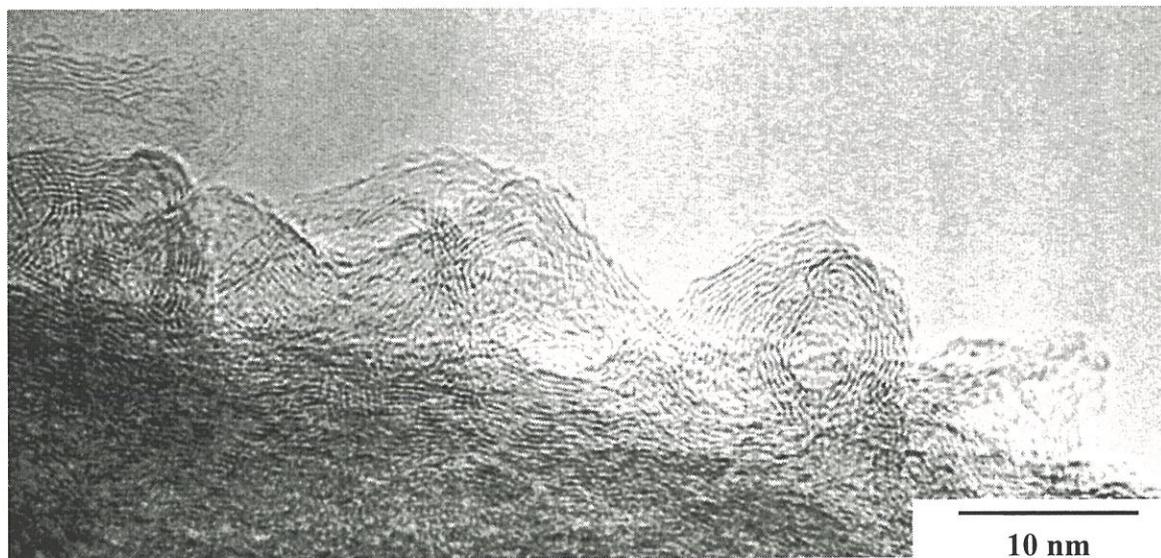
La surface du pyrocarbone LL ($t_s = 0,05, 0,1$ et $0,3$ s) observée en franges de réseau présente une concentration importante de **figures de croissance**, objets principalement en forme d'arches, constitués d'un ensemble de couches (fig. 57). Parfois, on peut observer aussi des couches isolées se développant avec un angle important par rapport au plan d'anisotropie. Les figures de croissance se distinguent par deux caractéristiques structurales : (i) **une extension latérale importante des couches**, et (ii) **l'existence de nombreuses courbures de couches**. Dans les zones de dépôt exemptes de figures de croissance (zones plus abondantes pour les temps de séjour de la transition microtexturale), les couches s'orientent parallèlement à la surface du substrat, elles sont moins étendues et présentent moins de courbures.

Les figures de croissance créent de façon intrinsèque une **porosité** à l'intérieur du dépôt et permettent donc d'expliquer la faible densité du pyrocarbone LL. En effet, bien que les couches soient étendues et généralement bien formées, aux courbures près, la densité à l'hélium reste faible ($\sim 1,6$). On peut en conclure que l'hélium ne pénètre pas dans ces porosités, et que, par conséquent, ces porosités sont fermées.

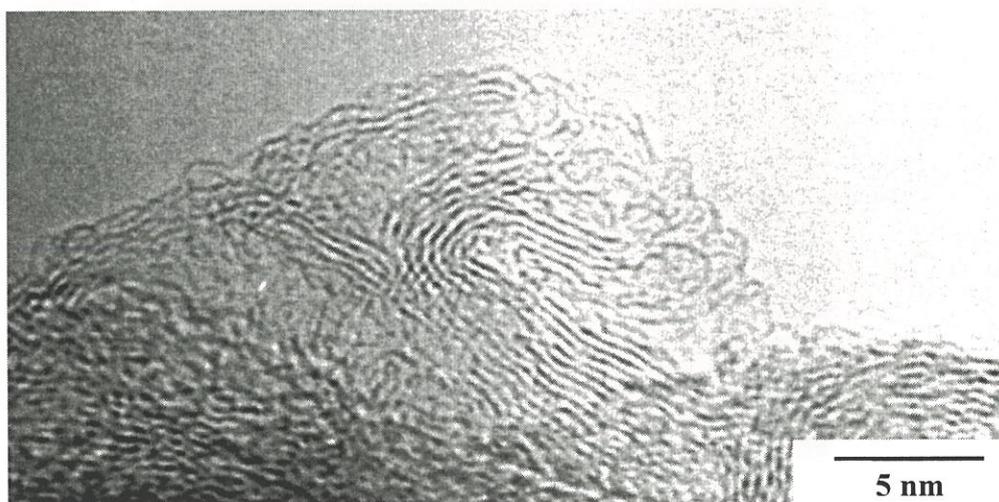
V 3 2 b – Nanostructure du pyrocarbone LR

La surface de croissance du pyrocarbone LR est très différente de celle du pyrocarbone LL. L'observation en franges de réseau révèle une **extension des couches limitée** et une **nanostructure très orientée**, parallèlement au plan d'anisotropie (fig. 58a). Les courbures de couche sont en quantité très limitée. Le pyrocarbone LR se caractérise par l'absence des figures de croissance et par la forte compacité du dépôt qui explique sa densité à l'hélium élevée ($2,05 - 2,1$).

Cette organisation du pyrocarbone LR à l'échelle nanométrique permet de comprendre l'aspect lisse de la surface du dépôt observé en MEB, qui avait déjà été mis en évidence précédemment (cf. IV 2 5 et V 2 2). Sur la figure 58b, on retrouve ce dépôt lisse avec la présence de cônes de croissance émergents, caractéristiques du pyrocarbone LR.

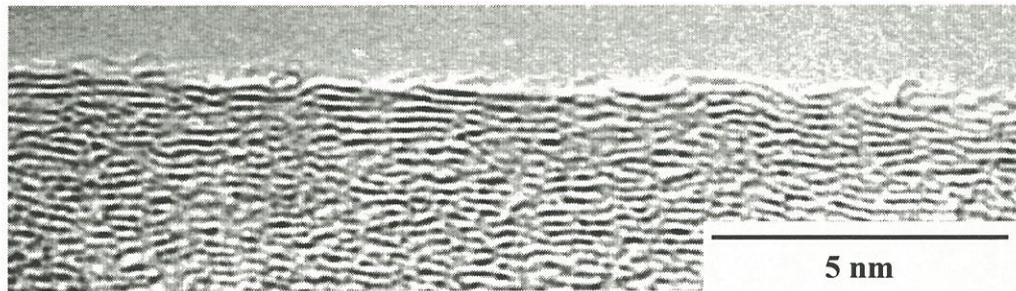


(a)

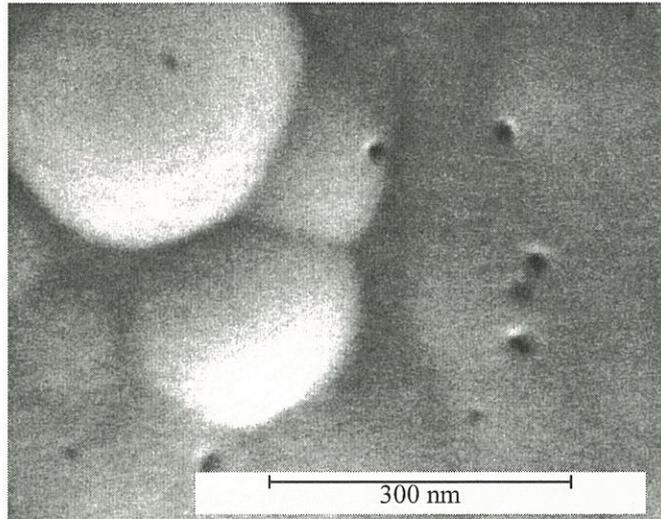


(b)

Figure 57 : Clichés MET en franges de réseau de la surface du pyrocarbone LL obtenu pour $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 0,05 \text{ s}$



(a)



(b)

Figure 58 : Cliché MET en franges de réseau d'un dépôt de pyrocarbone LR obtenu pour $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 4 \text{ s}$ (a) et cliché du même dépôt en MEB (b)

V 3 2 c – Transition LL → LR

Pour les temps de séjour intermédiaires, la surface de dépôt évolue progressivement de l'aspect accidenté observé dans les conditions de dépôt LL à une surface parfaitement lisse observée dans les conditions de dépôt LR (fig. 59).

Quand les temps de séjour augmentent, la concentration des figures de croissance diminue pour laisser place à des plages de dépôts anisotropes constitués de plus petites couches très orientées (fig. 60). Les figures de croissance disparaissent à $t_s = 2$ s. La distribution en taille des figures reste quasiment invariante avec le temps de séjour, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

La diminution de la concentration des figures de croissance s'accompagne de la diminution de l'extension latérale moyenne des couches de carbone (i.e. moyenne des valeurs du paramètre L_2). Les deux phénomènes sont complètement liés puisque les figures de croissance sont constituées des couches les plus étendues. Pour confirmer la variation de l'extension des couches L_2 en fonction du temps de séjour, un comptage statistique des longueurs de franges obtenues en MET a été réalisé. Le paramètre L_2 correspond à l'extension curviligne des franges de réseau entre deux chutes de contraste ou changement brutal de direction de la frange. La moyenne des valeurs de L_2 données par ce comptage varie de 5,77 nm pour $t_s = 0,05$ s à 1,69 nm pour $t_s = 4$ s (fig. 61). Cette moyenne est quasiment constante dans le domaine de dépôt LR et augmente brutalement au niveau de la transition LR → LL.

Le paramètre L_2 du pyrocarbone LL déposé à $t_s = 0,05$ s présente une **distribution très étalée**, avec certaines extensions de couches de l'ordre de 20 nm (fig. 62). Quand le temps de séjour augmente, cette distribution se concentre progressivement vers les faibles valeurs de L_2 , pour atteindre dans les conditions de dépôt LR une **distribution très resserrée** (à $t_s = 4$ s, les couches mesurées présentent toutes une extension inférieure à 4 nm) avec un maximum à 1,5 nm environ, correspondant approximativement à la taille d'un motif composé de quatre molécules de coronène accolées (schéma 3).

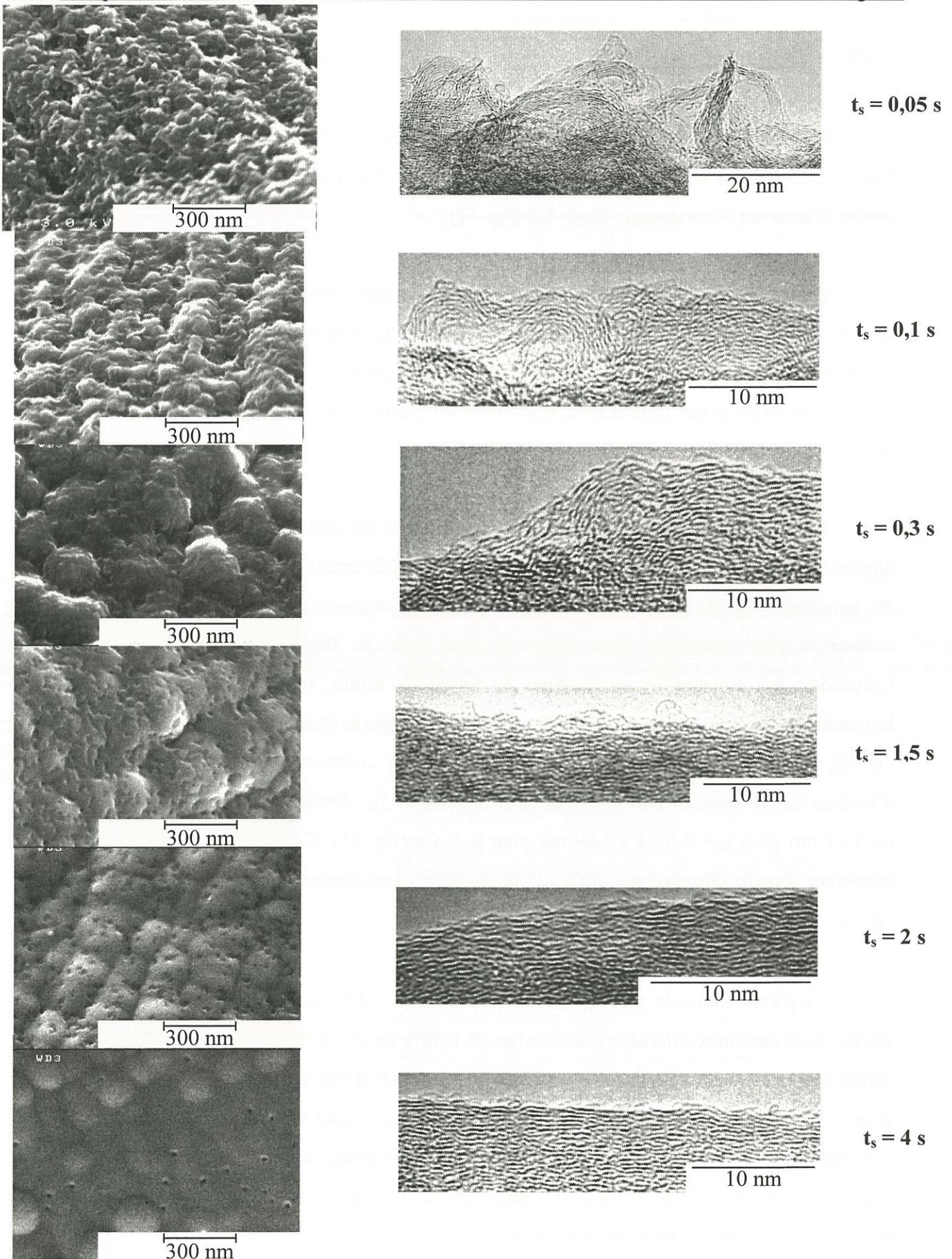


Figure 59 : Clichés MEB et clichés MET en franges de réseau de dépôts de pyrocarbone obtenus pour $T = 1000^\circ\text{C}$, $P = 2 \text{ kPa}$ et $t_s = 0,05$ à 4 s

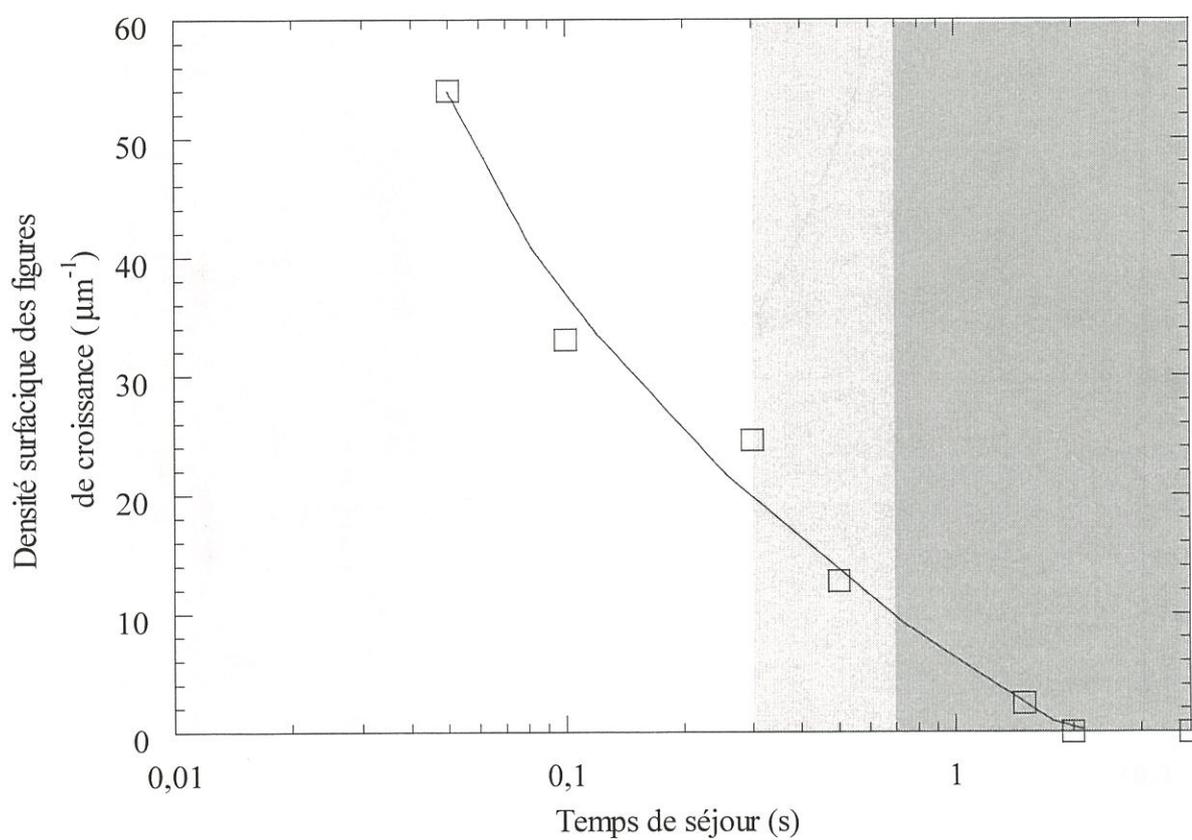


Figure 60 : Evolution de la concentration des figures de croissance en fonction du temps de séjour pour des dépôt réalisés à T = 1000°C et à P = 2 kPa

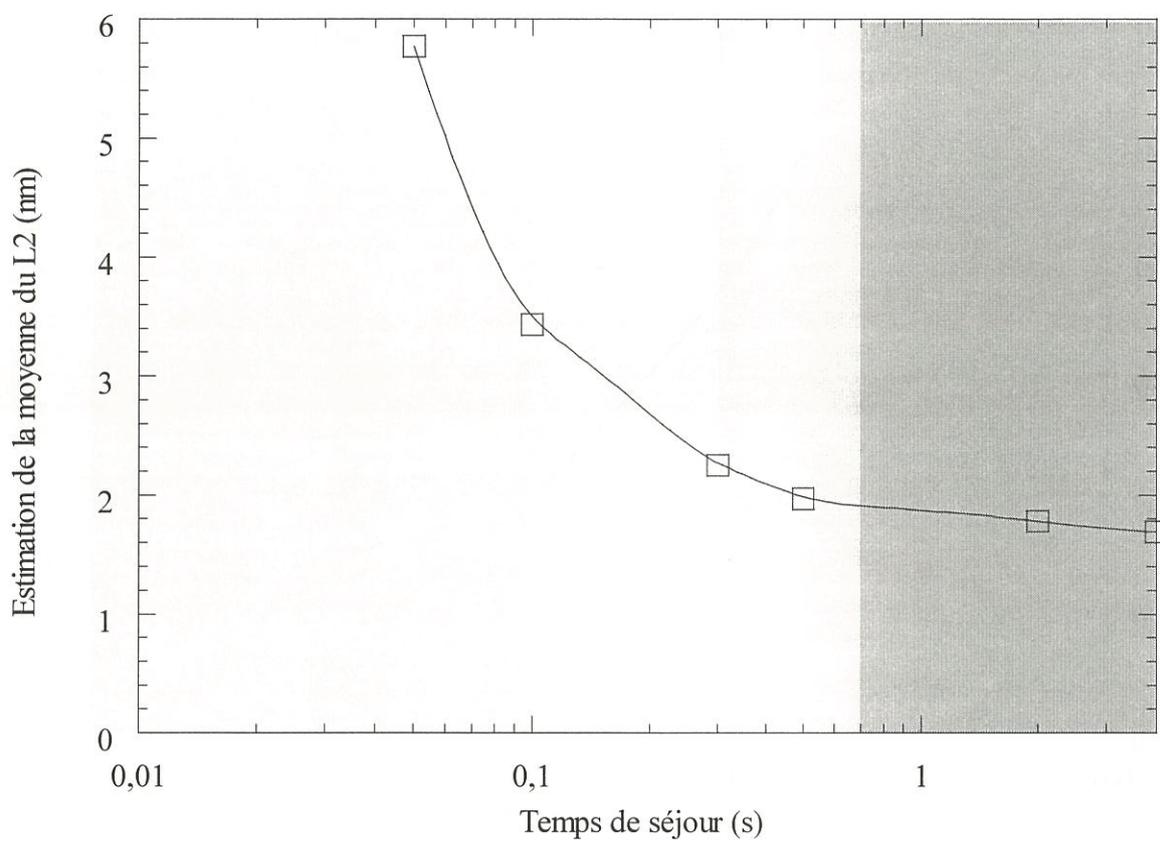


Figure 61 : Evolution de la valeur moyenne de L_2 estimée en fonction du temps de séjour pour des dépôt réalisés à $T = 1000^\circ\text{C}$ et à $P = 2 \text{ kPa}$

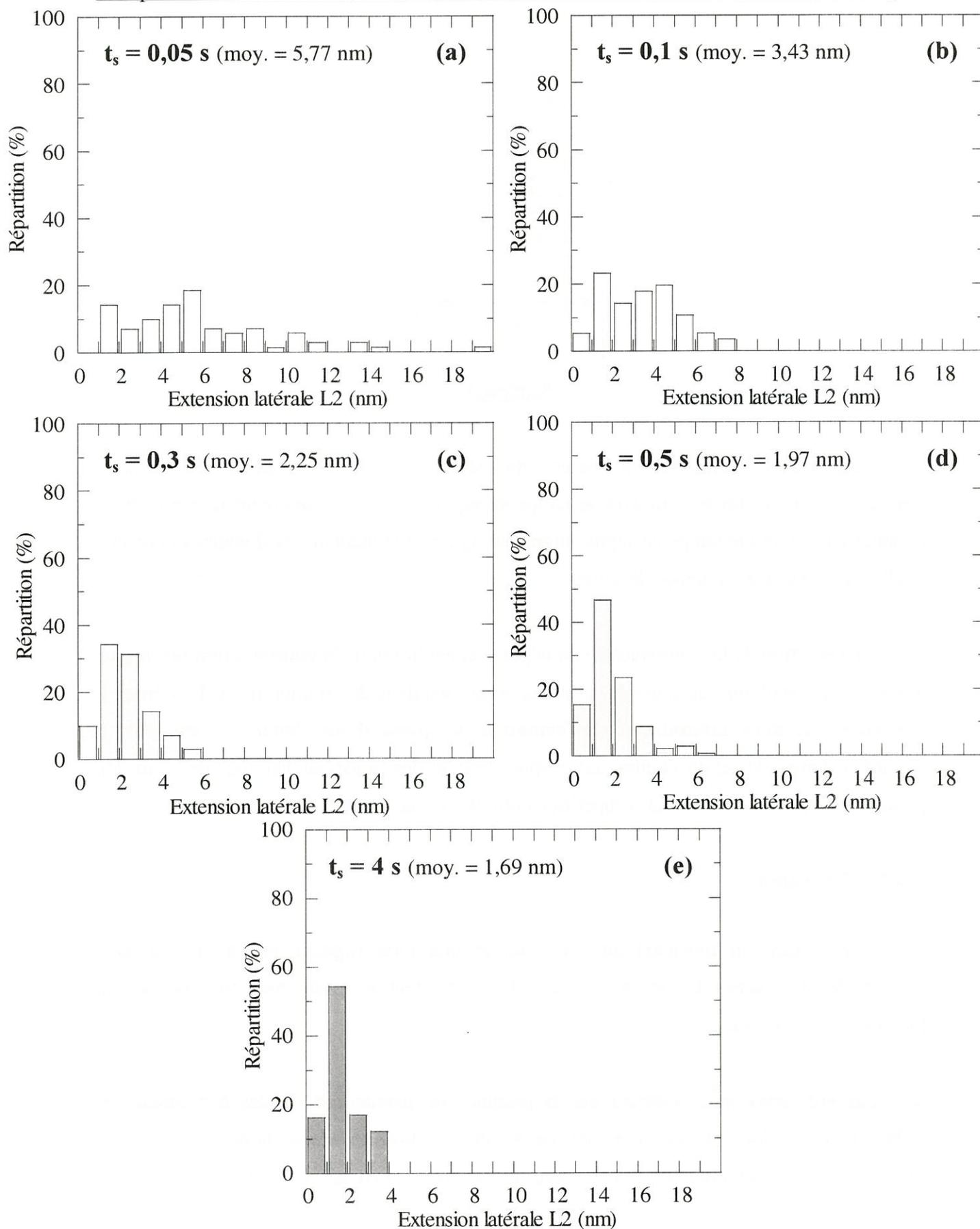


Figure 62 : Evolution de la distribution des extensions latérales des couches L_2 en fonction du temps de séjour pour des dépôts réalisés à $T = 1000^\circ\text{C}$ et $P = 2 \text{ kPa}$

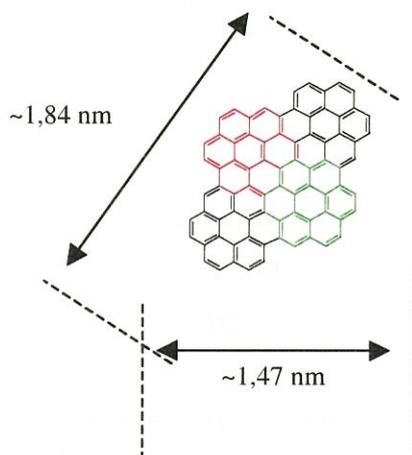


Schéma 3

L'extension latérale des domaines cohérents L_1 , bien qu'elle n'ait pas été mesurée, semble évoluer très faiblement avec le temps de séjour. Ainsi, le paramètre L_2 tend vers la paramètre L_1 quand le temps de séjour augmente. Quant à la hauteur des domaines cohérents l_c , elle augmente avec le temps de séjour.

L'évolution de la nanostructure du dépôt (i.e. évolution de la concentration des figures de croissance, évolution de la moyenne des L_2 , évolution de la distribution des L_2) confirme la coexistence de **deux mécanismes de formation** des pyrocarbones laminaires sur toute la gamme de temps de séjour étudiée. Le chapitre traitant des processus hétérogènes avait déjà permis de mettre en évidence la compétition entre deux mécanismes (cf. IV).

V 3 3 – Discussion

La surface du **pyrocarbone LL** possède une forte rugosité liée à la croissance désorientée des couches de carbone. Ces couches présentent de nombreuses courbures et une forte extension latérale.

Les courbures peuvent s'expliquer par la présence de pentagones (cycles à 5 atomes de carbone) au sein des couches ou encore par des perturbations du réseau hexagonal dues à la présence de zones défectueuses contenant des atomes de carbone sp^3 . L'origine des

pentagones peut être liée à la présence dans la phase gazeuse de molécules qui peuvent induire une courbure dans le dépôt (molécules contenant un cycle en C_5). Cependant, les deux types de défauts peuvent être aussi reliés aux réactions chimiques hétérogènes entre les espèces gazeuses et le dépôt, notamment quand les espèces gazeuses sont aliphatiques, donc ne possédant pas de cycle aromatique en C_6 (i.e. n'intégrant pas au stade moléculaire l'organisation hexagonale des couches de graphène). Les analyses de la phase gazeuse en IRTF n'ont pas mis en évidence d'espèces en C_5 (ex. cyclopentadiène) et ont souligné l'importance des espèces aliphatiques dans les conditions de dépôt LL, ce qui conforte ainsi la deuxième hypothèse, la première hypothèse concernant l'origine des pentagones reste cependant possible, d'autant plus que les analyses en CG / SM ont révélé la présence d'espèces polycycliques avec pentagone(s).

Du fait de la présence de ces courbures, le site le plus réactif de nombreuses couches présentes en surface, à savoir leur extrémité, est facilement accessible aux espèces gazeuses, ce qui favorise leur extension latérale. La tendance à l'extension dans les conditions de dépôt LL est renforcée par la forte concentration des espèces aliphatiques qui se lient au dépôt uniquement par des réactions de chimisorption.

La forte extension latérale de couches présentant un angle important avec le plan d'anisotropie est à l'origine de la formation des nombreuses figures de croissance dans le pyrocarbone LL. Ces figures sont constituées d'un empilement de couches épousant la forme de la couche désorientée initiale. En cours de croissance, les ensembles de couches ainsi formés se replient vers le reste du dépôt pour donner naissance à des figures en forme d'arche qui s'apparentent aux structures de forme " Ω " mises en évidence par X. Bourrat et al. [105] et qui sont à l'origine de la faible densité du pyrocarbone LL. Les dimensions des figures de croissance sont du même ordre de grandeur que celles des "nodules" observés sur les "lignes" de nucléation sur HOPG (cf. IV 2 3) et que la rugosité du pyrocarbone LL déposé sur HOPG dégradé par plasma (cf. IV 2 5) ou sur fibres (cf. V 2). Il s'agit bien des mêmes "objets".

Cette étude confirme les hypothèses avancées dans le chapitre sur la nucléation et permet de penser que le dépôt du pyrocarbone LL est contrôlé par les **processus chimiques hétérogènes** que ce soit dans la phase de nucléation ou dans la phase de croissance latérale

des couches de carbone. Un tel mécanisme de dépôt, avec notamment une **forte déshydrogénation hétérogène**, conduit à des cinétiques relativement lentes (par rapport au dépôt LR), comme l'ont montré des études antérieures [135].

Contrairement au dépôt LL, la surface du **pyrocarbone LR** est lisse à l'échelle nanométrique en raison de la croissance très orientée des couches de carbone dans le plan d'anisotropie du dépôt. Pour les forts temps de séjour, l'extension latérale des couches est limitée et les figures de croissance sont inexistantes. Ces observations à l'échelle nanométrique explique l'absence de rugosité de surface constatée en MEB (cf. V 2). Le mécanisme de formation du pyrocarbone LR suppose une **nucléation continue** de "germes" ou motifs polyaromatiques essentiellement par **physisorption** avec une **croissance latérale très limitée**. Ce mécanisme avec une **déshydrogénation hétérogène plus limitée** conduit à des cinétiques plus rapides que pour le dépôt LL [135].

Les résultats montrent que l'extension moyenne L_2 des couches de carbone dans les conditions de dépôt LR est proche de la taille de certaines molécules polyaromatiques observées dans l'étude des processus homogènes (cf. III). Cette étude de la phase gazeuse avait mis en évidence la forte baisse de la concentration des espèces aliphatiques pour les forts temps de séjour et au contraire la forte augmentation de la concentration des espèces polycycliques de type HAP au niveau de la transition LL \rightarrow LR. Le caractère "brutal" de la transition

LL \rightarrow LR semble donc lié à un seuil de concentration de "germes" en phase gazeuse (i.e. molécules polyaromatiques) nécessaire pour recouvrir la surface de dépôt suffisamment rapidement en favorisant l'orientation de la croissance dans le plan d'anisotropie. Si ce seuil n'est pas atteint, la croissance désorientée du pyrocarbone LL prend le pas, conduisant à la formation de figures de croissance de plus en plus abondantes.

INFILTRATION D'UN MILIEU POREUX

| | |
|--|-----------|
| VI 1 – ASPECT EXPERIMENTAL | 80 |
| VI 1 1 – Conditions d'infiltration | 80 |
| VI 1 2 – Caractérisation microtexturale | 81 |
| VI 1 3 – Conditions d'analyse de la phase gazeuse après diffusion dans un milieu poreux | 81 |
| VI 2 – EVOLUTION MICROTTEXTURALE AU SEIN DES PREFORMES INFILTREES | 82 |
| VI 2 1 – Résultats | 82 |
| VI 2 2 – Discussion | 83 |
| VI 3 – EVOLUTION DE LA PHASE GAZEUSE APRES DIFFUSION AU SEIN DE PREFORMES | 85 |
| VI 3 1 – Résultats | 85 |
| VI 3 2 – Comparaison avec les analyses en l'absence de préforme | 85 |
| VI 3 3 – Evolution de la phase gazeuse et évolution microtexturale au sein de préformes | 87 |

VI – INFILTRATION D'UN MILIEU POREUX

Le pyrocarbone de microtexture LR étant le seul graphitisable, il conduit en tant que matrice, après traitement thermique, à des composites C/C présentant de bonnes caractéristiques mécaniques et thermiques. Il est donc intéressant de maîtriser une infiltration homogène de ce type de pyrocarbone au sein d'une préforme fibreuse. Dans cette perspective, une étude de profils de microtexture au sein de telles préformes a été envisagée en fonction des paramètres température et temps de séjour. De plus, une analyse par spectrométrie IRTF de la phase gazeuse après diffusion à travers une préforme fibreuse a été réalisée en vue de mettre en évidence les phénomènes qui contrôlent les processus d'infiltration du pyrocarbone et de conforter les hypothèses émises sur le processus de dépôt des deux types de pyrocarbone laminaire.

VI 1 – ASPECT EXPERIMENTAL

VI 1 1 – Conditions d'infiltration

Le réacteur est celui présenté au paragraphe III 2 2. Pour les expériences d'infiltration, les substrats sont des préformes fibreuses cylindriques ($\varnothing = 19$ mm, $h = 17$ mm). Celles-ci sont constituées d'un empilement de tissus de fibres de carbone ex-PAN aiguilletées et possèdent une porosité initiale d'environ 75 % et une densité apparente comprise entre 0,34 et 0,40 g/cm³. Ces préformes ont été positionnées dans la partie inférieure de la zone chaude suspendues par un fil de tungstène, avec les plis de la préforme orientés perpendiculairement à l'axe du réacteur. Les conditions d'infiltration sont les suivantes :

- précurseur : propane pur.
- pression : $P = 2$ kPa.
- températures T comprises entre 900 et 1080°C.
- temps de séjour t_s , compris entre 0,03 et 1,5 s.

Le temps de séjour est ici celui des gaz dans le milieu libre, c'est à dire à l'extérieur de la préforme. Le volume de la préforme a été soustrait au volume de la zone chaude dans le calcul du temps de séjour.

Les durées d'infiltration (i.e. de densification) ont été déterminées de façon à obtenir un dépôt de pyrocarbone de 2 μm minimum sur l'ensemble des fibres de la préforme. Cette épaisseur est nécessaire à une mesure correcte de l'angle d'extinction des croix de Malte en microscopie optique.

VI 1 2 – Caractérisation microtexturale

Après infiltration, les préformes sont préparées pour la caractérisation microtexturale. Une épaisseur de 1 mm est retirée en haut et en bas des préformes densifiées. La partie centrale est ensuite coupée axialement, puis l'une des moitiés est enrobée dans une résine époxyde et polie.

La microtexture de la matrice de pyrocarbone a été caractérisée en microscopie optique par la mesure des angles d'extinction (A_e) des croix de Malte en lumière polarisée (cf. II 2). Des profils d'angle d'extinction ont été établis radialement de la surface vers le cœur des préformes à 5 mm environ du bord supérieur. Les valeurs d'angles données dans ce travail sont des moyennes sur 5 mesures.

VI 1 3 – Conditions d'analyse de la phase gazeuse après diffusion dans un milieu poreux

Pour cette étude comme pour l'étude du paragraphe III 2, le réacteur est couplé au spectromètre infra-rouge afin d'effectuer des analyses in-situ de la phase gazeuse. Cependant, le montage expérimental se distingue du précédent par la configuration interne du réacteur. En effet, pour étudier l'effet de la diffusion en milieu poreux sur la composition de la phase gazeuse, une préforme annulaire ($\varnothing_{\text{ext}} = 27 \text{ mm}$, $h = 60 \text{ mm}$, $e = 4 \text{ mm}$) est enfichée dans deux tubes en alumine de telle sorte que le réacteur soit constitué de deux zones concentriques distinctes dont l'unique lieu d'échange est la préforme fibreuse (fig. 63). Pour chaque condition explorée, la préforme est centrée sur la zone chaude. Afin d'éviter tout phénomène convectif, l'interstice entre le tube supérieur et la préforme est obturé par une colle à base de

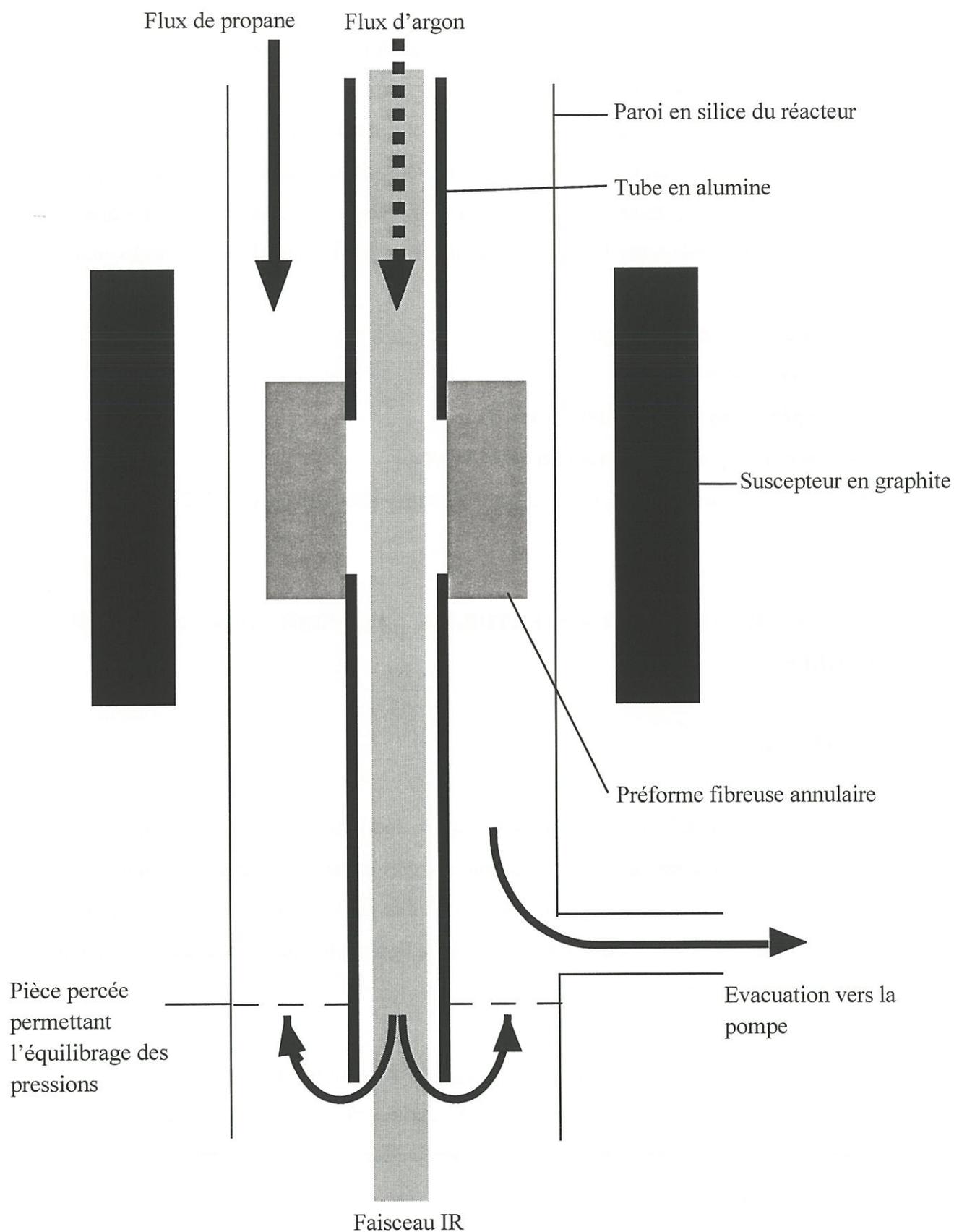


Figure 63 : Schéma du montage mis en place pour l'analyse en spectrométrie IRTF in-situ de la phase gazeuse après diffusion dans un milieu poreux

carbone. Dans cette configuration, le précurseur est introduit dans la zone externe du réacteur. Un flux d'argon est injecté dans la zone interne pour empêcher la phase gazeuse issue de la diffusion dans la préforme de stagner, voire de remonter dans la partie supérieure de la zone interne. Un système de communication à la base des deux zones concentriques permet l'écoulement de la phase gazeuse présente dans la zone interne vers le système de pompage et l'équilibrage des pressions entre les deux zones du réacteur. Les conditions d'étude sont les suivantes :

- **précurseur : propane pur.**
- **pression : $P = 2$ kPa.**
- **températures $T = 900, 1000$ et 1080°C .**
- **temps de séjour t_s , compris entre $0,015$ et 4 s.**

Comme dans l'étude sans substrat, ces analyses sont semi-quantitatives (cf. III 2 2 b).

VI 2 – EVOLUTION MICROTTEXTURALE AU SEIN DES PREFORMES INFILTREES

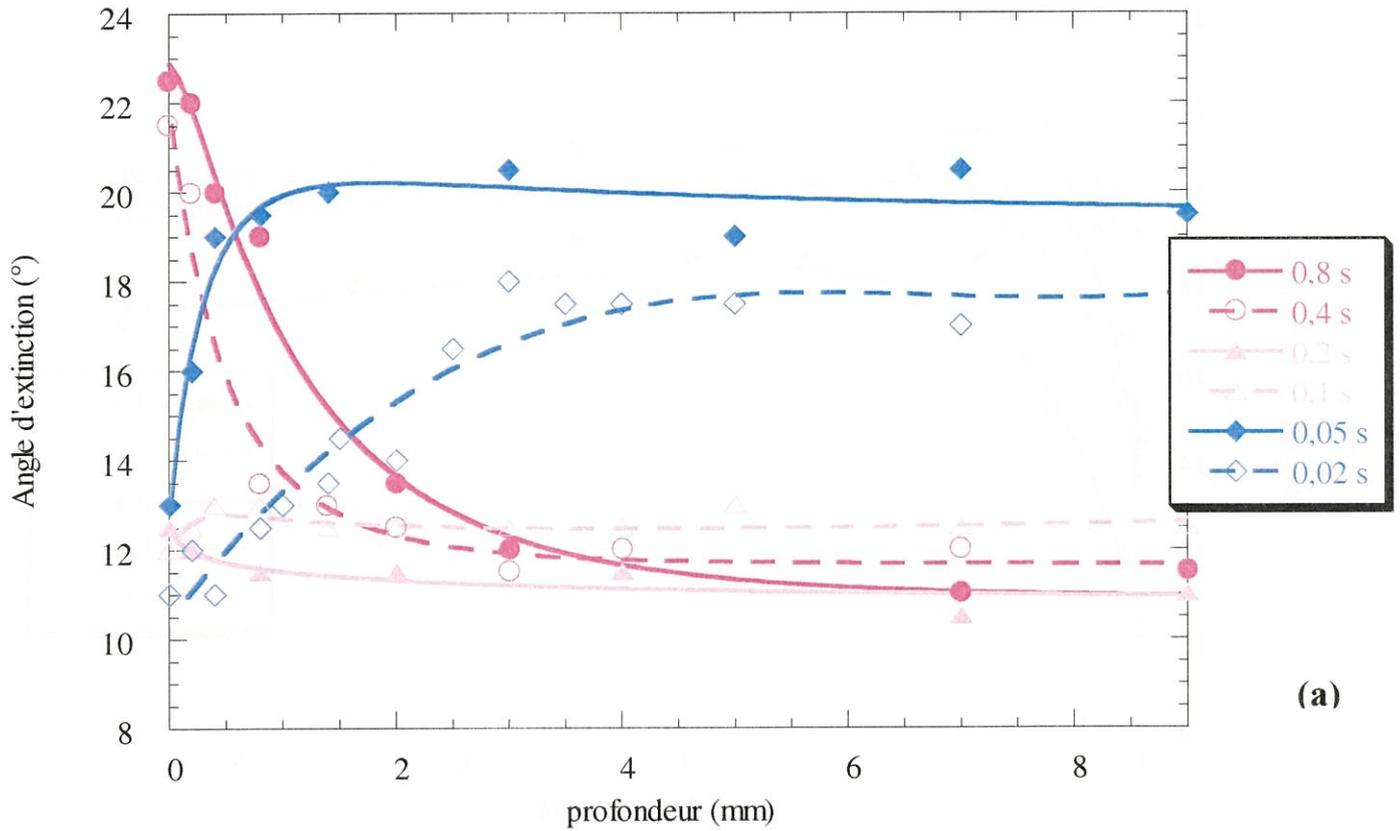
VI 2 1 – Résultats

Les figures 64 et 65 présentent une sélection de demi-profil d'angles d'extinction issus des observations microscopiques effectuées sur les préformes densifiées. Ces demi-profil vont de la surface vers le centre des préformes, c'est à dire de 0 à 9 mm avec l'origine placée à la surface. L'ensemble des résultats est résumé à la figure 66 sous forme d'un diagramme température / temps de séjour.

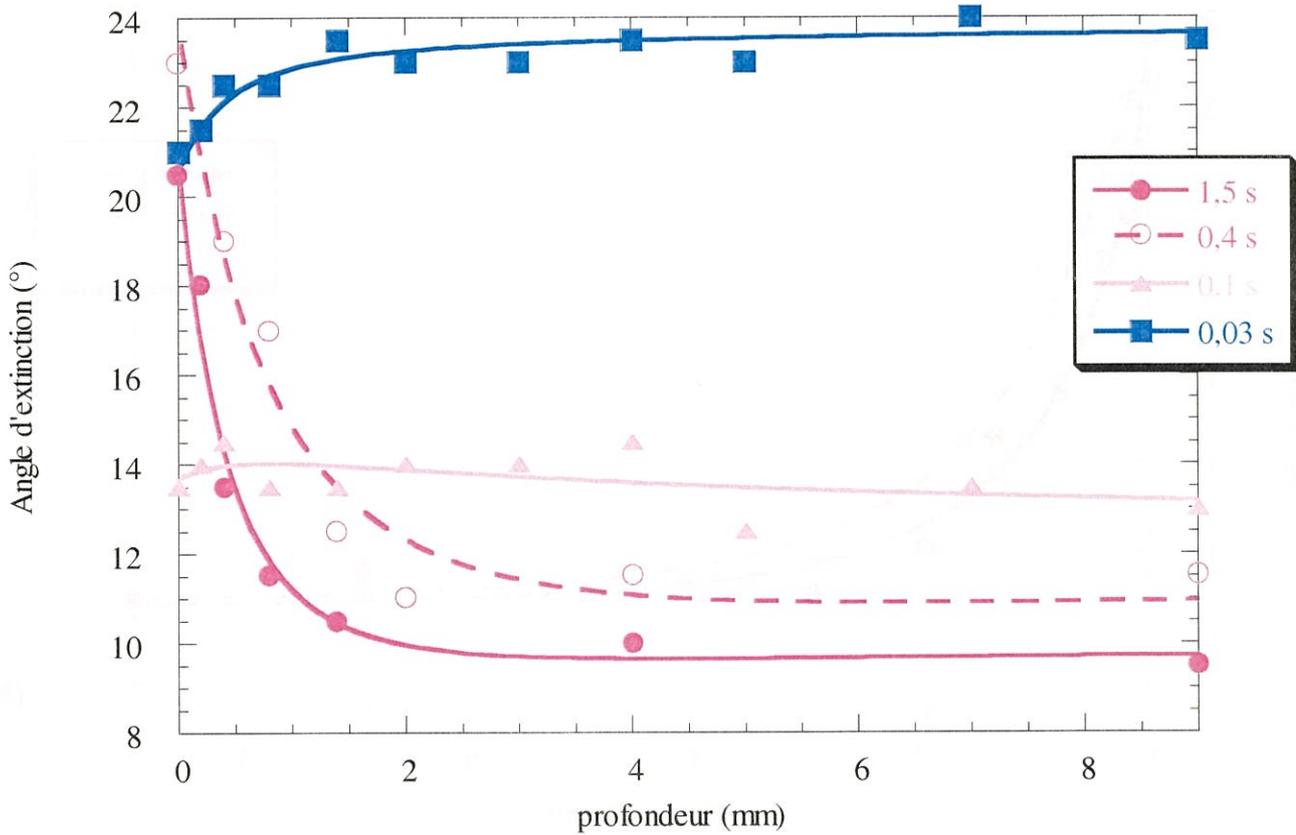
Pour les conditions explorées, tous les angles d'extinction mesurés sont compris entre 10 et 24° , autrement dit seuls deux types de microtextures définies dans le paragraphe II 2 3 sont observés : les microtextures LL et LR, auxquelles s'ajoute une zone de transition microtexturale intermédiaire ($14^{\circ} < Ae < 18^{\circ}$).

Les évolutions de microtexture au sein des préformes peuvent être classées en quatre familles, définissant ainsi quatre domaines distincts dans le diagramme de la figure 66 :

- domaine 1 : transition LL \rightarrow LR de la surface vers le cœur des préformes.



(a)



(b)

Figure 64 : Effet du temps de séjour sur l'évolution microtexturale au sein de préformes à T = 1005°C (a) et 1080°C (b)

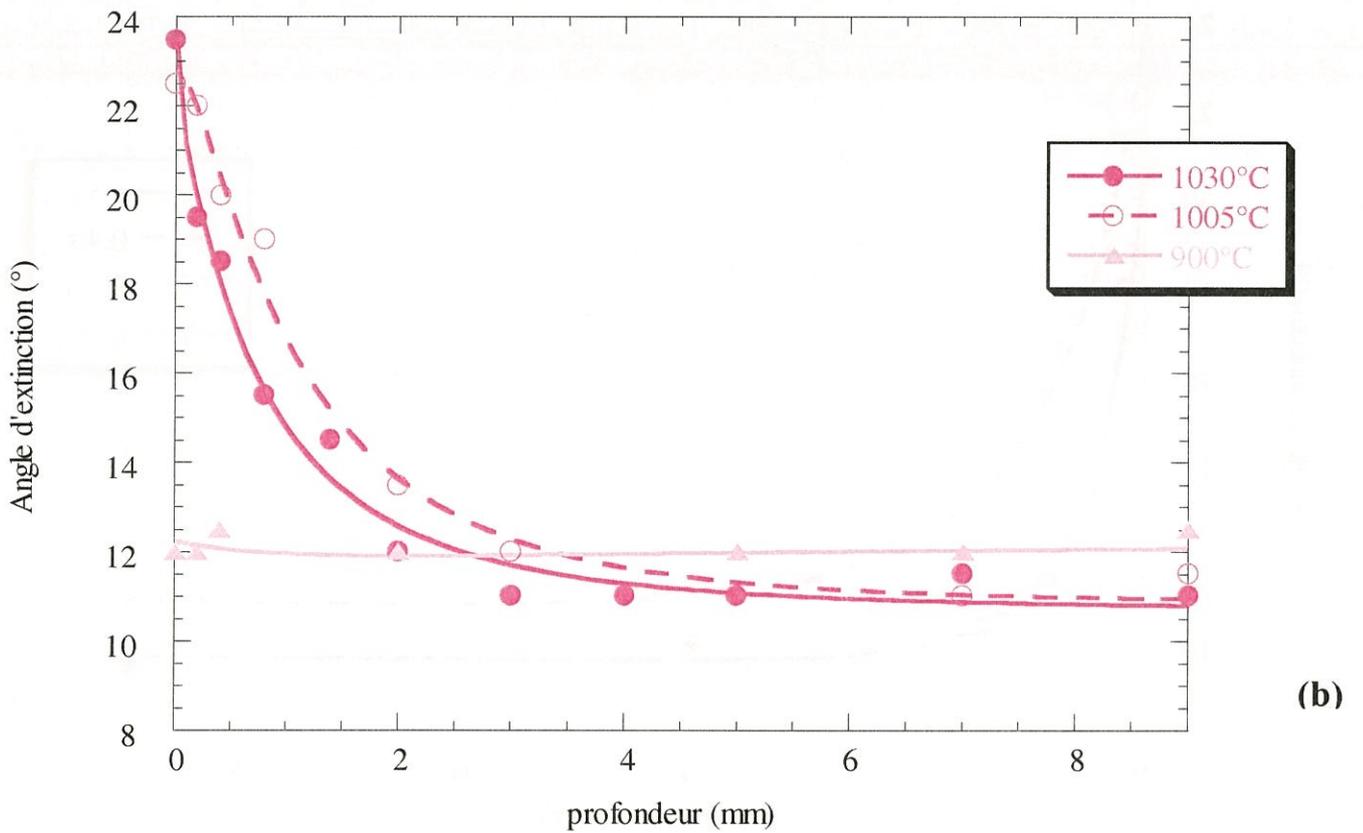
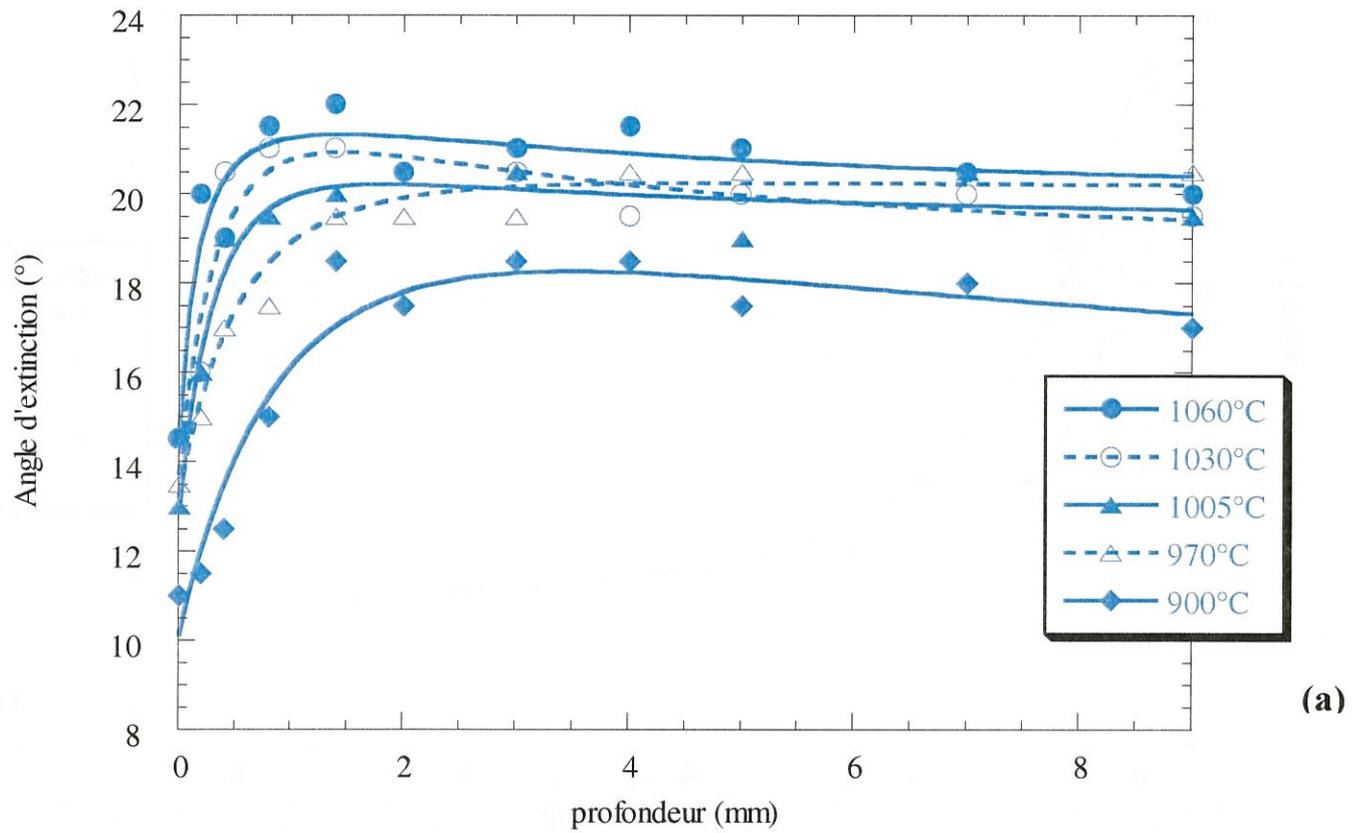


Figure 65 : Effet de la température sur l'évolution microtexturale au sein de préformes à $t_s = 0,05$ s (a) et $0,8$ s (b)

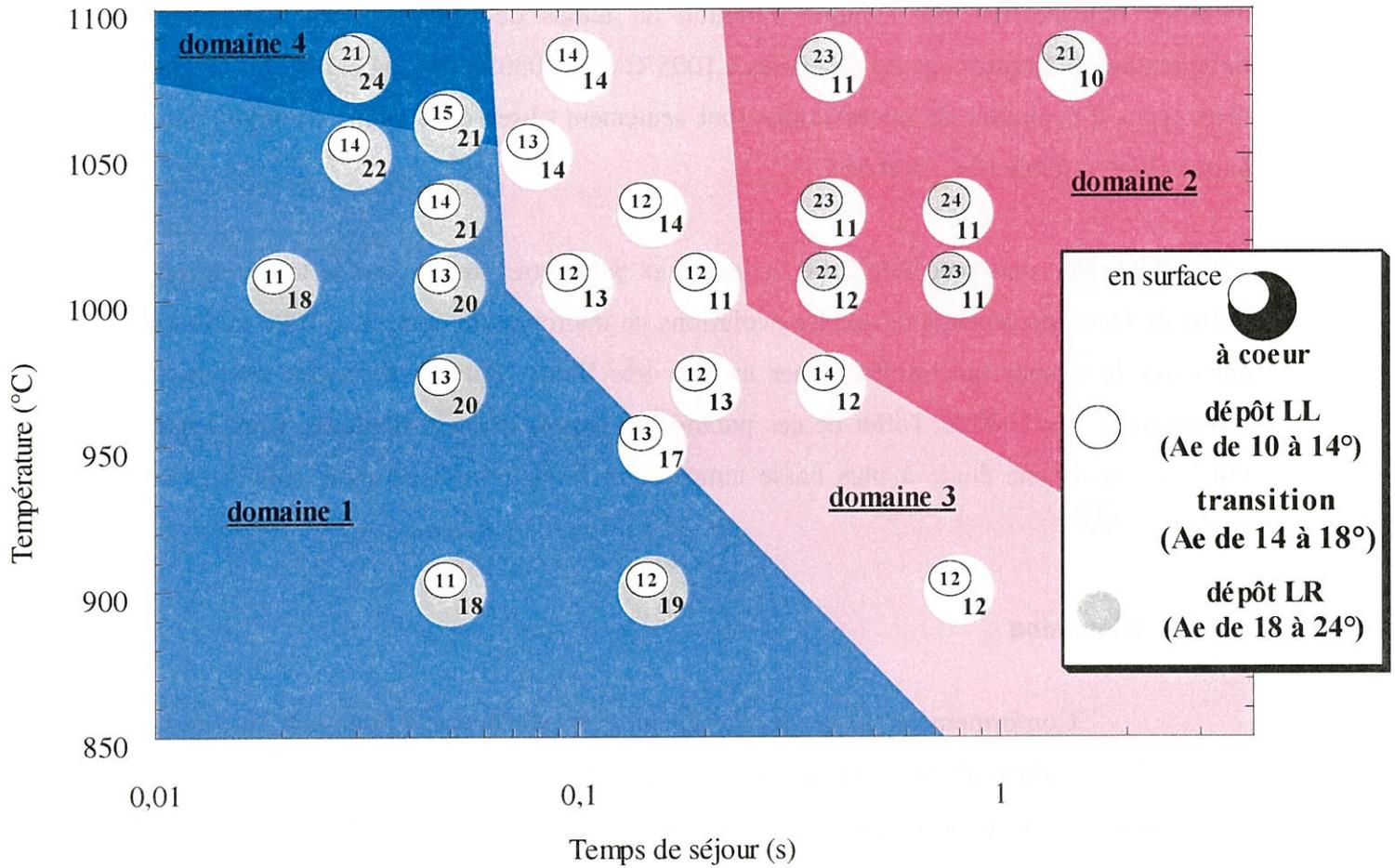


Figure 66 : Diagramme température / temps de séjour donnant les angles d'extinction en surface et à coeur des préformes pour du pyrocarbone déposé à partir de propane pour P = 2 kPa

- domaine 2 : transition inverse à la précédente, c'est à dire LR \rightarrow LL de la surface vers le cœur des préformes.
- domaine 3 : microtexture homogène LL.
- domaine 4 : microtexture homogène LR.

Dans les conditions de l'étude, le paramètre temps de séjour apparaît plus influant que la température. A température fixe, l'évolution microtexturale au sein des préformes peut être modifiée radicalement par l'unique variation du temps de séjour : trois évolutions de microtexture différentes ont été observées à 1005°C ou à 1080°C (fig. 64 et 66). En revanche, deux types d'évolution de microtexture sont seulement observés à temps de séjour fixe et température variable (fig. 65 et 66).

L'examen plus précis de l'effet de ces deux paramètres montre que le temps de séjour influe de façon prépondérante sur les évolutions de microtexture entre $T = 1000$ et 1100°C , alors que la température semble jouer un rôle très limité. Par contre, à des températures inférieures à $T = 1000^\circ\text{C}$, l'effet de ces paramètres semble devenir similaire, voire tendre à s'inverser, mais une étude à plus basse température serait nécessaire pour confirmer cette tendance.

VI 2 2 – Discussion

Conformément aux études précédentes en DCPV et à la littérature, la transition LL \rightarrow LR en surface de préforme est obtenue par augmentation du temps de séjour ou par augmentation de la température (cf. II). Cette transition a été reliée à l'évolution de la composition de la phase gazeuse et notamment à sa maturation. En revanche, il apparaît ici que le dépôt LR est obtenu au sein des préformes par diminution du temps de séjour dans le milieu libre et/ou dans une moindre mesure par diminution de la température (domaines 1 et 4). Ceci peut s'expliquer par l'hypothèse suivante : la maturation de la phase gazeuse qui s'opère dans le milieu libre en l'absence de préforme permettant alors d'obtenir la microtexture LR, se produit ici au sein du milieu poreux. Le temps de séjour effectif dans la préforme doit être important en raison du parcours tortueux de la phase gazeuse dans la porosité. Lorsque le temps de séjour dans le milieu libre est extrêmement faible ($t_s < 0,03$ s), la transition LL \rightarrow LR entre la surface et le cœur de la préforme est plus diffuse, ceci pouvant

s'expliquer par l'absence quasi totale de maturation à l'extérieur de la préforme (fig. 64a, cas $t_s = 0,02$ s).

Pour les temps de séjour en milieu libre et les températures les plus élevés (domaine 2, fig. 66), un dépôt LR est observé en surface, **une transition LR \rightarrow LL** brutale apparaît systématiquement sur 1 à 2 mm et la microtexture LR n'est jamais déposée à cœur. Ce phénomène peut s'expliquer par **l'appauvrissement de la phase gazeuse** en espèces développées comme les HAP au sein de la préforme. En effet, la diffusivité de ces espèces dans le milieu poreux est plus faible que celle des molécules de petite taille et de plus, elles ont tendance à être fortement consommées par réaction hétérogène. Dans cette gamme de temps de séjour, la phase gazeuse arrivant sur la préforme possède un niveau de maturation important, les molécules les plus développées réagissant sur les premières fibres rencontrées en plus grande proportion que les autres molécules. Au sein du milieu poreux, la phase gazeuse ainsi appauvrie en espèces lourdes de type HAP permet alors de ne former que la microtexture LL, ceci expliquant la transition LR \rightarrow LL. Ce phénomène d'appauvrissement avec formation de pyrocarbone LL avait été mis en évidence en DCPV pour les très forts temps de séjour [100].

Le domaine 3 qui présente des **infiltrations homogènes en dépôt LL**, peut être considéré comme une zone intermédiaire où maturation et appauvrissement se neutralisent dans le milieu poreux. A aucun moment la composition de la phase gazeuse ne permet dans ces conditions de transiter de la microtexture LL à la microtexture LR.

Dans le domaine 4 (i.e. pour des temps de séjour en milieu libre faibles et des températures élevées), une microtexture LR est observée en surface de préforme alors que dans ces conditions un dépôt LL est attendu en DCPV. Ce résultat peut s'expliquer par une maturation dans le milieu poreux très brutale du fait de la température élevée qui active les réactions homogènes. Comme le montre la figure 65a, la zone de gradient d'angle d'extinction pour les temps de séjour faibles (e.g. $t_s = 0,05$ s) se rétrécit progressivement lorsque la température s'accroît. La présence d'espèces fortement maturées de plus en plus près de la surface externe de la préforme est à l'origine d'une transition LL \rightarrow LR au niveau de l'extrême surface.

Toutes les explications données dans cette discussion sont basées sur des hypothèses concernant l'évolution de la phase gazeuse dans le milieu poreux, c'est pourquoi il est apparu intéressant de mener une étude visant à suivre cette évolution.

VI 3 – EVOLUTION DE LA PHASE GAZEUSE APRES DIFFUSION AU SEIN DE PREFORMES

VI 3 1 – Résultats

Les pics caractéristiques choisis pour suivre l'évolution des concentrations des espèces sont ceux de l'étude sans préforme, mis à part pour le propylène pour lequel le pic à $991,3 \text{ cm}^{-1}$ a été retenu.

Les espèces aliphatiques détectées présentent pour la plupart (propane, éthylène, propylène, allène et butadiène) des concentrations décroissantes quand la température et le temps de séjour augmentent (fig. 67 et 68). Par contre, le méthane reste en quantité à peu près constante quels que soient la température et le temps de séjour. Quant à l'acétylène, son évolution avec le temps de séjour est dépendante de la température. A 950 et 1000°C, sa concentration ne cesse d'augmenter, alors qu'à $T = 1080^\circ\text{C}$, elle est constante jusqu'à $t_s = 0,1 \text{ s}$ et décroît ensuite pour les temps de séjour élevés.

A $T = 950$ et 1000°C , la concentration du benzène passe par un maximum lorsque le temps de séjour augmente. A $T = 1080^\circ\text{C}$, sa concentration est quasiment constante pour les faibles temps de séjour et décroît ensuite rapidement pour les temps de séjour élevés. L'évolution de la concentration en naphthalène en fonction des paramètres température et temps de séjour est comparable à celle du benzène, mis à part à $T = 950^\circ\text{C}$ où le naphthalène n'est pas détecté.

VI 3 2 – Comparaison avec les analyses en l'absence de préforme

En comparant ces résultats à ceux des analyses effectuées sans préforme, il est possible d'apprécier l'effet du transfert (essentiellement diffusionnel) de la phase gazeuse à travers le

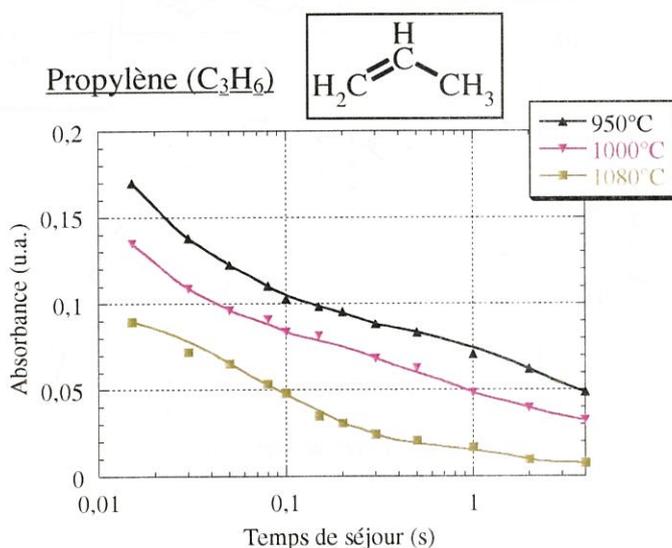
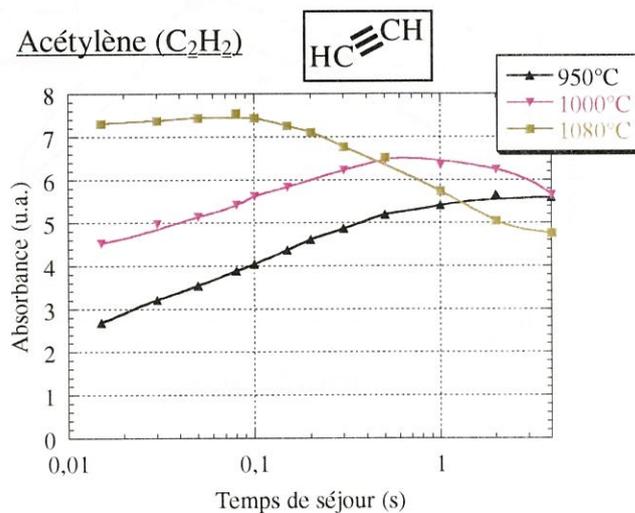
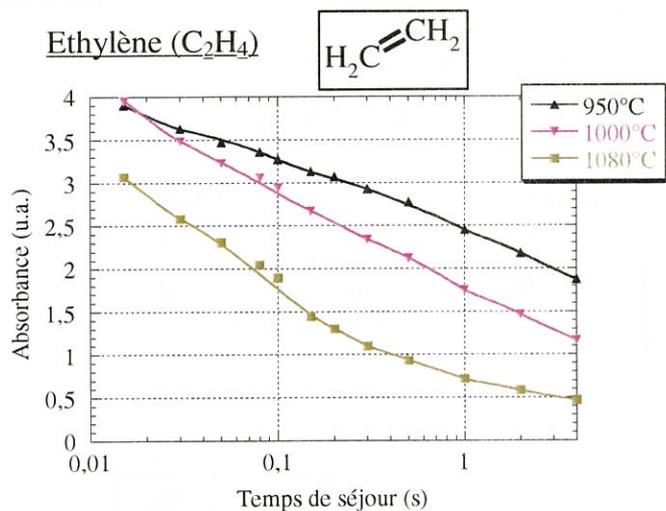
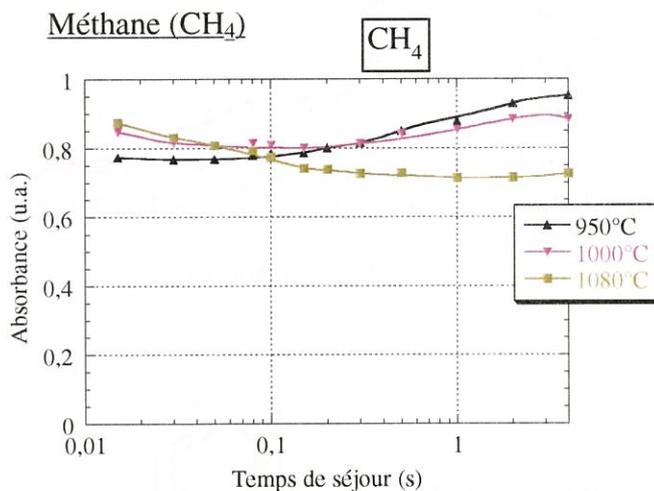
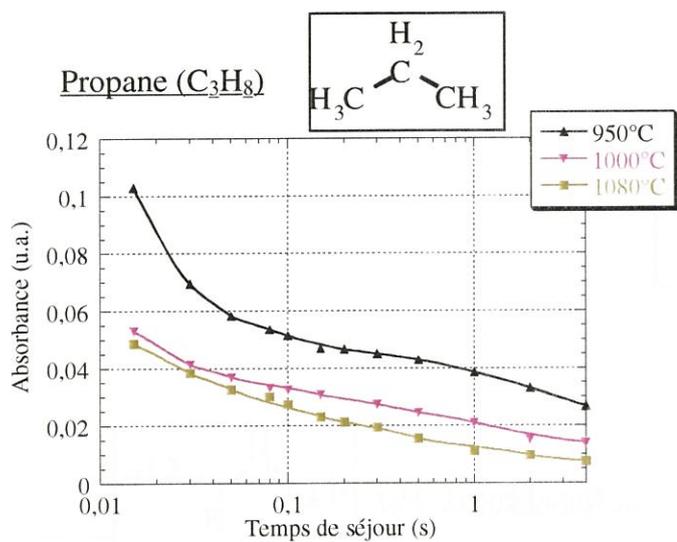


Figure 67 : Variations de l'aire d'un pic caractéristique de chaque espèce en fonction du temps de séjour des gaz à l'extérieur de la préforme à 2 kPa pour 950, 1000 et 1080°C

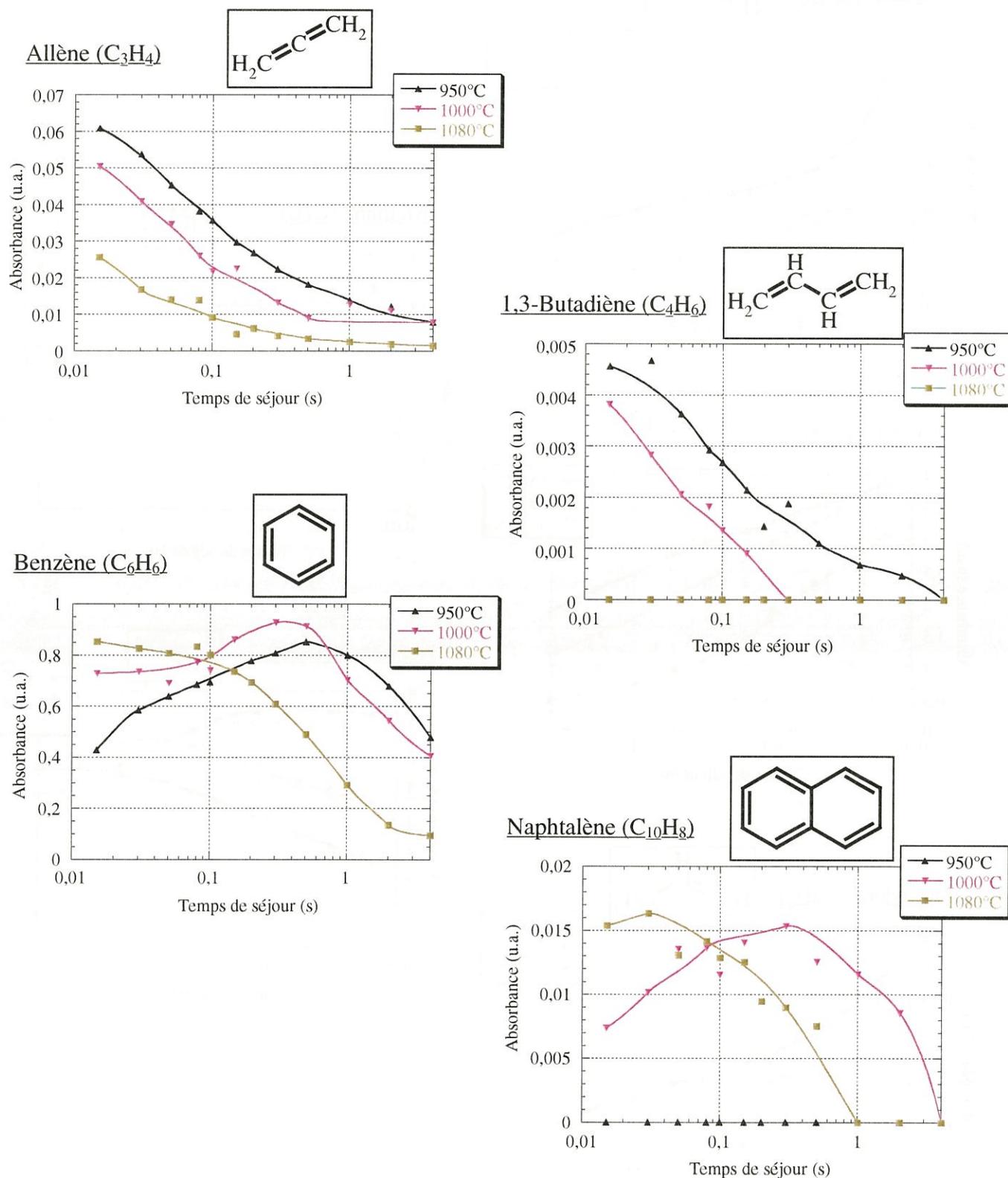


Figure 68 : Variations de l'aire d'un pic caractéristique de chaque espèce en fonction du temps de séjour des gaz à l'extérieur de la préforme à 2 kPa pour 950, 1000 et 1080°C

milieu poreux. En effet, le volume de la zone analysée est identique à celui de l'étude sans substrat, le diamètre intérieur des tubes en alumine étant équivalent à celui du tube utilisé dans la première étude. Malgré des écoulements gazeux sensiblement différents, la similitude dans les volumes analysés autorise la comparaison des niveaux d'absorbance enregistrés pour chacune des espèces au moins pour les ordres de grandeur.

Les espèces détectées sont identiques à celles mises en évidence dans les analyses sans préforme. Cependant, quelques espèces détectées dans la première étude n'apparaissent pas ici : le propyne, le vinylacétylène, le diacétylène, le toluène et le phénylacétylène. En d'autres termes, leur concentration après transfert dans le milieu poreux est insuffisante pour qu'elles soient détectées, ce qui traduit une consommation homogène et/ou hétérogène de ces espèces accrue au sein de la porosité.

Dans l'étude sans préforme, les concentrations de nombreuses **espèces aliphatiques** passent rapidement par un maximum en fonction du temps de séjour (maximum que l'on retrouve d'ailleurs en fonction de la température) puis présentent une forte consommation par les réactions homogènes. Après diffusion à travers une préforme, la concentration de ces mêmes espèces (éthylène, propylène, allène, 1,3-butadiène) ne présente pas cette phase de montée pour les faibles temps de séjour : elle décroît ici continûment à temps de séjour croissant. En fait, le temps de séjour effectif de la phase gazeuse en sortie de préforme est sans doute important même dans le cas des faibles temps de séjour dans le milieu libre et ces espèces sont déjà dans une phase de consommation importante. Dans cette configuration, la consommation de ces espèces aliphatiques peut être homogène (maturation de la phase gazeuse) comme dans le cas sans préforme, mais aussi hétérogène. Quant au propane, pour lequel la concentration après diffusion est très faible, une consommation homogène importante doit être considérée.

Le niveau du **méthane** est dix fois plus élevé dans la configuration avec préforme. Ceci tend à prouver que la réaction de décomposition du propane, qui conduit à la formation des radicaux éthyl et méthyl et donc du méthane ($CH_3 \rightarrow CH_4$), est largement favorisée lors de la diffusion dans la porosité. De plus, la concentration du méthane reste stable en fonction du temps de séjour ce qui confirme sa très faible consommation par les réactions homogènes comme par les processus hétérogènes. En revanche, les niveaux d'absorbance de **l'éthylène**

demeurent peu différent par rapport à la première étude, car beaucoup plus réactif que le méthane, l'éthylène est consommé par les réactions homogènes et/ou hétérogènes.

Pour les faibles temps de séjour, l'**acétylène** possède une concentration plus élevée avec préforme, sa formation est donc favorisée par les transferts dans la porosité : maturation importante de la phase gazeuse sans consommation hétérogène notable. Par contre, la concentration de l'acétylène décroît pour les temps de séjour élevés à $T = 1000^{\circ}\text{C}$ et surtout 1080°C , ce qui n'avait pas été constaté en l'absence de préforme. Sans préforme, les consommations homogène et hétérogène de l'acétylène semblaient limitées malgré une forte maturation de la phase gazeuse liée aux temps de séjour élevés. La présence d'une préforme n'accroît pas notablement la maturation déjà élevée à cause du fort temps de séjour dans le milieu libre mais peut provoquer une consommation importante de l'acétylène par réaction hétérogène dans la préforme.

L'évolution des **espèces aromatiques** (benzène et naphthalène) est comparable à celle de l'acétylène, mais avec des tendances plus marquées. Ces espèces atteignent leur concentration maximale dès les faibles temps de séjour alors que dans la configuration sans préforme, ce maximum est atteint pour des temps de séjour beaucoup plus élevés. De plus, leur concentration décroît très rapidement pour les temps de séjour élevés. Les transferts à travers la préforme génèrent une forte maturation interne de la phase gazeuse entraînant une production importante d'espèces aromatiques même pour les très faibles temps de séjour. Par contre, pour les forts temps de séjour, ces espèces déjà formées en concentration élevée dans le milieu libre sont fortement consommées par réactions hétérogènes lors de leur passage dans la préforme.

VI 3 3 – Evolution de la phase gazeuse et évolution microtexturale au sein de préformes

Les évolutions de la phase gazeuse à l'extérieur de la préforme, c'est à dire avant transfert dans le milieu poreux, peuvent être considérées comme proches des évolutions de la phase gazeuse obtenues lors des analyses sans préforme, bien que les géométries des deux montages ne soient pas tout à fait les mêmes (cf. III 2 3).

Une confrontation entre évolution de la phase gazeuse et évolution microtexturale au sein de préformes peut être réalisée à $T = 1000^{\circ}\text{C}$, car à cette température, il existe des résultats sur l'analyse de la phase gazeuse avec et sans préforme, et une série d'infiltrations a été effectuée sur une large gamme de temps de séjour.

Pour les faibles temps de séjour ($t_s < 0,08$ s environ), l'étude sans préforme montre une phase gazeuse peu maturée, composée en grande majorité d'espèces aliphatiques. Cette composition de la phase gazeuse mène alors en DCPV à un dépôt LL, et c'est cette microtexture qui apparaît en surface des préformes pour cette gamme de temps de séjour. L'analyse de la phase gazeuse avec préforme montre quant à elle que la traversée d'une préforme de 4 mm favorise fortement les réactions homogènes et la composition de la phase gazeuse tend alors vers une composition proche de celle observée aux forts temps de séjour en l'absence de préforme. Cette composition conduit à un dépôt LR en DCPV, et c'est ce type de dépôt qui est également observé au sein des préformes densifiées dans ces conditions. L'analyse de la phase gazeuse permet donc de mettre en évidence un phénomène de **maturation interne de la phase gazeuse** pour les faibles temps de séjour dans le milieu libre, et ce, dès les premiers millimètres de transfert dans le milieu poreux.

Pour les temps de séjour élevés ($t_s > 0,8$ s environ), l'étude sans préforme a mis en évidence une phase gazeuse fortement maturée avec des espèces aliphatiques largement consommées par les réactions homogènes et des espèces aromatiques atteignant une concentration maximale. En DCPV, le pyrocarbone déposé dans ces conditions est de type LR, et c'est cette microtexture qui apparaît également en surface de préforme pour ces temps de séjour élevés dans le milieu libre. Par contre, l'analyse avec préforme montre une forte baisse de la concentration du benzène et du naphthalène, ce qui témoigne sans doute d'une baisse de concentration de l'ensemble des molécules polycycliques. Dans ces conditions, la phase gazeuse est fortement maturée à l'extérieur de la préforme et les espèces développées sont sans doute largement consommées par réactions hétérogènes au voisinage immédiat de la surface externe du milieu poreux. La phase gazeuse ne permet alors plus de déposer la microtexture LR et un dépôt de type LL se forme à nouveau au sein des préformes dans ces conditions. L'analyse de la phase gazeuse permet donc aussi de mettre en évidence un phénomène de **d'appauvrissement interne de la phase gazeuse** pour les forts temps de séjour

dans le milieu libre, et ce, à nouveau dès les premiers millimètres de transfert dans le milieu poreux.

SYNTHESE ET CONCLUSION

| | |
|--|-----------|
| VII 1 – PROPOSITION D’UN MODELE DE DEPOT | 89 |
| VII 2 – FORMATION DES PYROCARBONES LL ET LR | 93 |
| VII 3 – PERSPECTIVES | 95 |

VII – SYNTHÈSE ET CONCLUSION

L'objectif du présent travail était de permettre une meilleure compréhension des mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires. L'étude des processus homogènes a été menée grâce à l'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie IRTF in-situ et par couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (CG / SM). Elle s'est également appuyée sur l'abondante littérature existante dans les domaines de la pétrochimie, de l'astrophysique et de la combustion. Les processus hétérogènes ont quant à eux été abordés indirectement sur la base d'une étude du processus de nucléation sur un substrat modèle de type pyrographite (HOPG). Leur compréhension repose également sur une étude approfondie de la nanostructure du pyrocarbone formé, réalisée en microscopie électronique en transmission (MET). La transition entre la microtexture laminaire lisse (LL) et la microtexture laminaire rugueux (LR) a été étudiée à travers ces différentes approches ainsi que dans le cadre de l'infiltration de préformes fibreuses. Les conditions de dépôt choisies sont proches de celles déjà utilisées lors d'études antérieures [100] :

- **précurseur : propane pur.**
- **pression : P = 2 kPa.**
- **température T comprise entre 700 et 1080°C.**
- **temps de séjour t_s , compris entre 0,015 et 4 s.**

VII 1 – MODELE DE DEPOT DES PYROCARBONES LAMINAIRES

L'étude en **spectrométrie IRTF in-situ** a permis de mettre en évidence de nombreuses espèces présentes en phase gazeuse (principalement des molécules aliphatiques et quelques molécules aromatiques : benzène, toluène, phénylacétylène, naphthalène) et de suivre l'évolution de leur concentration en fonction du temps de séjour (**cf. III 2**). Pour les faibles temps de séjour ($t_s < 0,1$ s), les espèces présentes dans le milieu réactionnel sont presque uniquement des **espèces aliphatiques**. Le méthane, l'éthylène et le propylène sont les premières molécules issues de la décomposition du propane. En accord avec la littérature, l'étude fait apparaître dans un premier temps deux voies réactionnelles principales pour cette

décomposition. La première est une **voie en C₃** ; elle consiste en une succession de réactions de **déshydrogénation** sans rupture de liaison C-C, allant du propane au radical propargyl ($C_3H_8 \rightarrow C_3H_7 \rightarrow C_3H_6 \rightarrow C_3H_5 \rightarrow aC_3H_4 / pC_3H_4 \rightarrow C_3H_3$). La seconde est une **voie en C₄** qui débute par la rupture d'une liaison C-C de la molécule de propane avec formation de radicaux et de molécules en C₁ et en C₂. Les espèces en C₂ se recombinent ensuite pour former des espèces en C₄ qui se déshydrogènent tout comme les espèces en C₃ ($C_4H_6 \rightarrow C_4H_5 \rightarrow C_4H_4 \rightarrow C_4H_3 \rightarrow C_4H_2$). Ces espèces en C₄ peuvent également être formées par addition d'espèces en C₁ et en C₃. L'intensité des pics infra-rouge tend à prouver que la concentration des espèces en C₃ est supérieure à celles des espèces en C₄, ce qui confirme les résultats de la littérature. Les espèces en C₄ atteignent leur maximum de concentration pour des temps de séjour plus élevés que les espèces en C₃. Ces résultats peuvent être résumés par le schéma 4 qui fait apparaître la voie en C₃ plus rapide et donc privilégiée par rapport à la voie en C₄.

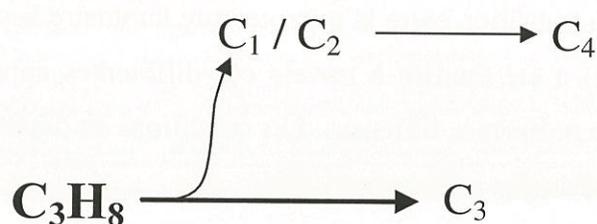


Schéma 4

Après ces premières étapes réactionnelles, les processus homogènes conduisent à la formation de **molécules cycliques**. Les premières molécules cycliques atteignent des concentrations significatives pour des temps de séjour de 0,1 à 0,3 s, ce qui montre qu'elles sont issues d'une longue chaîne réactionnelle. D'après la littérature, les premières de ces molécules (benzène, toluène, phénylacétylène, indène, naphthalène) seraient formées principalement à partir de réactions impliquant des espèces en C₂, en C₃ et en C₄ (**cf. III 1 3**). De nombreux auteurs mettent en avant la réaction d'auto-combinaison du radical propargyl (C_3H_3). Les résultats obtenus en spectrométrie infra-rouge peuvent être représentés par le schéma 5 qui souligne la nécessité de former des espèces en C₃ et / ou C₄ pour les réactions de cyclisation.

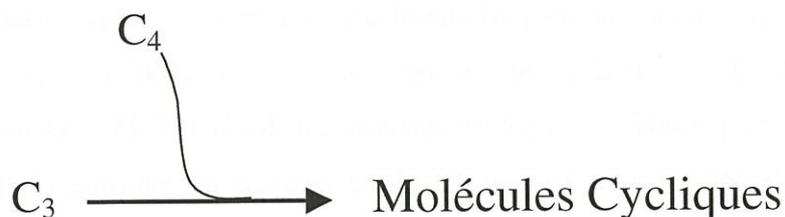


Schéma 5

Certaines molécules cycliques ont été détectées en spectrométrie IRTF, mais une étude spécifique en **CG / SM** a permis de les identifier de manière plus précise, de suivre leur évolution en fonction du temps de séjour et donc d'obtenir des informations sur la suite de la chaîne réactionnelle issue de la pyrolyse du propane (cf. III 3). Tout comme pour les espèces aliphatiques, la **maturation de la phase gazeuse** mène à des molécules cycliques **de plus en plus déshydrogénées**. Elle conduit à la formation de **HAP** (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) compacts avec un nombre minimal d'atomes d'hydrogène et une masse de plus en plus élevée (à l'exemple du coronène). Cependant, l'étude a mis en évidence deux familles d'espèces polycycliques dans le milieu réactionnel : des HAP et des "**HPAP**" (Hydrocarbures Partiellement Aromatiques Polycycliques), contenant un carbone sp^3 (i.e. contenant un nombre impair d'atome de carbone). Les "HPAP" ($C_{13}H_{10}$ et $C_{17}H_{12}$ principalement) sont majoritaires par rapport aux HAP pour les faibles temps de séjour ($t_s = 0,1$ s) et disparaissent presque totalement dès $t_s = 0,5$ s. Pour les forts temps de séjour ($t_s = 4$ s), les espèces polycycliques présentes dans la phase gazeuse se limitent quasiment à des HAP de masse supérieure à 252 g.mol^{-1} . Le schéma 6 qui résume les résultats obtenus en **CG / SM**, présente la voie de formation des HAP comme la voie réactionnelle principale et fait apparaître une voie parallèle impliquant des espèces polycycliques avec un carbone sp^3 .

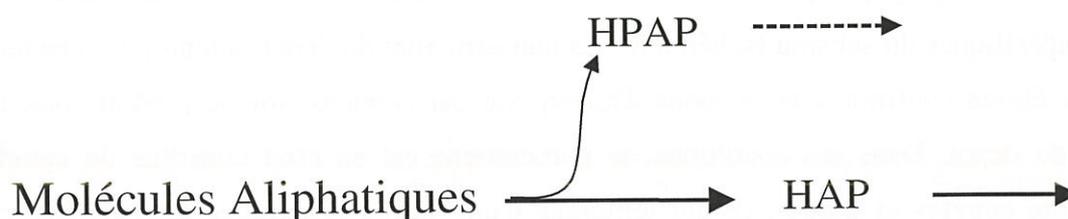


Schéma 6

Les espèces présentes dans la phase gazeuse sont susceptibles de réagir à la surface pour former du pyrocarbone. Bien qu'il soit difficile avec la présente étude de savoir si des

espèces aliphatiques ou cycliques participent plus activement aux processus hétérogènes que d'autres, l'étude de la **nucléation** du pyrocarbone sur **HOPG** a permis d'obtenir des indications sur ce passage de la phase gazeuse au dépôt (**cf. IV**). Dans les conditions de faibles temps de séjour, pour lesquels la phase gazeuse est presque uniquement composée d'espèces aliphatiques, la nucléation est **très localisée, lente et difficile**. Le pyrocarbone nucléé principalement par adsorption des espèces gazeuses sur des sites spécifiques à la surface du substrat, donc par **chimisorption**. La **nanostucture** du pyrocarbone observée en **MET** montre que ce mode de formation du dépôt par réactions chimiques de surface constatée lors de la nucléation, se poursuit également après coalescence (**cf. V 3**). En effet, la phase gazeuse composée très majoritairement de petites espèces conduit tout au long du dépôt à des **couches de carbone très étendues** : la croissance de ces couches ne peut se faire que par réactions chimiques hétérogènes. Le schéma 7, qui représente le passage des espèces aliphatiques de la phase gazeuse au dépôt de pyrocarbone avec formation d'un intermédiaire réactionnel de surface C_n^* , symbolise une réaction chimique de surface.

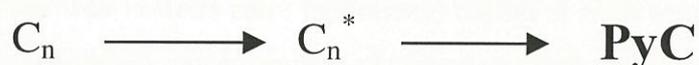


Schéma 7

A l'opposé, dans les conditions de forts temps de séjour pour lesquels les HAP atteignent leur maximum de concentration, contrairement aux espèces aliphatiques dont la concentration chute (mis à part l'acétylène et le diacétylène), la nucléation sur HOPG est **uniforme, rapide et facile**. Le pyrocarbone nucléé alors principalement par **physisorption** des espèces gazeuses sur le substrat, c'est à dire par interaction électrostatique des orbitales π des molécules polycycliques avec les orbitales π des feuillets du HOPG, sans intervention de sites spécifiques du substrat (schéma 8). La nanostucture du dépôt obtenu pour ces temps de séjour élevés confirme que ce mode d'adsorption par condensation se produit aussi tout au long du dépôt. Dans ces conditions, le pyrocarbone est en effet constitué de **couches de carbone courtes et planes**, ce qui témoigne d'une **faible croissance latérale hétérogène**. D'ailleurs, l'extension des couches (largeur des domaines cohérents) est souvent proche de la taille des molécules détectées dans la phase gazeuse. Ces couches s'organisent parallèlement les unes aux autres dans le plan d'anisotropie.



Schéma 8

En ce qui concerne les espèces polycycliques partiellement aromatiques, on peut considérer qu'elles peuvent s'adsorber selon les deux modes précédemment décrits : par chimisorption avec réaction chimique au niveau du carbone sp^3 de la molécule ou par physisorption avec interaction de type Van der Waals entre les noyaux benzéniques de la molécule et la surface du substrat ou du dépôt.

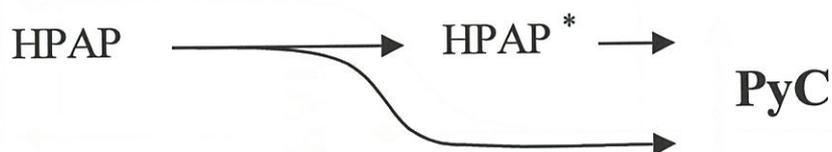


Schéma 9

La réunion des divers schémas élémentaires décrits précédemment (schémas 4 à 9) constitue un modèle de dépôt du pyrocarbone (fig. 69). Ce modèle fait apparaître les diverses voies possibles, celles-ci dépendent fortement du temps de séjour et conduisent à des pyrocarbones de texture différente.

VII 2 – FORMATION DES PYROCARBONES LL ET LR

Le **chapitre II** a permis de faire le lien entre les conditions de dépôt et la microtexture du pyrocarbone en donnant les gammes de temps de séjour pour lesquelles les microtextures LL et LR sont observées à $T = 1000^\circ\text{C}$ et $P = 2 \text{ kPa}$.

Les pyrocarbones de **microtexture LL** sont déposés pour $t_s < 0,3 \text{ s}$. Ils sont issus d'une **phase gazeuse peu maturée**, riche en espèces aliphatiques et pauvre en espèces polycycliques (**cf. III**). La nucléation et la croissance de ce type de dépôt sont principalement gouvernées par des **réactions chimiques hétérogènes** sur les sites réactifs du substrat ou du dépôt (**cf. IV et V 3**). La nucléation **très localisée** favorise une **extension latérale importante** des couches carbonées constituant le dépôt, certaines couches atteignant 20 nm. Les réactions de surface impliquant majoritairement des espèces gazeuses non cycliques (et

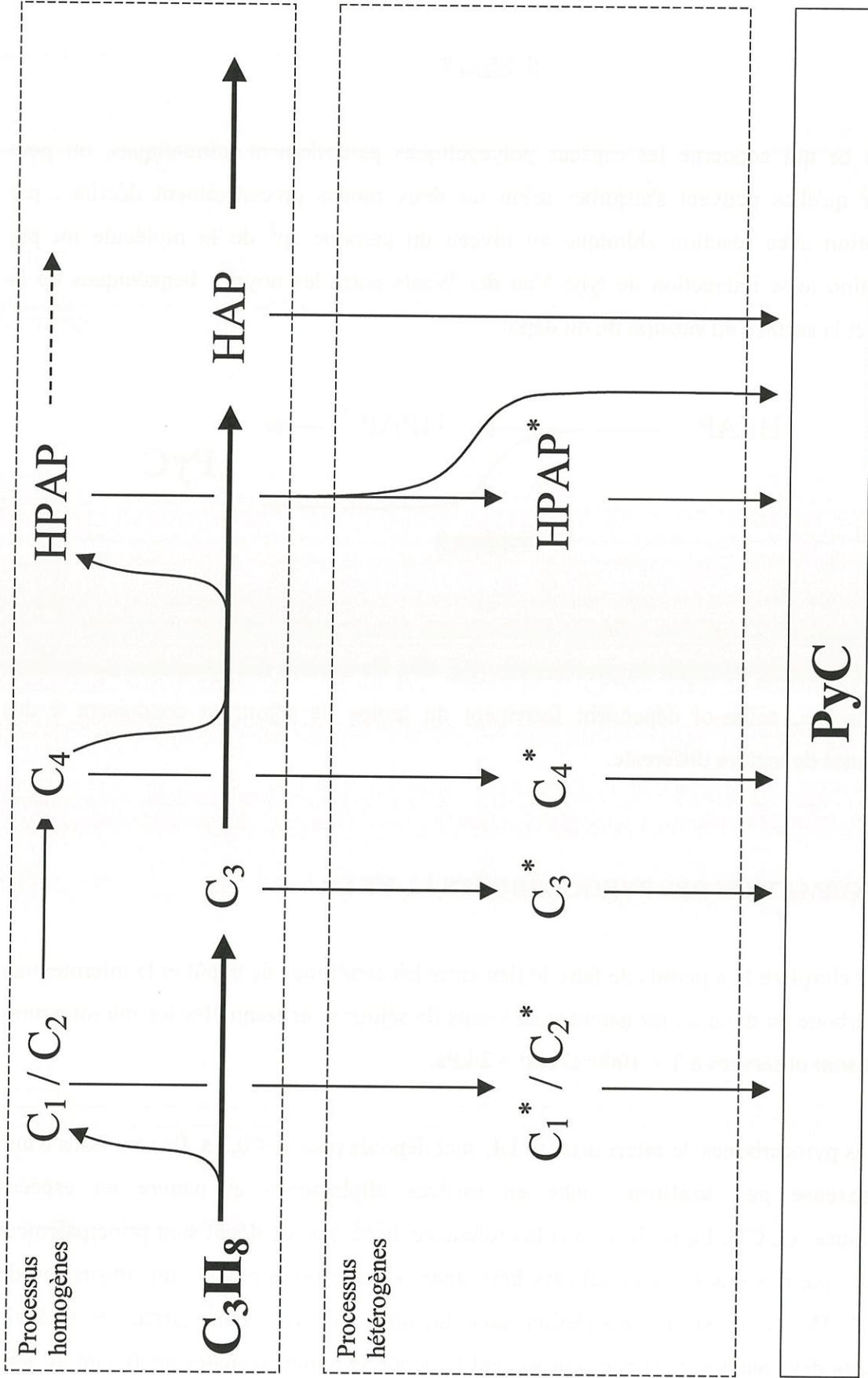


Figure 69 : Proposition de modèle de dépôt de pyrocarbone construit à partir des études sur les processus homogènes et les processus hétérogènes

éventuellement des espèces cycliques partiellement aromatiques HPAP) engendrent des **défauts d'organisation** lors de la croissance, aussi les couches apparaissent souvent **distordues** et peuvent former un angle important par rapport au plan d'anisotropie. Ce mode de **croissance désorientée** des couches provoque la formation de **figures de croissance** de quelques dizaines de nanomètres qui créent une **rugosité de surface** observable en microscopie optique ou en MEB (cf. V 2). La formation de ces figures génèrent une **porosité interne** au dépôt, expliquant la faible densité du pyrocarbone LL. Notons que lors de la formation du pyrocarbone LL, **la déshydrogénation est principalement hétérogène** (cf. V 1).

Les pyrocarbones de **microtexture LR** sont déposés pour $0,7 \text{ s} < t_s < 4,0 \text{ s}$. Ils sont issus d'une **phase gazeuse beaucoup plus mûrée** dans laquelle de nombreuses espèces aliphatiques ont quasiment disparues, alors que la concentration en HAP a fortement augmenté (cf. III). La nucléation et la croissance de ce type de dépôt sont principalement gouvernées par la **physisorption** des espèces les plus développées (cf. IV et V 3). La nucléation est **non localisée** et conduit à un dépôt **uniforme** constitué de couches carbonées parallèles au plan d'anisotropie et présentant une **faible extension latérale**. Les tailles de couche sont assez homogènes et sont souvent proches de celles d'espèces détectées dans la phase gazeuse. Lors de la formation du pyrocarbone LR, **les réactions hétérogènes sont très limitées et la déshydrogénation est presque uniquement homogène** (cf. V 1). Le mode de croissance du dépôt lui confère une **grande compacité** expliquant la **forte densité** du pyrocarbone LR, et une **surface lisse à l'échelle de la dizaine de nanomètre** (cf. V 2).

Les temps de séjour compris entre 0,3 et 0,7 s correspondent à une "zone intermédiaire" dans laquelle intervient de façon brutale la **transition LL \rightarrow LR**. En fait, sur toute la gamme de temps de séjour étudiée, les deux modes de dépôt précédemment décrits sont constamment en **compétition** et c'est l'importance relative de l'un par rapport à l'autre qui conduit à tel ou tel dépôt. Le paramètre temps de séjour influence uniquement sur la composition de la phase gazeuse dans le milieu réactionnel : la transition est donc due à une évolution rapide de la composition de la phase gazeuse. Il semble que la transition coïncide avec une forte augmentation de la concentration des espèces polycycliques dans la zone chaude. Le passage d'une microtexture à l'autre peut donc être relié à **un seuil de concentration de "germes"** (i.e. molécules polyaromatiques) nécessaire pour recouvrir la surface de dépôt suffisamment rapidement, limiter ainsi la croissance latérale de couches distordues et

favoriser l'orientation de la croissance dans le plan d'anisotropie. Cette transition brutale LL \rightarrow LR a par ailleurs été mise en évidence lors de l'infiltration de préformes fibreuses au sein desquelles un phénomène de maturation interne de la phase gazeuse a été identifié (cf. VI).

La figure 70 montre l'état d'avancement des processus homogènes et hétérogènes en fonction du temps de séjour lors de la formation des pyrocarbones LL et LR dont la nanostructure est rappelée par un cliché typique de MET en haute résolution.

VII 3 – PERSPECTIVES

En vue d'aller plus loin dans l'étude des mécanismes chimiques de dépôt des pyrocarbones laminaires, il apparaît maintenant nécessaire d'identifier plus précisément les précurseurs effectifs des pyrocarbones LL et LR, d'une part en étudiant d'autres précurseurs que le propane, i.e. des précurseurs aliphatiques, aromatiques, voire polyaromatiques, d'autre part en faisant varier le rapport "surface de dépôt / volume réactionnel" et donc notamment en privilégiant les réactions hétérogènes par rapport aux réactions homogènes.

Par ailleurs, afin d'alimenter les modélisations globales des procédés DCPV / ICPV, i.e. incluant à la fois les réactions chimiques et les phénomènes de transfert (diffusion, convection) au sein et à l'extérieur d'un milieu poreux, il semble important d'identifier les lois cinétiques, notamment hétérogènes locales, qui gouvernent les processus chimiques. Pour cela, une analyse quantitative locale de la phase gazeuse doit être envisagée, notamment par IRTF, de manière à pouvoir relier les cinétiques de dépôt aux concentrations des précurseurs ultimes des pyrocarbones LL et LR.

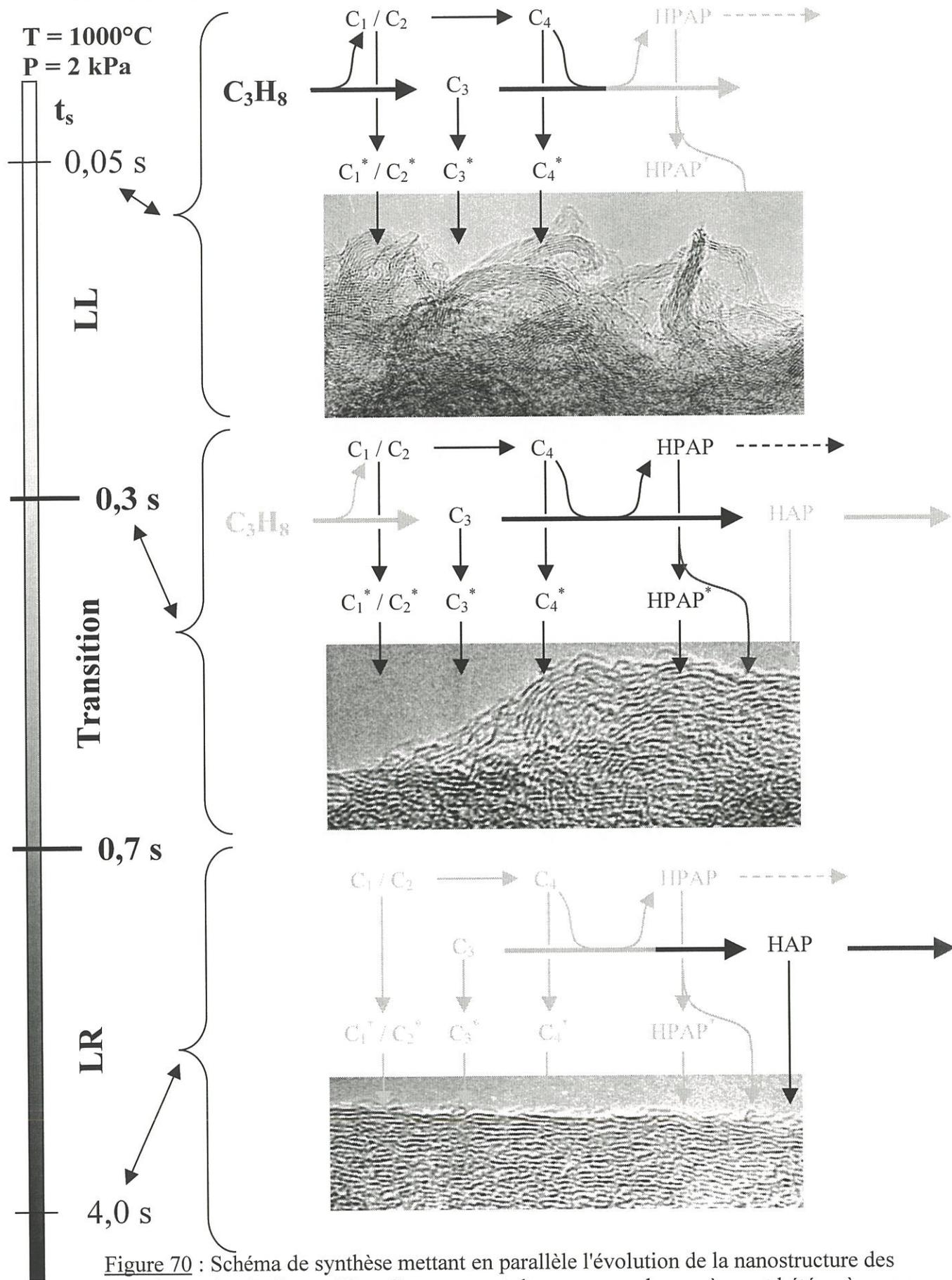


Figure 70 : Schéma de synthèse mettant en parallèle l'évolution de la nanostructure des pyrocarbones laminaires et l'état d'avancement des processus homogènes et hétérogènes en fonction des conditions de dépôt

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] "Traité des matériaux
1- Introduction à la science des matériaux"
W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli
Edition Presses polytechniques et universitaires romandes (1995)
- [2] "Matériaux composites"
Edition TEKNEA – SEP (1989)
- [3] "Matériaux composites"
D. Gay
Edition HERMES (1987)
- [4] Introduction aux matériaux composites fibreux à matrice inorganique.
R. Naslain
dans "Introduction aux matériaux composites
2- Matrices métalliques et céramiques", chap. 1
édité par R. Naslain, CNRS & IMC (1985)
- [5] Perspectives de développement et d'application des C/C et des CMC
J.C. Cavalier
Dans "Comptes rendus des onzièmes journées nationales sur les composites", Vol. 1
publiés par J. Lamon & D. Baptiste (1998)
- [6] Analyse et optimisation des interfaces dans les composites carbone/carbone à renfort
fibreux
B. Nguyen van Sang-Trouvat
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°1635 (1996)
- [7] A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide CVD
Application to the CVD infiltration of porous carbon-carbon composites
F. Christin, R. Naslain & C. Bernard
dans "Proc. of 7th Int. Conf. on CVD", Princeton, 499-514 (1979)
édité par T.O. Sedgwick et al., Electrochemical Society
- [8] A tentative modelization of titanium carbide CVI within the pore network
of two-dimensional carbon-carbon composite preforms
J.Y. Rossignol, F. Langlais, R. Naslain & C. Bernard
dans "Proc. of 9th Int. Conf. on CVD", Pennington, 596-614 (1984)
édité par M.D. Robinson et al., Electrochemical Society

- [9] Kinetics of boron carbide chemical vapor deposition and infiltration of two-dimensional carbon-carbon composite preforms
H. Hannache, F. Langlais & R. Naslain
dans "Proc. of 5th European Conf. on CVD", Upsala, 219-233 (1985)
édité par J.O. Carlson et al., Electrochemical Society
- [10] Boron nitride chemical vapor infiltration of fibrous materials from BCl₃-NH₃-H₂ or BF₃-NH₃ mixture: a thermodynamic and experimental approach
H. Hannache, F. Langlais & R. Naslain
J. Less-Comon Met., **95**, 221-246 (1983)
- [11] On the chemical vapor deposition of zirconia from ZrO₂-H₂-CO₂-Ar gas mixture II: An experimental approach
J. Minet, F. Langlais & R. Naslain
J. Less-Comon Met., **132**, 273-287 (1987)
- [12] Thermodynamic and experimental analysis of chemical vapor deposition of alumina from AlCl₃-H₂-CO₂-Ar gas phase mixtures
R. Colmet, R. Naslain, P. Hagenmuller & C. Bernard
dans "Proc. of 8th Int. Conf. on CVD", Pennington, 17-31 (1981)
édité par J.M. Blocher et al., Electrochemical Society
- [13] Ceramic Composites Continue on the road to commercialization
L.M. Sheppard
Ceramic industry, 57-62 (1998)
- [14] Evolution of C/C composites
D.L. Schmidt, K.E. Davidson & L.S. Theibert
SAMPE journal, **32** (4), 44-49 (1996)
- [15] Matériaux Composites Thermostructuraux
J.C. Cavalier & F. Christin
Les techniques de l'ingénieur A4804 (1992)
- [16] Dominant hydrocarbon which contributes to the growth of vapor grown carbon fibers
S.R. Mukai, T. Masuda, T. Harada & Hashimoto
Carbon, **34** (5), 645-648 (1996)
- [17] Novoltex textures for thermostructural materials
M. Montaudon, F. Fenot, F. Christin & J.J. Choury
AIAA, 91, 1848 (1991)
- [18] Processing of carbon/carbon composites based upon chemical vapor infiltration and polymer pyrolysis methods
N.-H. Tai, C.-C. M. Ma, W.-C. Chang & T.-W. Chou
dans "Proc. of 9th Inter. Conf. on Composite Mater.", **3**, 695-702 (1993)

- [19] Carbon-carbon materials and composites using CVD and CVI processing
(an overview)
J.D. Buckley
dans "Proc. of 9th Inter. Conf. on Composite Mater.", **3**, 675-682 (1993)
- [20] Carbon fibre-carbon composites from propylene by chemical vapor deposition
S. Marinkovic & S. Dimitrijevic
Carbon, **23**, 691-699 (1985)
- [21] Microstructure of pitch fiber-phenolic/CVI matrix carbon-carbon composite
C.P. Ju & N. Murdie
Materials Chemistry and Physics, **34**, 244-250 (1993)
- [22] "Le matériau carbone
Des céramiques noires aux fibres de carbone"
A. Legendre
Editions EYROLLES (1992)
- [23] Carbon-carbon, an overview
J.D. Buckley
Ceramic Bulletin, **67** (2), 364-368 (1988)
- [24] The effect of chemical-vapor-deposition conditions of carbon on the properties of
carbon-carbon composites
B. Granoff, H.O. Pierson & D.M. Schuster
Carbon, **11**, 177-187 (1973)
- [25] Rapid densification of carbon-carbon by thermal-gradient chemical vapor infiltration
I. Golecki, R.C. Morris, D. Narasimhan & N. Clements
dans "Proc. of 19th annual conf. on Composites, Advanced Ceramics,
Materials and structures", Cocoa beach, 315-322 (1995)
édité par American Ceramic Society
- [26] Recent advances in rapid densification of thick refractory composites by inductively
heated, thermal gradient, flowing gas, isobaric, chemical vapor infiltration
I. Golecki
dans "Chemical vapor deposition: Proc. of 14^h Inter. Conf. and EUROCVI-11"
Paris, Sept. 1997, **97-25**, 568-575 (1997)
édité par M.D. Allendorf & C. Bernard, Electrochemical Society Proceedings
- [27] Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons
in carbon/carbon composites
M.L. Lieberman & H.O. Pierson
Carbon, **12**, 233-241 (1974)
- [28] The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers
H.O. Pierson & M.L. Lieberman
Carbon, **13**, 159-166 (1975)

- [29] Model for prediction of matrix microstructure for carbon/carbon composites prepared by forced flow thermal-gradient CVI
J.S. Lewis, W.J. Lackey & S. Vaidyaraman
Carbon, **35** (1), 103-112 (1997)
- [30] CVD/CVI pulsée du pyrocarbone
Application aux matériaux composites thermostructuraux
P. Dupel
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°927 (1993)
- [31] CVD and CVI processes of carbon materials
P. Delhaès
dans "Chemical vapor deposition: Proc. of 14th Inter. Conf. and EUROCVI-11"
Paris, Sept. 1997, **97-25**, 486-495 (1997)
édité par M. D. Allendorf & C. Bernard, Electrochemical Society Proceedings
- [32] Fabrication of carbon/carbon composites by d.c. plasma enhanced CVD of carbon
A. Lachter, M. Trinqucoste & P. Delhaes
Carbon, **23** (1), 111-116 (1985)
- [33] Matériaux composites carbonés obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma réactif
O. Levesque
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°418 (1989)
- [34] Ni-catalyzed carbon infiltration of carbon-fiber substrates
P. Mc Allister & E.E Wolf
Carbon, **30** (2), 189-200 (1992)
- [35] J.D. Whiffen, R. Dutton, W.P. Young & V.L. Gott
Surgery, **56**, 404 (1964)
- [36] Le carbone dans tous ses états
édité par P. Bernier et S. Lefrant
Gordon and Breach Science Publishers
- [37] A.L. Mackay & H. Terrones
Nature, **352**, 762 (1991)
- [38] S.J. Townsend, T.J. Lenosky, D.A. Muller, C.S. Nichols & V. Elser
Phys. Rev. Letters, **69**, 921 (1992)
- [39] C60 : Buckminsterfullerene
H.W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl & R.E. Smalley
Nature, **318**, 162-163 (1985)
- [40] S. Iijima
Nature (London), **354**,56 (1991)

- [41] Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon
J.C. Bokros
dans "Chemistry and Physics of Carbon", **5**, 1-118 (1969)
édité par P.L. Walker Jr., M. Dekker, New York
- [42] The deposition of pyrolytic graphite
R.J. Diefendorf
J. Chim. Phys., **57**, 815-821 (1960)
- [43] Dépôt et propriétés d'un carbone pyrolytique peu orienté
J. Rappeneau, M. Yvars, M. Bocquet, C. David & A. Auriol
Carbon, **2**, 149-161 (1964)
- [44] Préparation en lit fluidisé de pyrocarbones massifs, propriétés physiques de ces pyrocarbones
A. Auriol, G. Maurel, H. Tannenberger, J. Rappeneau & M. Yvars
Carbon, **4**, 509-529 (1966)
- [45] Croissance des cristallites dans les carbones graphitables et non graphitables
R.E. Franklin
Mémorial des Services Chimiques de l'état, Tome 37, 2^e Fascicule, 173-199 (1951)
- [46] Structure, microstructure and applied properties of anthracene and saccharose-based carbon
J.N. Rouzaud and A. Oberlin
Carbon, **27**, 517-529 (1989)
- [47] Marsh & Griffiths (1982)
- [48] Pyrolytic film resistors: carbon and borocarbon
R.O. Grisdale, A.C. Pfister & W. Van Roosbroeck
Bell System Tech. J., **30**, 271-314 (1951)
- [49] The structure of pyrolytic carbon deposited in a fluidized bed
J.C. Bokros
Carbon, **3**, 17-29 (1965)
- [50] Variation in crystallinity of carbons deposited in a fluidized bed
J.C. Bokros
Carbon, **3**, 201-211 (1965)
- [51] Relation between the structure and the mechanical properties of fluidized-bed pyrolytic carbon
J.L. Kaae
Carbon, **9**, 291-299 (1971)
- [52] Transmission electron microscopy of pyrolytic carbons deposited in a bed of fluidized particles
J.L. Kaae, T.D. Gulden & S. Liang

- Carbon, **10**, 701-709 (1972)
- [53] Microstructures of isotropic pyrolytic carbons
J.L. Kaae
Carbon, **13**, 55-62 (1975)
- [54] The mechanism of deposition of pyrolytic carbons
J.L. Kaae
Carbon, **23**, 665-673 (1985)
- [55] Kinetics of pyrolytic carbon formation
P.A. Tesner
dans "Chemistry and Physics of Carbon", **19**, 65-161 (1984)
édité par P.A. Thrower, M. Dekker, New York
- [56] Diagramme d'existence et propriétés de composites carbone-carbone
P. Loll, P. Delhaes, A. Pacault & A. Pierre
Carbon, **15**, 383-390 (1977)
- [57] Préparation et propriétés physiques de composites carbone-carbone déposés en phase vapeur
P. Loll
Thèse de l'Université de Bordeaux 1, n°240 (1976)
- [58] The infiltration of carbon fiber felts and composites by pyrolytic carbon deposition from propylene
P. Mc Allister, J.F. Hendricks & E.E. Wolf
Carbon, **28** (4), 579-588 (1990)
- [59] Modeling of chemical vapor infiltration of carbon composites with pyrolytic carbon
P. Mc Allister & E.E. Wolf
Chemical Engineering Science, **45** (8), 2505-2510 (1990)
- [60] Modeling of chemical vapor infiltration of carbon in porous carbon substrates
P. Mc Allister & E.E. Wolf
Carbon, **29** (3), 387-396 (1991)
- [61] Simulation of a multiple substrate reactor for chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon within carbon-carbon composites
P. Mc Allister & E.E. Wolf
A. I. Ch. E. J., **39** (7), 1196-1209 (1993)
- [62] Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross sections: Part 2- Study of the infiltration
P. Dupel, R. Pailler, X. Bourrat & R. Naslain
J. Mater. Sci., **29**, 1056-1066 (1994)
- [63] Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse CVI
P. Dupel, X. Bourrat & R. Pailler
Carbon, **33** (9), 1193-1204 (1995)

- [64] Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon:
II. Pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime
A. Becker & K.J. Hüttinger
Carbon, **36** (3), 177-199 (1998)
- [65] Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon:
III. Pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime
A. Becker & K.J. Hüttinger
Carbon, **36** (3), 201-211 (1998)
- [66] The pyrolysis of propane. I. Production of gases, liquids and carbon
D.L. Trimm & C.J. Turner
J. Chem. Tech. Biotechnol., **31**, 195-204 (1981)
- [67] "Pyrolysis : Theory and industrial practice", Chapitres 1, 2, 3, 7
édité par L.F. Albright, B.L. Crynes & W.H. Corcoran, Academic Press (1983)
- [68] Mechanism of carbon formation during steamcracking of hydrocarbons
J. Lahaye, P. Badie & J. Ducret
Carbon, **15**, 87-93 (1977)
- [69] The simultaneous measurement of the rate of formation of carbon and of hydrocarbon products in the pyrolysis of methane
C.J. Chen & M.H. Back
Carbon, **17**, 175-180 (1979)
- [70] Kinetics of coke deposition in the thermal cracking of propane
K.M. Sundaram & G.F. Froment
Chemical Engineering Science, **34**, 635-644 (1979)
- [71] Investigation of coke deposition during the pyrolysis of hydrocarbon
R. Zou, Q. Lou, H. Liu & F. Niu
Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 2528-2532 (1987)
- [72] Mechanistic model for formation of coke in pyrolysis units producing ethylene
L.F. Albright & J.C. Marek
Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 755-759 (1988)
- [73] Polyaromatic hydrocarbons and the condensation of carbon in stellar winds
R. Keller
dans "Polycyclic aromatic hydrocarbons and astrophysics"
édité par A. Leger, D. Reidel, Dordrecht, 387-397 (1987)
- [74] Circumstellar carbon condensation: I. Low-p, T stabilities of polyaromatic hydrocarbons
A. Goeres, R. Keller, E. Sedlmayr & H.-P. Gail
Polycyclic Aromatic compounds, **8**, 129-165 (1996)

- [75] Electronic and vibrational spectra of matrix-isolated pyrene radical cations: Theoretical and Experimental aspects
M. Vala, J. Szczepanski, F. Pauzat, O. Parisel, D. Talbi & Y. Ellinger
J. Phys. Chem., **98**, 9187-9196 (1994)
- [76] Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules
I. Role of the physical environment
C. Joblin, L. d'Hendecourt, A. Léger & D. Défourneau
Astron. Astrophys., **281**, 923-936 (1994)
- [77] Infrared spectroscopy of gas-phase PAH molecules
II. Role of the temperature
C. Joblin, P. Boissel, A. Léger, L. d'Hendecourt & D. Défourneau
Astron. Astrophys., **299**, 835-846 (1995)
- [78] Mechanism of soot initiation in methane systems
M. Weissman & S.W. Benson
Prog. Energy Combust. Sci., **15**, 273-285 (1989)
- [79] A simplified reaction mechanism for soot formation in non-premixed flames
K.M. Leung, R.P. Lindstedt & W.P. Jones
Combustion and Flame, **87**, 289-305 (1991)
- [80] A computational study of sooting limits in laminar premixed flames of ethane, ethylene and acetylene
P. Markatou, H. Wang & M. Frenklach
Combustion and Flame, **93**, 467-482 (1993)
- [81] Inception and growth of soot particles in dependence on the surrounding gas phase
F. Mauss, T. Schäfer & H. Bockhorn
Combustion and Flame, **99**, 695-705 (1994)
- [82] Some physico-chemical parameters of soot formation during pyrolysis of hydrocarbons
P.A. Tesner & S.V. Shurupov
Combust. Sci. and Tech., **105**, 147-161 (1995)
- [83] On surface growth mechanism of soot particles
M. Frenklach
dans "Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion",
The Combustion Institute, Pittsburgh, 2285-2293 (1996)
- [84] Soot surface growth by polycyclic aromatic hydrocarbon and acetylene addition
S. Macadam, J.M. Beér, A.F. Sarofim & A.B. Hoffmann
dans "Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion"
The Combustion Institute, Pittsburgh, 2295-2302 (1996)

- [85] Micro-structures of premixed hydrocarbon flames : methane
M.J. Castaldi, A.M. Vincitore & S.M. Senkan
Combust. Sci. and Tech., **107**, 1-19 (1995)
- [86] Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in methane combustion:
comparative new results from premixed flames
S. Senkan & M. Castaldi
Combustion and Flame, **107**, 141-150 (1996)
- [87] Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed
methane and ethane flames
N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, M.J. Castaldi & S.M. Senkan
Combust. Sci. and Tech., **116-117**, 211-287 (1996)
- [88] Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed propane flame
N.M. Marinov, C.K., M.J. Castaldi, C.F. Melius & W. Tsang
Combust. Sci. and Tech., (199)
- [89] Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed
n-butane flame
N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A.M. Vincitore, M.J. Castaldi,
Combustion and Flame, **114**, 192-213 (1998)
- [90] Experimental studies of the micro-structures of opposed flow diffusion flames :
methane
A.M. Vincitore & S.M. Senkan
Combust. Sci. and Tech., **130**, 230-246 (1997)
- [91] Polycyclic aromatic hydrocarbon formation in opposed flow diffusion flames of ethane
A.M. Vincitore & S.M. Senkan
Combustion and Flame, **114**, 259-266 (1998)
- [92] Reaction mechanisms for toluene pyrolysis
M.B. Colket & D.J. Seery
dans "Fifth Symposium (International) on combustion"
The combustion institute, 883 (1994)
- [93] Mechanistic models of soot formation
M.B. Colket, R.J. Hall & M.D. Smooke
United technologies research center report n°UTRC 94-28 (1994)
- [94] Detailed kinetic modeling of ...
M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner & S.E. Stein
Combust. Sci. and Tech., **51**, 265 (1985)
- [95] Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame
M. Frenklach & J. Warnatz
Combust. Sci. and Tech., **51**, 265 (1987)

- [96] A new path to benzene in flames
S.E. Stein, J.A. Walker, M.M. Suryan & A. Fahr
dans "Twenty-third Symposium (International) on combustion"
The combustion institute, 85 (1990)
- [97] Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames
of aliphatic fuels
J.A. Miller & C.F. Melius
Comb. Flame, **91**, 21 (1992)
- [98] Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C₅H₅
cyclopentadienyl moiety
C.F. Melius, M.E. Colvin, N.M. Marinov, W.J. Pitz & S.M. Senkan
dans "Twenty-sixth Symposium (International) on combustion"
The combustion institute, 685 (1996)
- [99] Detailed mechanism and modeling of soot particle formation
M. Frenklach & H. Wang
dans "In soot formation in combustion"
édité par H. Bockhorn, Springer-Verlag, Heidelberg (1994)
- [100] CVD / CVI du pyrocarbone
Analyse in-situ de la phase gazeuse
Etudes cinétique et structurale
O. Féron
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°1867 (1998)
- [101] Analysis of the gas phase by in situ FTIR spectrometry and mass spectrometry during
the CVD of pyrocarbon from propane
O. Féron, F. Langlais & R. Naslain
Advanced Materials, **5** (1), 37-47 (1999)
- [102] Deposition of pyrolytic carbons
R.J. Diefendorf
dans "Reactivity of solids", 461-473 (1969)
édité par J.W. Mitchell, R.C. De Vries, R.W. Roberts & P. Cannon
- [103] The relationships of structure to properties in graphite fibers, part I
R.J. Diefendorf & W.E. Tokarsky
US Air Force report AFML-TR-72-133 (1972)
- [104] Densification of porous carbon fiber substrates by noncatalytic and catalytic
chemical vapor infiltration of carbon
P.M. Mc Allister
Ph.D. Thesis of the University of Notre Dame, Indiana, USA (août 1991)
- [105] Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarised light
X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles & F. Doux

- J. Material Research, 15,1 (2000)
- [106] Mikroskopische Beobachtungen auf graphiten und koksen
P. Ramdhor
Arch. Eisenhüttenwes Dtsch, 25 A (1928)
- [107] Determination of longitudinal and trasverse optical constantes of absorbing uniaxial crystals. Optical anisotropy of graphite
S. Ergun
Nature, **14**, 135-136 (1967)
- [108] Mass spectrometric study of the gas phase during chemical vapor deposition of pyrolytic carbon
F. Fau-Canillac, F. Carrere, A. Reynes, C. Vahlas & F. Maury
Journal de Physique IV C5, **5**, 89-96 (1995)
- [109] Pyrolytic carbon deposition from methane: an analytical approach to the chemical process
P. Lucas & A. Marchand
Carbon, **28** (1), 207-219 (1990)
- [110] Chemical vapour infiltration of pyrocarbon: I. Some kinetic considerations
W. Benzinger & K.J. Hüttinger
Carbon, **34** (12), 1465-1471 (1996)
- [111] Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: I. Fundamentals of kinetics ans chemical reaction engineering
W. Benzinger, A. Becker & K.J. Hüttinger
Carbon, **34** (8), 957-966 (1996)
- [112] Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: IV. Pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime
A. Becker & K.J. Hüttinger
Carbon, **36** (3), 213-224 (1998)
- [113] R.E. Kinney & D.J. Crowley
Ind. Eng. Chem., **46**, 258 (1954)
- [114] Walch
(1995)
- [115] Shock tube studies of gas phase reactions preceding the soot formation process
R.D. Kern & K. Xie
Prog. Energy Combust. Sci., **17**, 191 (1991)
- [116] Acyclische C₆H₆-Isomere
H. Hopfe
Chem. Ber., **104**, 1499 (1971)

- [117] Basenkatalydierte isomerisierungen von bipropargyl, propargyl-allen, biallenyl und anderen acyclischen C₆H₆-Isomeren
H. Hopfe
Chem. Ber., **104**, 3087 (1971)
- [118] Mécanismes de fragmentation pyrolytique du phénol et des crésols
R. Cypress & B. Bettens
Tetrahedron, **30**, 1253 (1974)
- [119] La formation de la plupart des composés aromatiques produits lors de la pyrolyse du phénol ne fait pas intervenir le carbone porteur de la fonction hydroxyle
R. Cypress & B. Bettens
Tetrahedron, **31**, 359 (1975)
- [120] Rates, products, and mechanisms in the gas-phase hydrogenolysis of phenol between 922 and 1175 K
J.A. Manion & R. Louw
J. Phys. Chem., **93**, 3563 (1989)
- [121] High temperature stabilities of hydrocarbons
S.E. Stein & A. Fahr
Journal of Physical Chemistry, **89** (17), 3714-3725 (1985)
- [122] In-situ film thickness measurement and gaseous species detection in diamond CVD processes using FTIR emission spectroscopy
S. Jin, L. Bourget & E. Sevillano
Surface and coatings technology, **68/69**, 394-397 (1994)
- [123] FTIR in situ studies of the gas phase reactions in chemical vapor deposition of SiC
S. Jonas, W.S. Ptak, W. Sadowski, E. Walasek & C. Paluszkiwicz
J. Electrochem. Soc., **142** (7), 2357-2362 (1995)
- [124] In situ mass spectral and infrared studies of the gas-phase evolution and decomposition pathways of Cu^{II}(hfac)₂
B. Zheng, G. Braeckelmann, K. Kujawski, I. Lou, S. Lane & A.E. Kaloyeros
J. Electrochem. Soc., **142** (11), 3896-3903 (1995)
- [125] In-situ FTIR emission spectroscopy in a technological environment: Chemical vapor infiltration of SiC composites
V. Hopfe, H. Mosebach, M. Ehrard & M. Meyer
Journal of Molecular Structure, **347**, 331-342 (1995)
- [126] Monitoring of SiC Deposition in an Industrial CVI/CVD reactor by in-situ FTIR spectroscopy
H. Mosebach, V. Hopfe, M. Ehrard & M. Meyer
J. de Physique IV C5, **5**, 97-104 (1995)

- [127] Physical and chemical kinetic processes in the CVD of silicon from $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 / \text{H}_2$ gaseous mixtures in a vertical cylindrical hot-wall reactor
F. Langlais, C. Prébendé & J.P. Couderc
J. Crystal Growth, **113**, 606-632 (1991)
- [128] Characterization of flame-generated C_{10} to C_{160} polycyclic aromatic hydrocarbons by atmospheric-pressure chemical ionization mass spectrometry with liquid introduction via heated nebulizer interface
A.L. Lafleur, K. Taghizadeh, J.B. Howard, J.F. Anacleto & M.A. Quilliam
J. Am. Soc. Mass Spectrom., **7**, 276-286 (1996)
- [129] C_2H_2 and PAH as soot growth reactants in premixed C_2H_4 -air flames
T.G. Benish, A.L. Lafleur, K. Taghizadeh & J.B. Howard
dans "Twenty-sixth Symposium (International) on combustion"
The combustion institute, 2319-2326 (1996)
- [130] Etude par microscopie champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone
E. Bouchard
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°2162 (1999)
- [131] Préparation et structure des pyrocarbones
F. Tombrel & J. Rappeneau
dans "Les carbones par le groupe français d'étude des carbones", Tome 2, 783 - 838
publiée sous la direction du professeur A. Pacault
Editions Masson & Cie (1965)
- [132] "Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces"
D. David & R. Caplain
Société française de métallurgie
Editions Eyrolles (1988)
- [133] Elastic Recoil Spectrometry (ERS)
J.E.E. Baglin
Research Report (1991)
- [134] RBS and ERD Analysis of Semiconductor Device Materials
A.E.T. Kuiper
Surface and Interface Analysis, **16**, 29-35 (1990)
- [135] On kinetic and microstructural transitions in the CVD of pyrocarbon from propane
O. Féron, F. Langlais, R. Naslain & J. Thébault
Carbon, **37**, 1343-1353 (1999)
- [136] Processus de nucléation / croissance et caractérisation microtexturale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl
D. Lespiaux
Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°766 (1992)

[1] ...
[2] ...
[3] ...
[4] ...
[5] ...
[6] ...
[7] ...
[8] ...
[9] ...
[10] ...
[11] ...
[12] ...
[13] ...
[14] ...
[15] ...
[16] ...
[17] ...
[18] ...
[19] ...
[20] ...
[21] ...
[22] ...
[23] ...
[24] ...
[25] ...
[26] ...
[27] ...
[28] ...
[29] ...
[30] ...
[31] ...
[32] ...
[33] ...
[34] ...
[35] ...
[36] ...
[37] ...
[38] ...
[39] ...
[40] ...
[41] ...
[42] ...
[43] ...
[44] ...
[45] ...
[46] ...
[47] ...
[48] ...
[49] ...
[50] ...
[51] ...
[52] ...
[53] ...
[54] ...
[55] ...
[56] ...
[57] ...
[58] ...
[59] ...
[60] ...
[61] ...
[62] ...
[63] ...
[64] ...
[65] ...
[66] ...
[67] ...
[68] ...
[69] ...
[70] ...
[71] ...
[72] ...
[73] ...
[74] ...
[75] ...
[76] ...
[77] ...
[78] ...
[79] ...
[80] ...
[81] ...
[82] ...
[83] ...
[84] ...
[85] ...
[86] ...
[87] ...
[88] ...
[89] ...
[90] ...
[91] ...
[92] ...
[93] ...
[94] ...
[95] ...
[96] ...
[97] ...
[98] ...
[99] ...
[100] ...

Résumé. Dans le cadre de la recherche des mécanismes de dépôt chimique en phase gazeuse de pyrocarbones laminaires, une étude approfondie du passage d'une texture laminaire lisse (LL) à une texture laminaire rugueuse (LR) sous l'effet de la température T et du temps de séjour t_s , a été réalisée à travers quatre approches expérimentales. (1) Une analyse par spectrométrie infrarouge et par couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse a permis de corrélérer l'évolution de la composition de la phase gazeuse (e.g. formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP à T et t_s croissant) avec la transition microtexturale LL→LR. (2) Une étude sur substrat de pyrographite a mis en évidence une nucléation lente et localisée (liée à la présence de sites réactifs) du pyrocarbone LL et une nucléation rapide et uniforme (indépendante de la présence de sites réactifs) du pyrocarbone LR. (3) Une analyse de la composition et de la nanostructure (par microscopie électronique en transmission) a conduit à décrire le pyrocarbone LL comme constitué de couches carbonées étendues mais très distordues et le pyrocarbone LR de couches carbonées parallèles au plan d'anisotropie mais peu étendues. (4) Enfin une étude de l'infiltration de préformes poreuses a permis de mettre en évidence les phénomènes de maturation et appauvrissement internes conduisant respectivement à des transitions LL→LR et LR→LL au sein des préformes. L'ensemble des résultats obtenus permet de proposer une description nettement différenciée des processus chimiques mis en jeu lors de la formation des pyrocarbones LL et LR. Le pyrocarbone LL résulte majoritairement de processus de chimisorption d'espèces aliphatiques ou polycycliques issues d'une maturation limitée alors que le pyrocarbone LR résulte principalement de processus de physisorption de HAP issus d'une forte maturation.

CVD/CVI of laminar pyrocarbons from propane. Homogeneous and heterogeneous chemical processes, nanostructure.

Abstract. As part of the research on the mechanisms of chemical vapour deposition of laminar pyrocarbon, a thorough study of the smooth laminar (SL) – rough laminar (RL) transition induced by temperature T and residence time t_r variations, has been carried out through four experimental approaches. (1) A gas phase analysis by infrared spectrometry and gas chromatography / mass spectrometry coupling has permitted to correlate the variation of the gas phase composition (e.g. formation of polycyclic aromatic hydrocarbons PAH as T and t_r increases) with microtexture transition SL→RL. (2) A nucleation study on pyrographite substrate has evidenced a slow and localized nucleation (depending on the reactive sites) for SL pyrocarbon and a rapid and uniform nucleation (independent of the reactive sites) for RL pyrocarbon. (3) Composition and nanostructure (using transmission electron microscopy) analyses have shown that SL pyrocarbon is made of large but distorted graphene layers and RL pyrocarbon is made of small graphene layers parallel to the anisotropy plane. (4) At last, the infiltration of porous preforms has been studied, which has evidenced internal maturation and depletion phenomena giving rise respectively to SL→RL and RL→SL transitions within the preforms. All these results permit to propose very different chemical processes for the formation of SL and RL pyrocarbon. SL pyrocarbon results largely from chemisorption of aliphatic or polycyclic species formed by limited maturation, while RL pyrocarbon mainly results from physisorption of PAH formed by strong maturation.

Mots clés. Pyrocarbone, Dépôt chimique en phase vapeur (DCPV), Infiltration chimique en phase vapeur (ICPV), Propane, Nucléation, Nanostructure, Analyse de la phase gazeuse, Processus chimique.

Dicipline. Sciences chimiques

Laboratoire des Composites Thermostructuraux
UMR 5801 CNRS-SNECMA-CEA-UB1, Université Bordeaux 1
3 Allée de La Boétie, 33600 Pessac, France

Résumé. Dans le cadre de la recherche des mécanismes de dépôt chimique en phase gazeuse de pyrocarbones laminaires, une étude approfondie du passage d'une texture laminaire lisse (LL) à une texture laminaire rugueuse (LR) sous l'effet de la température T et du temps de séjour t_s , a été réalisée à travers quatre approches expérimentales. (1) Une analyse par spectrométrie infrarouge et par couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse a permis de corrélérer l'évolution de la composition de la phase gazeuse (e.g. formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP à T et t_s croissant) avec la transition microtexturale LL→LR. (2) Une étude sur substrat de pyrographite a mis en évidence une nucléation lente et localisée (liée à la présence de sites réactifs) du pyrocarbone LL et une nucléation rapide et uniforme (indépendante de la présence de sites réactifs) du pyrocarbone LR. (3) Une analyse de la composition et de la nanostructure (par microscopie électronique en transmission) a conduit à décrire le pyrocarbone LL comme constitué de couches carbonées étendues mais très distordues et le pyrocarbone LR de couches carbonées parallèles au plan d'anisotropie mais peu étendues. (4) Enfin une étude de l'infiltration de préformes poreuses a permis de mettre en évidence les phénomènes de maturation et appauvrissement internes conduisant respectivement à des transitions LL→LR et LR→LL au sein des préformes. L'ensemble des résultats obtenus permet de proposer une description nettement différenciée des processus chimiques mis en jeu lors de la formation des pyrocarbones LL et LR. Le pyrocarbone LL résulte majoritairement de processus de chimisorption d'espèces aliphatiques ou polycycliques issues d'une maturation limitée alors que le pyrocarbone LR résulte principalement de processus de physisorption de HAP issus d'une forte maturation.

CVD/CVI of laminar pyrocarbons from propane. Homogeneous and heterogeneous chemical processes, nanostructure.

Abstract. As part of the research on the mechanisms of chemical vapour deposition of laminar pyrocarbon, a thorough study of the smooth laminar (SL) – rough laminar (RL) transition induced by temperature T and residence time t_r variations, has been carried out through four experimental approaches. (1) A gas phase analysis by infrared spectrometry and gas chromatography / mass spectrometry coupling has permitted to correlate the variation of the gas phase composition (e.g. formation of polycyclic aromatic hydrocarbons PAH as T and t_r increases) with microtexture transition SL→RL. (2) A nucleation study on pyrographite substrate has evidenced a slow and localized nucleation (depending on the reactive sites) for SL pyrocarbon and a rapid and uniform nucleation (independent of the reactive sites) for RL pyrocarbon. (3) Composition and nanostructure (using transmission electron microscopy) analyses have shown that SL pyrocarbon is made of large but distorted graphene layers and RL pyrocarbon is made of small graphene layers parallel to the anisotropy plane. (4) At last, the infiltration of porous preforms has been studied, which has evidenced internal maturation and depletion phenomena giving rise respectively to SL→RL and RL→SL transitions within the preforms. All these results permit to propose very different chemical processes for the formation of SL and RL pyrocarbon. SL pyrocarbon results largely from chemisorption of aliphatic or polycyclic species formed by limited maturation, while RL pyrocarbon mainly results from physisorption of PAH formed by strong maturation.

Mots clés. Pyrocarbone, Dépôt chimique en phase vapeur (DCPV), Infiltration chimique en phase vapeur (ICPV), Propane, Nucléation, Nanostructure, Analyse de la phase gazeuse, Processus chimique.

Dicipline. Sciences chimiques

Laboratoire des Composites Thermostructuraux
UMR 5801 CNRS-SNECMA-CEA-UB1, Université Bordeaux I
3 Allée de La Boétie, 33600 Pessac, France