



HAL
open science

Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse

Hélène Le Poche

► **To cite this version:**

Hélène Le Poche. Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2003. Français. NNT : . tel-03616949

HAL Id: tel-03616949

<https://hal.science/tel-03616949>

Submitted on 23 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 : 2657

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Hélène Le Poche**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**MECANISMES CHIMIQUES DE CVD/CVI DE PYROCARBONES
LAMINAIRES ISSUS DU PROPANE :
CINETIQUE, TEXTURE ET COMPOSITION GAZEUSE**

Soutenue le 24 février 2003

Après avis de : MM. C. BERNARD
F. MAURY

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. R. NASLAIN
P. DELHAES
C. BERNARD
F. LANGLAIS
F. MAURY
J. THEBAULT

Président
Rapporteur
Examineurs

Résumé. Une étude des mécanismes chimiques de formation de pyrocarbones laminaires par CVD/CVI à partir du propane, a été conduite sur la base de trois approches expérimentales, en fonction des paramètres temps de séjour, pression et rapport surface/volume. Une étude cinétique a permis de mettre en évidence deux transitions, l'une à fort temps de séjour qui nécessite une pression seuil, l'autre à très faible temps de séjour. Ces transitions cinétiques ont été associées à des transitions de microtexture pouvant conduire à des pyrocarbones très organisés, soit par accroissement du temps de séjour et de la pression, soit par diminution de ces deux paramètres. Grâce à une analyse de la phase gazeuse, notamment par spectrométrie IRTF in-situ et MALDI-TOF ex-situ, des espèces chimiques intermédiaires (aliphatiques, aromatiques, ...) ont été mises en évidence, permettant de proposer des schémas réactionnels pour la formation des différentes catégories de pyrocarbone déposées.

Chemical mechanisms of laminar pyrocarbons CVD/CVI from propane. Kinetics, texture and gaseous composition.

Abstract. A study of the chemical mechanisms of laminar pyrocarbon formation by CVD/CVI from propane, was carried out on the basis of three experimental approaches, as a function of the following parameters : residence time, deposition pressure and surface/volume ratio. A kinetic study permitted to evidence two transitions, one at high residence time which needs a threshold of pressure, the other at very low residence time. Such kinetic transitions were correlated to microtexture transitions leading to well organized pyrocarbons, either by increasing residence time and pressure, or by decreasing both parameters. On the basis of an analysis of the gas phase, using in-situ IRTF spectrometry and ex-situ MALDI-TOF, intermediate chemical species (aliphatic, aromatic ...) were evidenced, which permits to propose reactional routes for the formation of the various types of deposited pyrocarbons.

Mots clés. Pyrocarbone - Dépôt chimique en phase vapeur (DCPV) - Infiltration chimique en phase vapeur (ICPV) – Propane – Cinétique - Micro- et nano-texture - Analyse de la phase gazeuse - Processus chimiques.

Discipline. Sciences chimiques

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

Cette étude a été menée au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS, Unité Mixte de Recherche 5801 CNRS-SNECMA-CEA-UB1). Je remercie son ancien directeur, Monsieur le Professeur Roger NASLAIN, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, pour la minutieuse attention qu'il a portée à mon mémoire, ainsi que pour avoir présidé mon jury de thèse. Je tiens également à remercier Monsieur le Professeur Alain GUETTE, nouvellement directeur du LCTS, pour avoir su trouver les fonds nécessaires pour me permettre de poursuivre mes travaux au laboratoire durant quelques mois supplémentaires.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Messieurs Claude BERNARD, Directeur de Recherche au CNRS (Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques - Grenoble) et Francis MAURY, Directeur de Recherche au CNRS (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux - Université de Toulouse 3), qui m'ont fait l'honneur de juger ce mémoire en tant que rapporteurs. Je les remercie pour l'intérêt scientifique et le temps qu'ils y ont accordé.

Monsieur Pierre DELHAES, Directeur de Recherche au CNRS (Centre de Recherche Paul Pascal – Université de Bordeaux 1), a accepté de juger mes travaux en prenant part au jury de thèse. Je lui en suis sincèrement reconnaissante.

J'adresse de vifs remerciements à Stéphane GOUJARD puis Jacques THEBAULT, ingénieurs SNECMA, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches tout au long de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de leur expérience industrielle des matériaux composites carbone-carbone. Je remercie plus particulièrement Jacques THEBAULT pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

Francis LANGLAIS, Chargé de Recherche au CNRS (LCTS), a dirigé cette étude au quotidien durant plus de 3 ans. Je tiens à lui exprimer ici ma très sincère et chaleureuse reconnaissance pour ses qualités tant scientifiques qu'humaines, ses conseils avisés, sa disponibilité, son soutien et son investissement personnel. Je ne cacherai pas le réel plaisir que j'ai pris à travailler en sa compagnie.

Convaincue qu'une thèse est avant tout le résultat d'un travail d'équipe, j'associe à cette étude en les remerciant sincèrement toutes les personnes qui y ont collaboré :

- « l'équipe modélisation » constituée de Gérard VIGNOLES, Professeur à l'Université de Bordeaux I (LCTS), Nicolas REUGE depuis docteur et Arnaud MOUCHON, doctorant, pour nos fructueux échanges quotidiens.

- « l'équipe analyse de la phase gazeuse » formée de Marie-Anne DOURGES, Ingénieur de Recherche au CNRS (LCTS) et de Christelle ABSALON, Ingénieur d'étude au CNRS (Centre d'Etude Structurale et d'Analyses des Molécules Organiques – Université de Bordeaux I) : leur expérience en chimie analytique, leur investissement et leur dynamisme ont permis d'avancer grandement dans la connaissance d'une phase gazeuse des plus complexes.

- et enfin, « l'équipe microscopie » : Xavier BOURRAT, Chargé de Recherche au CNRS (LCTS), pour son investissement personnel dans ce travail notamment par la réalisation de très nombreux clichés en microscopie électronique en transmission, mais aussi pour m'avoir fait bénéficier de sa connaissance approfondie des pyrocarbones ; Jean-Marie VALLEROT, doctorant, pour l'aide précieuse fournie pour les observations en microscopie optique en lumière polarisée ; Muriel ALRIVIE, pour la dextérité de ses réglages minutieux en microscopie électronique à balayage ; mais aussi François DOUX, ingénieur SNECMA, pour m'avoir fait partager un peu de sa longue expérience des pyrocarbones.

Je n'oublie pas d'associer à ce mémoire mes 2 stagiaires, Nicolas DENOS et Matthieu MOUSCARDES. Je remercie également pour leur aide des plus précieuses l'équipe des sympathiques techniciens Rémi BOUVIER puis Vincent RAFFIN.

Enfin, plus personnellement, je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes et amis rencontrés au laboratoire, qui ont contribué à une certaine joie de vivre au quotidien. Pour n'en citer que quelques-uns : Sophie, avec qui j'ai partagé bien plus qu'un bureau ; Georges et nos fermetures tardives ; Nicolas et Marie-Anne pour nos longues discussions sur les petits bonheurs et tracas de la vie ; Stéphane antiquaire et parfois « schtroumpf grognon » à ces heures perdues (bon courage pour cette soutenance tant attendue), son inséparable et charmeur acolyte Vincent, la sportive et dynamique Stéphanie ; la joyeuse équipe des « thésards deuxième année » (désolée, j'ai un peu de mal avec les mises à jour : Fred, Jeff, Xavier, Carine et Olivia) et aux sorties que nous avons partagées ; la relève assurée avec brio par les hyper-actifs et non moins sympathiques « jeunes thésards » (Arnaud, Ludovic, Jean-Marie et Pierre)... Bien sûr, je n'oublie pas tous les acteurs d'un centre névralgique du LCTS, à savoir la salvatrice cafétéria, où de nombreux problèmes tant scientifiques que techniques ou humains ont trouvé une solution, autour de boissons en tout genre et de friandises chocolatées, que j'affectionnais tout particulièrement. En tant que fervente adepte de ce lieu mythique, je n'en dénoncerai pas ici les membres (doctorants, stagiaires, permanents, secrétaires...), qui se reconnaîtront facilement, je l'espère.

Et, parce qu'il y a une vie hors du laboratoire, je remercie très sincèrement mon petit groupe d'amis fidèles pendant ces trois années, doctorants et depuis docteurs d'autres horizons, avec un noyau dur d'ICMCBiens (Lolo, Isa, Guillaume, Maya, Laurence, Xto, Vincent, Matthieu, Nico...). Je terminerai en adressant un merci tout particulier à mon supporter et plus fervent admirateur, David, qui m'a soutenu de plus près en cette fin de thèse des plus mouvementées.

Comme vous avez pu ou allez pouvoir le constater, il paraîtrait que j'ai une certaine tendance aux longueurs dans l'écriture... J'arrête donc ici cette longue liste non exhaustive de remerciements pour vous permettre de vous atteler à la lecture de ces quelques 200 pages. Je vous souhaite donc une bonne dose de patience et de courage, autant qu'il m'en a fallu pour écrire ce mémoire !

A vous de jouer !

CHAPITRE I : Introduction générale

I - I / Cadre de l'étude	p1
I - I. 1/ Les matériaux carbonés	p2
<u>I - I. 1. 1/ L'élément carbone</u>	p2
<u>I - I. 1. 2/ Les formes cristallines du carbone</u>	p3
<u>I - I. 1. 3/ Les matériaux carbonés turbostratiques</u>	p6
I - I. 1. 3. 1/ Notion d'ordre et de désordre	p7
I - I. 1. 3. 2/ Quelques exemples de matériaux carbonés turbostratiques	p13
Fibres de carbone	
Pyrocarbone	
Noirs de carbone ou suies	
I - I. 2/ Les composites carbone/carbone	p20
<u>I - I. 2. 1/ Introduction</u>	p20
<u>I - I. 2. 2/ Propriétés et applications</u>	p21
<u>I - I. 2. 3/ Méthodes d'élaboration</u>	p23
I - I. 2. 3. 1/ Critères de qualité d'un composite C/C	p24
I - I. 2. 3. 2/ Principes de la CVD/CVI du pyrocarbone	p25
I - I. 2. 3. 3/ Les différentes techniques d'élaboration des composites C/C par CVI	p30
I - II/ Bibliographie sur les mécanismes de formation du pyrocarbone	p32
I - II. 1/ Principaux travaux précurseurs	p32
I - II. 2/ Travaux contemporains	p40
<u>I - II. 2. 1/ Travaux à l'ICT (« Institut für Chemische Technik », Karlsruhe)</u>	p40
<u>I - II. 2. 2/ Travaux au LCTS</u>	p41
I - III/ Objectifs de l'étude	p47

CHAPITRE II : Le réacteur I-CVI et les paramètres opératoires

II - I/ Description du réacteur d'I-CVI	p50
II - I. 1/ Le réacteur	p50
II - I. 2/ Possibilité de couplage à d'autres dispositifs	p50
II - II/ Les paramètres expérimentaux étudiés	p52
II - II. 1/ Le facteur pression, P	p52
II - II. 2/ Le facteur temps de séjour, ts	p52
II - II. 3/ le facteur température, T	p54
<u>II - II. 3. 1/ Technique d'étalonnage en température utilisée lors des travaux précurseurs</u>	p55
<u>II - II. 3. 2/ Représentativité de la mesure de température</u>	p55
<u>II - II. 3. 3/ Démarche d'étalonnage du facteur température dans la présente étude</u>	p59

II - II. 4/ le facteur S/V	p61
II - III/ Bilan	p63

CHAPITRE III : Etude cinétique

III - I/ Protocole expérimental	p65
III - II/ Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour	p67
III - II. 1/ Conditions étudiées	p67
III - II. 2/ Résultats : courbes $R=f(ts)$	p68
<u>III - II. 2. 1/ Courbe $R=f(ts)$ pour $P=2kPa$ (référence)</u>	p68
<u>III - II. 2. 2/ Courbe $R=f(ts)$ pour $P=5kPa$</u>	p71
<u>III - II. 2. 3/ Courbes $R=f(ts)$ pour $P=0,5kPa$</u>	p71
<u>III - II. 2. 4/ Comparaison des trois courbes obtenues : influence du facteur pression</u>	p73
III - III/ Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression	p75
III - III. 1/ Conditions étudiées	p75
III - III. 2/ Résultats : courbes $R=f(P)$ et $\ln R=f(\ln P)$	p75
III - IV/ Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température	p77
III - IV. 1/ Conditions étudiées	p77
III - IV. 2/ Résultats : diagrammes d'Arrhénius – $\ln R=f(1/T)$	p78
III - V/ Discussion	p82
III - V. 1/ Rappel du modèle qualitatif développé par O. Féron à 2kPa	p82
III - V. 2/ Comportements cinétiques pour les temps de séjour intermédiaires (domaine 2)	p83
<u>III - V. 2. 1/ Cinétiques de dépôt pour $P=2kPa$ (référence)</u>	p83
<u>III - V. 2. 2/ Influence du facteur pression sur les cinétiques de dépôt</u>	p85
III - V. 3/ Transitions cinétiques pour les temps de séjour plus élevés (vers les domaines 3 et 4)	p86
<u>III - V. 3. 1/ Transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3</u>	p86
<u>III - V. 3. 2/ Transition cinétique vers le domaine 4</u>	p90
III - V. 4/ Cas particulier des très faibles temps de séjour	p92
III - VI/ Bilan de l'étude cinétique	p93

CHAPITRE IV : Etude de la nature des pyrocarbones - Etudes structurales et texturales -

<u>IV - I/ Etude de la texture des dépôts à l'échelle micrométrique et submicrométrique</u>	p96
IV - I. 1/ Protocole expérimental : techniques d'analyse et échantillonnage	p96
<u>IV - I. 1. 1/ Application du MOLP à l'étude des dépôts de pyrocarbone : rappels bibliographiques</u>	p96
<u>IV - I. 1. 2/ Echantillonnage : technique et conditions de réalisation des dépôts</u>	p104
IV - I. 2/ Etude de la nature des dépôts obtenus par CVD	p107
<u>IV - I. 2. 1/ Observations et mesures du degré d'anisotropie par MOLP</u>	p108
<u>IV - I. 2. 2/ Observations par MEB à l'échelle micrométrique et submicrométrique</u>	p113
<u>IV - I. 2. 3/ Tentative de dénomination des différents pyrocarbones obtenus par CVD par rapport à la bibliographie</u>	p118
IV - I. 3/ Evolution de la nature des dépôts en CVI, observés en MOLP	p126
<u>IV - II/ Etude des dépôts obtenus par CVD à l'échelle nanométrique : texture et structure</u>	p133
IV - II. 1/ Protocole expérimental : techniques d'analyse et échantillonnage	p133
<u>IV - II. 1. 1/ Application du MET à l'étude des dépôts de pyrocarbone</u>	p133
<u>IV - II. 1. 2/ Echantillonnage : technique et conditions de réalisation des dépôts</u>	p135
IV - II. 2/ Résultats	p136
<u>IV - II. 2. 1/ Observations qualitatives (clichés MET et MEB)</u>	p136
<u>IV - II. 2. 2/ Mesure quantitative du paramètre structural et textural, L2</u>	p142
<u>IV - III/ Discussion</u>	p144
IV - III. 1/ Corrélation des résultats de caractérisation structurale et texturale avec l'étude cinétique – Approfondissement de la compréhension des mécanismes	p144
IV - III. 2/ Comparaison des transitions observées avec celles décrites dans la littérature	p154
<u>IV - IV/ Bilan</u>	p156

CHAPITRE V : Analyse de la composition de la phase gazeuse

<u>V - I/ Analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces légères</u>	p158
V - I. 1/ Méthodologie	p158
<u>V - I. 1. 1/ Couplage du réacteur de CVD au spectromètre IRTE</u>	p158
<u>V - I. 1. 2/ Conditions expérimentales étudiées et objectifs</u>	p160
<u>V - I. 1. 3/ Conditions d'acquisition des spectres</u>	p160
<u>V - I. 1. 4/ Traitement des spectres et espèces détectées</u>	p161
V - I. 2/ Analyse de la composition de la phase gazeuse en l'absence de substrat en zone chaude : influence des facteurs t_s et P	p164

<u>V - I. 2. 1/ Evolution de la concentration des espèces en fonction de ts pour P=2kPa</u>	p164
<u>V - I. 2. 2/ Influence du facteur pression : résultats et discussion</u>	p167
<u>V - I. 2. 3/ Corrélation des résultats avec l'étude cinétique et l'analyse microtexturale</u>	p168
V - I. 3/ Effet de l'ajout d'un substrat en zone chaude : résultats et discussion	p170
<u>V - II/ Analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces lourdes pour P=2kPa</u>	p172
V - II. 1/ Méthodologie	p173
<u>V - II. 1. 1/ Echantillonnage : technique et conditions de prélèvement des goudrons</u>	p173
<u>V - II. 1. 2/ Techniques d'analyses : principes et application à l'étude de mélanges complexes d'espèces aromatiques polycycliques</u>	p177
V - II. 1. 2. 1/ Couplage GC/MS	p177
V - II. 1. 2. 2/ Spectrométrie de masse MALDI-TOF	p180
V - II. 1. 2. 3/ Chromatographie d'exclusion stérique, SEC	p183
V - II. 2/ Analyses des prélèvements de goudrons : résultats et discussion	p186
<u>V - II. 2. 1/ Analyses par couplage GC/MS</u>	p186
<u>V - II. 2. 2/ Analyses par spectrométrie de masse MALDI-TOF</u>	p190
<u>V - II. 2. 3/ Analyses par SEC</u>	p196
<u>V - III/ Bilan de l'analyse de la phase gazeuse</u>	p203

CHAPITRE VI : Proposition finale de mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires
--

<u>VI - I/ Mécanismes de formation des 3 microtextures principales mises en évidence : LC (ou LR), LFA (ou LL) et LHA</u>	p204
VI - I. 1/ Nature des précurseurs effectifs des dépôts	p204
VI - I. 2/ Mécanismes hétérogènes de formation des 3 microtextures principales	p206
<u>VI - I. 2. 1/ Formation du PyC LC (ou LR)</u>	p206
<u>VI - I. 2. 2/ Formation du PyC LFA (ou LL)</u>	p208
<u>VI - I. 2. 3/ Formation du PyC LHA (ou « Laminaire Régénéré, LRe », différent d'un PyC LR)</u>	p211
<u>VI - II/ Transitions progressives entre ces 3 microtextures principales</u>	p212
VI - II. 1/ Formation des pyrocarbones à partir d'espèces légères majoritairement : famille des PyC LCG et PyC LFA	p213
VI - II. 2/ Formation des pyrocarbones par intervention progressive de HAP : PyC LFA, LMA et LHA	p218
<u>VI - III/ Bilan sur les mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires</u>	p220

CHAPITRE VII : Conclusion générale

p222

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

P227

ANNEXES

Annexe IV-1

p237

Annexe IV-2

p238

Annexe IV-3

p240

Annexe V-1

p242

Annexe V-2

p243

Annexe V-3

p244

Annexe V-4

p245

Annexe V-5

p246

Annexe V-6

p248

Annexe V-7

p249

Annexe V-8

p252

Annexe V-9

p256

Annexe V-10

p257

Annexe V-11

p258

Annexe V-12

p259

Annexe V-13

p262

GLOSSAIRE

A_e	Angle d'extinction (en °) mesuré par microscopie optique en lumière polarisée
C/C	Matériaux composites carbone - carbone
CVD	Chemical vapor deposition ou DPCV, dépôt chimique en phase vapeur
CVI	Chemical vapor infiltration ou ICPV, infiltration chimique en phase vapeur
E_{a app}	Energie d'activation apparente (en kJ.mol ⁻¹)
GC/MS	Couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HPAP	Hydrocarbure partiellement aromatique polycyclique
I-CVI	Technique de CVI isotherme - isobare
IRTF	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
ISO	Microtexture de pyrocarbone de type isotrope
LC	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire colonnaire »
LFA	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire faiblement anisotrope »
LG	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire granulaire »
LG/LC	Microtexture mixte de pyrocarbone : « laminaire granulaire / laminaire colonnaire »
LHA	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire hautement anisotrope »
LL	Microtexture de pyrocarbone de type laminaire lisse
LMA	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire moyennement anisotrope »
LR	Microtexture de pyrocarbone de type laminaire rugueux
LR_e	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire régénéré »
LS	Microtexture de pyrocarbone de type laminaire sombre
MALDI-TOF	Spectrométrie de masse MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MOLP	Microscopie optique en lumière polarisée
n_{app}	Ordre réactionnel apparent par rapport à la pression totale (en cinétique)
P	Pression totale dans le réacteur (en kPa)
PyC	Pyrocarbone
R	Vitesse moyenne de dépôt CVD (en µg.min ⁻¹ .cm ⁻²)
RHe	Réactions hétérogènes (phases gazeuse et solide)
RHo	Réactions en phase homogène (phase gazeuse)
SEC	Size exclusion chromatography (chromatographie d'exclusion stérique) ou GPC : gel permeation chromatography

- S/V** Rapport surface / volume : surface disponible pour le dépôt par rapport au volume de gaz qui réagit (volume réactionnel)
- T** Température de travail (en °C) : température moyenne du mélange gazeux dans la zone chaude ou température du substrat
- t_s** Temps de séjour du gaz dans la zone chaude (en s)

CHAPITRE I : Introduction générale

I - I / Cadre de l'étude	p1
I - I. 1/ Les matériaux carbonés	p2
<u>I - I. 1. 1/ L'élément carbone</u>	p2
<u>I - I. 1. 2/ Les formes cristallines du carbone</u>	p3
<u>I - I. 1. 3/ Les matériaux carbonés turbostratiques</u>	p6
I - I. 1. 3. 1/ Notion d'ordre et de désordre	p7
I - I. 1. 3. 2/ Quelques exemples de matériaux carbonés turbostratiques :	p13
Fibres de carbone	
Pyrocarbone	
Noirs de carbone ou suies	
I - I. 2/ Les composites carbone/carbone	p20
<u>I - I. 2. 1/ Introduction</u>	p20
<u>I - I. 2. 2/ Propriétés et applications</u>	p21
<u>I - I. 2. 3/ Méthodes d'élaboration</u>	p23
I - I. 2. 3. 1/ Critères de qualité d'un composite C/C	p24
I - I. 2. 3. 2/ Principes de la CVD/CVI du pyrocarbone	p25
I - I. 2. 3. 3/ Les différentes techniques d'élaboration des composites C/C par CVI	p30
I - II/ Bibliographie sur les mécanismes de formation du pyrocarbone	p32
I - II. 1/ Principaux travaux précurseurs	p32
I - II. 2/ Travaux contemporains	p40
<u>I - II. 2. 1/ Travaux à l'ICT (« Institut für Chemische Technik », Karlsruhe)</u>	p40
<u>I - II. 2. 2/ Travaux au LCTS</u>	p41
I - III/ Objectifs de l'étude	p47

CHAPITRE I : Introduction générale**I - I / Cadre de l'étude**

L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes réactionnels conduisant à la formation de pyrocarbone (ou PyC). Durant les cinquante dernières années, ce matériau a suscité une littérature abondante du fait de ses applications variées dans des domaines, tels que l'industrie électrique, nucléaire et celle des matériaux composites carbone/carbone (ou C/C). Cette dernière utilisation du pyrocarbone constitue le cadre de l'étude.

Dans les composites C/C, le pyrocarbone constitue la matrice qui enveloppe un renfort fibreux de carbone (la préforme). Il s'agit d'un dépôt solide formé à partir d'un ou plusieurs hydrocarbures gazeux à la suite de réactions de décomposition et de déshydrogénation sous l'effet de la température. Ce processus qui fait intervenir des transformations d'ordre chimique du précurseur gazeux porte le nom de dépôt chimique en phase vapeur (DCPV ou plus communément CVD : Chemical Vapor Deposition). Dans le cas des composites C/C, la préforme constitue un substrat poreux ; le terme d'infiltration chimique en phase vapeur (ICPV ou CVI : Chemical Vapor Infiltration) est alors couramment utilisé.

Suivant les conditions de pyrolyse, différents types de pyrocarbone peuvent être élaborés. C'est la nature du pyrocarbone formé qui va conférer au matériau composite final des propriétés thermiques, mécaniques ou tribologiques adaptées à une application donnée, dans les domaines de l'aérospatial et du freinage par exemple. La structure du pyrocarbone est régie par les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la formation du dépôt ; ces derniers sont eux-mêmes gouvernés par les conditions d'élaboration du matériau. Les paramètres intervenant dans la CVD ou CVI du pyrocarbone sont multiples : la nature du précurseur, sa concentration, la pression, la température, le temps de séjour du gaz dans la zone chaude, la géométrie du réacteur et du substrat (rapport de la surface accessible au dépôt sur le volume de la zone réactionnelle ou facteur S/V) constituent autant de facteurs à prendre en compte. Ces nombreux paramètres induisent des processus physico-chimiques complexes tels que des phénomènes de transport (de matière et d'énergie) et des réactions chimiques multiples, en phase homogène et en phase hétérogène, qui demeurent mal connues.

Parmi les différentes techniques de CVI existantes, nous nous intéresserons à la formation des pyrocarbones dans des réacteurs isothermes-isobares. Ce procédé est le plus ancien et le plus répandu dans l'industrie. Il présente néanmoins de sérieux inconvénients. Le problème majeur réside dans des vitesses de formation du dépôt très lentes qui entraînent des durées d'élaboration très importantes et donc des coûts industriels élevés, notamment d'un point de vue énergétique. L'infiltration de préformes entraîne en effet certaines contraintes. Il y a

compétition entre la vitesse de diffusion des espèces gazeuses au sein des porosités et la vitesse de dépôt du pyrocarbone. La vitesse de diffusion doit rester nettement supérieure à la vitesse de dépôt afin d'éviter des densifications non homogènes et un bouchage éventuel des pores. Il en résulte un choix des paramètres d'élaboration dans une gamme très réduite.

La compréhension des mécanismes réactionnels induisant la formation du pyrocarbone dans ce cadre constitue donc un enjeu important. Elle devrait conduire à terme à une modélisation des phénomènes qui devrait permettre de maîtriser et d'améliorer le procédé d'élaboration industriel des composites C/C par CVI.

Cette première partie se propose de définir plus précisément l'environnement de l'étude.

Dans un premier temps, la notion de pyrocarbone sera définie et ce matériau sera comparé à d'autres matériaux carbonés, existant sous forme cristalline ou sous forme paracristalline. Pour ces derniers types de carbone, également appelés carbones turbostratiques, l'attention se portera sur la notion d'ordre ou de désordre, ainsi que sur les techniques expérimentales et les paramètres permettant d'évaluer l'organisation de ce type de solide.

Dans un deuxième temps, l'intérêt se portera sur les matériaux composites C/C. Leurs propriétés ainsi que leurs principales applications seront présentées. Parmi les procédés d'élaboration de ce type de matériau, les principes de la CVD/CVI du pyrocarbone seront détaillés ; puis l'utilisation de réacteurs de type isotherme-isobare sera comparée à des procédés plus novateurs, en cours de développement pour la plupart, en insistant sur les avantages et les inconvénients de ces différentes techniques d'élaboration par voie gazeuse.

I - I. 1/ Les matériaux carbonés

I - I. 1. 1/ L'élément carbone [Savage, 1993]

Le carbone constitue le sixième élément de la classification périodique.

Sa masse molaire moyenne est de $12,011 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; elle est calculée en fonction de l'abondance relative de ses 3 isotopes (le C^{12} , le plus répandu dans la nature, le C^{13} et le C^{14}).

Le carbone, tétravalent, présente trois états d'hybridation :

- l'hybridation sp^3 tétraédrique, qui engage l'atome dans 4 liaisons avec des angles de 109°
- l'hybridation sp^2 trigonale planaire, qui engage l'atome dans 3 liaisons avec des angles de 120°
- l'hybridation sp linéaire, qui engage l'atome dans 2 liaisons avec un angle de 180° .

Ces différents états d'hybridation constituent un moyen de classification des nombreux matériaux carbonés existants. La figure 1 présente la classification des différents types de carbone proposée par P. Delhaès [Delhaès, 1985].

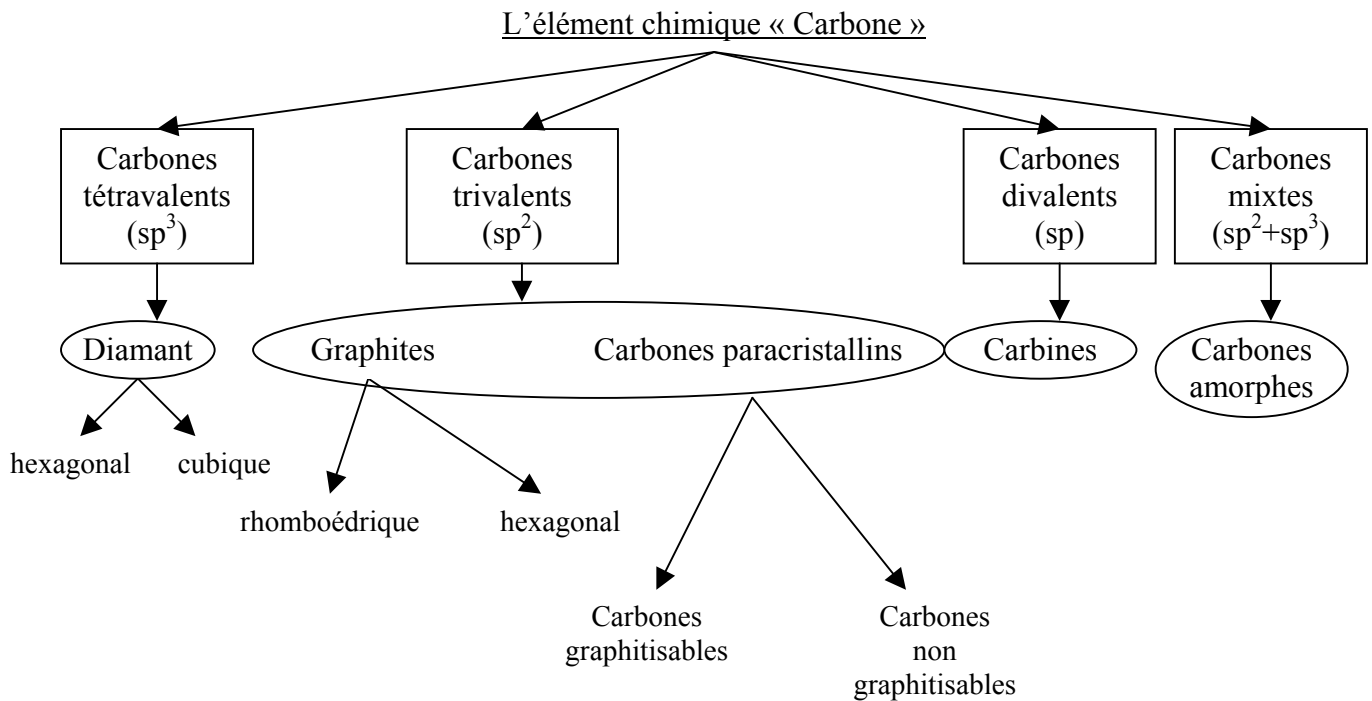


Figure 1 : Classification des différents types de carbone en fonction de l'état d'hybridation [Delhaès, 1985]

I. - I. 1. 2/ Les formes cristallines du carbone

Le carbone existe sous différentes formes cristallines. Le diamant et le graphite sont les matériaux les plus répandus et les plus connus. Ils font partie des carbones naturels. D'un point de vue thermodynamique, le graphite est le plus stable de ces deux variétés allotropiques, dans les conditions standards. Néanmoins, à température ambiante, la cinétique de transformation du diamant en graphite demeure très lente. Récemment de nouvelles structures cristallines du carbone ont été découvertes. Il s'agit des fullerènes et des nanotubes, qui appartiennent à la famille des carbones artificiels.

La structure cristalline du **diamant** appartient au système cubique. L'état d'hybridation de tous les atomes de carbone est de type sp^3 . Chaque atome est donc lié, par des liaisons covalentes identiques de type σ , à quatre autres atomes qui se répartissent au sommet d'un tétraèdre régulier. La maille cristallographique est représentée en figure 2.

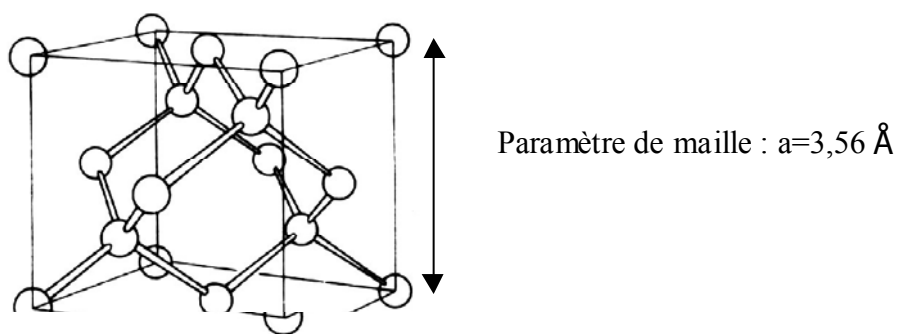


Figure 2 : Maille cristallographique du diamant

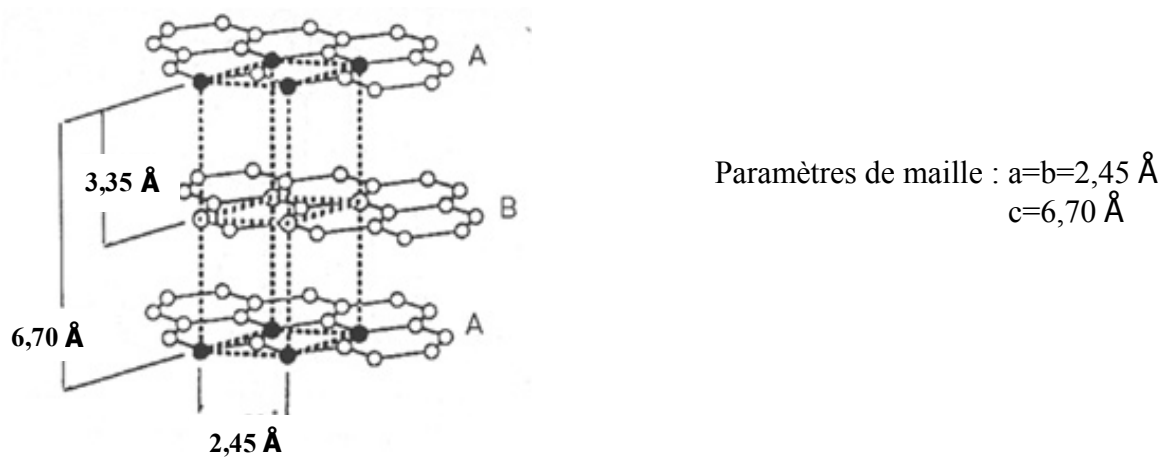


Figure 3 : Maille cristallographique du graphite

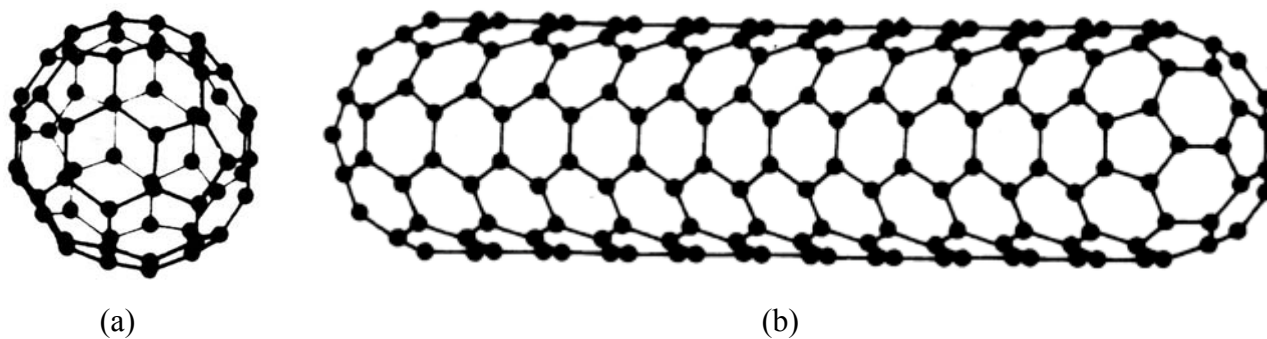


Figure 4 : Exemples d'une molécule de fullerène, C_{60} (a), et d'un nanotube (b)

La distance entre deux atomes de carbone est de 1,54 Å et l'énergie de liaison de l'ordre de 350kJ.mol⁻¹.

L'arrangement tridimensionnel régulier des atomes de carbone selon une structure tétraédrique confère au matériau un caractère isotrope à l'échelle macroscopique. Le diamant possède une densité relativement élevée de l'ordre de 3,51. La rigidité des liaisons σ et leur organisation régulière dans l'espace, confèrent au matériau la dureté la plus élevée connue. La conductivité électrique du diamant est très faible ($\sigma \approx 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Tous les électrons de valence sont effectivement engagés dans des liaisons de type σ ; l'absence d'électrons délocalisés engendre le caractère quasi-isolant du diamant.

Le **graphite** cristallise avec une structure de type hexagonal. Les atomes de carbone dans l'état d'hybridation sp^2 s'organisent de manière bidimensionnelle en un système de couches planes de type aromatique, appelées plans de graphène. Dans ces plans, chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes par des liaisons covalentes fortes de type σ et π . L'énergie moyenne de liaison entre deux atomes de carbone est de l'ordre de 520 kJ.mol⁻¹ (plus élevée que pour le diamant) et la distance entre atomes liés est d'environ 1,42 Å. Les plans aromatiques alternés d'une demi-période s'empilent dans la direction perpendiculaire suivant une séquence ABAB. Des interactions très faibles, de type Van-Der-Waals, existent entre les feuillets (énergie de liaison de l'ordre de 10 kJ.mol⁻¹). La distance entre plans de graphène est de 3,35 Å. La maille cristallographique du graphite, ainsi que ses paramètres, sont représentés en figure 3.

C'est la structure du matériau qui va induire les propriétés à l'échelle macroscopique. La densité du graphite est plus faible que celle du diamant (de l'ordre de 2,26). Le caractère anisotrope de la structure du graphite engendre une forte anisotropie des caractéristiques du matériau. La conductivité électrique en constitue un exemple. L'existence d'électrons, de type π , délocalisés sur l'ensemble des plans confère au matériau une conductivité électrique très élevée dans la direction parallèle aux plans ($\sigma_{//} \approx 25000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Par contre, il n'y a pas de mouvement d'électrons entre les couches, ce qui engendre une conductivité électrique très faible dans la direction perpendiculaire ($\sigma_{\perp} \approx 3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). D'un point de vue mécanique, le graphite se caractérise par ses bonnes propriétés de lubrification ; l'énergie nécessaire pour faire glisser les couches les unes par rapport aux autres est effectivement très faible.

De nouvelles formes cristallines du carbone ont été recensées plus récemment. Dans les **fullerènes** et les **nanotubes**, le carbone présente un état d'hybridation intermédiaire entre l'état sp^2 et sp^3 ($sp^{2+\epsilon}$).

Les molécules de fullerènes ont été découvertes en 1985 au cours d'expériences de vaporisation du graphite par laser [**Kroto et al. , 1985**]. Ces molécules de forme sphérique ou quasi-sphérique se composent principalement d'hexagones ainsi que de pentagones qui

rendent possible la courbure de la molécule. Elles sont de tailles variées (C_{60} , C_{70} , C_{116} ...). Quelles que soient leurs dimensions, elles possèdent un nombre fixe de 12 pentagones [Richter et Howard, 2000]. Le Buckminsterfullerène (C_{60}) en forme de ballon de football est la plus petite molécule stable de ce type. La figure 4a représente ce fullerène qui est le plus abondamment synthétisé.

Alors qu'il testait une technique de fabrication de la molécule de carbone C_{60} (vaporisation d'électrodes de graphite au moyen d'un arc électrique), S. Iijima a découvert, en 1991, une nouvelle structure de carbone cristallin parmi les suies formées, les nanotubes [Iijima, 1991]. Il s'agit de tubes de carbone pur dont le diamètre est de quelques nanomètres. Ces nanoparticules sont creuses et formées d'une ou plusieurs couches tubulaires coaxiales. Chaque tube est un cylindre de structure graphitique courbée, fermé à ses deux extrémités par des chapeaux de type fullerènes (figure 4b). La longueur de ces tubes est de plusieurs micromètres, voire millimètres.

Ces formes de carbones suscitent un vif intérêt dans le monde de la recherche actuellement : leur forme particulière, leurs propriétés mécaniques et électriques prometteuses laissent présager des applications dans des domaines tels que l'informatique, l'électronique, la biochimie ou encore les matériaux composites...

I - I. 1. 3/ Les matériaux carbonés turbostratiques

La plupart des matériaux carbonés existants sont artificiels : ils sont en général synthétisés à partir de précurseurs organiques suivant différents traitements, essentiellement d'ordre thermique, tels que la pyrolyse, la carbonisation ou la graphitisation, par ordre croissant de température de traitement. D'un point de vue thermodynamique, ils constituent des phases métastables.

En général, l'état d'hybridation des atomes de carbone dans ces matériaux est très majoritairement de type sp^2 . Les atomes s'organisent de façon bidimensionnelle dans un système hexagonal sous forme de couches de graphène plus ou moins étendues et plus ou moins défectueuses. Par rapport à la forme cristalline stable que constitue le graphite, les matériaux carbonés présentent différents types de défauts en proportion plus ou moins importante : présence de carbone avec l'état d'hybridation sp^3 , présence d'hétéroatomes (tels que l'hydrogène ou l'oxygène), couches aromatiques imparfaites non planes (courbées ou plissées) avec présence de sites vacants, désordre d'empilement des couches les unes par rapport aux autres...

Plusieurs appellations existent pour désigner ces solides non cristallins. Les termes de **carbone « paracristallin »** ou **« prégraphitique »** sont employés [Delhaès, 1985]. Les matériaux paracristallins se caractérisent par la perte de l'ordre à longue distance : il n'y a pas de périodicité à cette échelle. Néanmoins, localement, il existe de petites entités où une

organisation tridimensionnelle des atomes de carbone persistent : elles peuvent être considérées comme des monocristaux appelés **crystallites**, qui présentent une taille variable suivant les matériaux. Le terme de carbone « **turbostratique** » est également couramment utilisé. Biscoe et Warren définissent cette notion en 1942. Ces matériaux sont constitués majoritairement de couches graphitiques plus ou moins étendues, quasi-parallèles et équidistantes mais qui s'empilent de façon désordonnée suivant l'axe perpendiculaire aux plans par comparaison à la structure du graphite [**Biscoe et Warren, 1942**]. Dans ces carbones turbostratiques, la distance entre deux couches de graphène reste toujours supérieure à celle du graphite. La figure 5 compare la structure du graphite à celle d'un carbone turbostratique [**Bokros, 1969**].

I - I. 1. 3. 1/ Notion d'ordre et de désordre

Le degré d'organisation des carbones turbostratiques dépend principalement de l'échelle à laquelle le matériau est étudié. Suivant les techniques utilisées pour analyser le solide, ce dernier apparaîtra donc comme plus ou moins ordonné. Deux notions importantes sont utilisées pour décrire l'organisation du matériau à l'échelle locale ou à longue distance : la notion de structure et celle de texture sont distinguées. Quelques-unes des techniques employées pour caractériser l'ordre dans ces matériaux, ainsi que les paramètres structuraux et texturaux correspondants seront cités.

La forme cristalline stable dont la structure est la plus proche de ces carbones est celle du graphite. Il constitue une référence en terme d'organisation optimale des matériaux carbonés considérés. La comparaison de certains de leurs paramètres structuraux et de certaines de leurs propriétés avec celles du graphite constitue un moyen d'évaluer le degré d'organisation. L'aptitude à la graphitisation sous l'effet d'un traitement à haute température est également une méthode pour estimer l'ordre dans ce type de matériau.

- **Notion de structure et de texture :**

La **structure** des solides concerne la manière dont s'agencent les atomes dans l'espace de façon ordonnée. Pour les matériaux carbonés paracrystallins ou turbostratiques, la structure peut être définie à une échelle locale. Il existe des domaines de matière de tailles variables où les atomes s'organisent avec une structure proche de celle du graphite. Dans ces zones d'espace, les atomes de carbone s'ordonnent suivant des couches de graphène, planes, plus ou moins étendues, empilées de façon parallèle et équidistante avec un certain ordre. La distance entre deux couches successives reste cependant supérieure à celle du graphite ($d_{002}=3,35 \text{ \AA}$). Suivant les auteurs et les techniques employées, ces zones de matière organisée

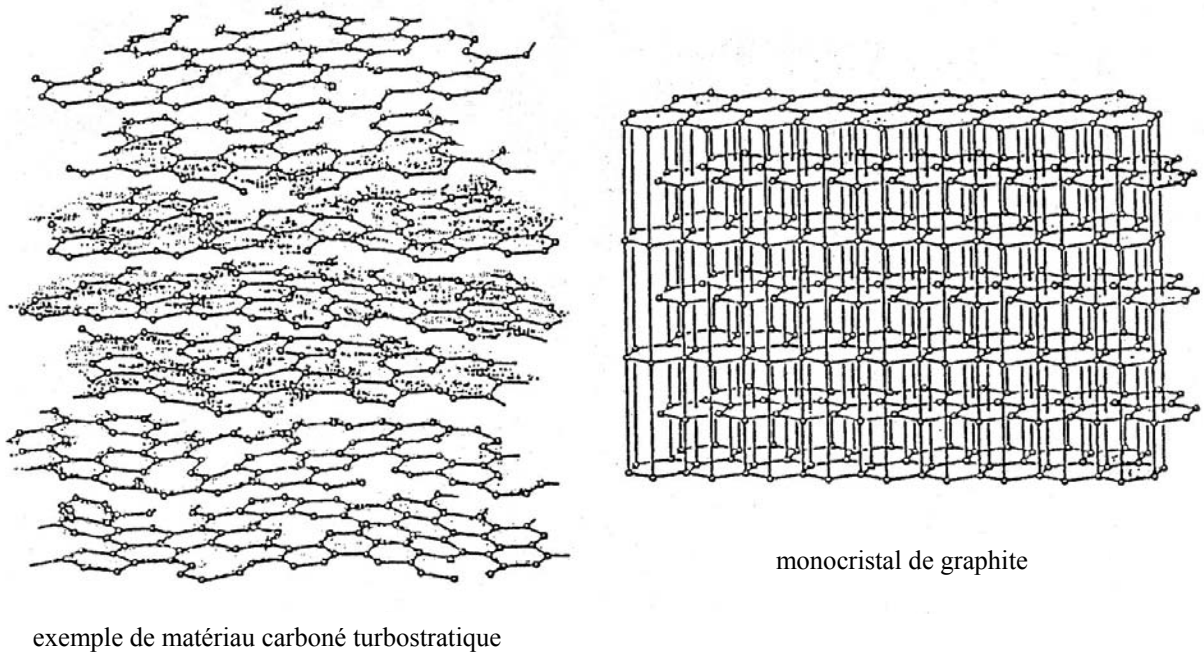


Figure 5 : Comparaison de la structure du graphite à celle d'un matériau carboné turbostratique [Bokros, 1969]

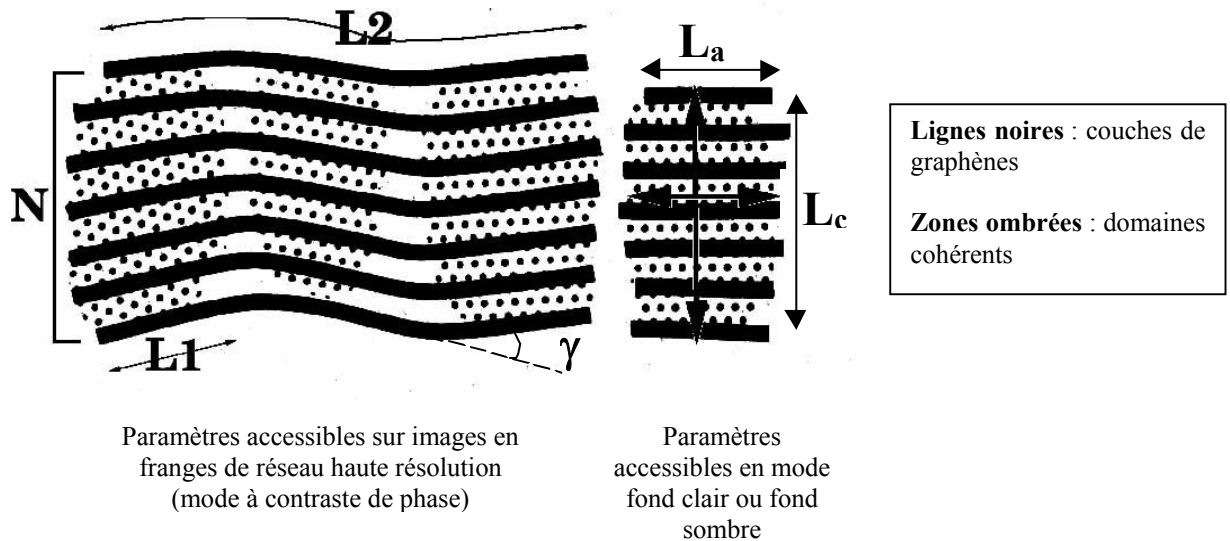


Figure 6 : Illustration des paramètres structuraux et texturaux accessibles par MET [Bourrat, 1993]

sont désignées par différents termes tels que les **crystallites**, les **domaines cohérents** ou encore les **unités structurales de base, USB [Oberlin, 1989]**.

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure du solide. Elle permet d'accéder aux dimensions moyennes des domaines cohérents. L_a , largeur de cohérence, représente le diamètre moyen des couches aromatiques planes. L_c , longueur de cohérence, désigne la hauteur moyenne d'empilement des plans de graphène de façon ordonnée. La distance moyenne entre les couches, d_{002} , est également accessible. La comparaison de cette distance avec celle du graphite est un moyen d'évaluer le degré d'organisation du matériau.

La microscopie électronique en transmission, MET, est une autre technique de caractérisation structurale. La technique en mode fond clair ou fond sombre permet de visualiser les domaines de matière ordonnée. Les longueurs cohérentes de diffusion L_a (parallèlement aux plans aromatiques) et L_c (perpendiculairement aux plans) peuvent être mesurées pour chaque domaine organisé. Ces valeurs sont à comparer aux valeurs moyennes, établies sur l'ensemble de l'échantillon, accessibles en diffraction des rayons X. La technique en mode de contraste de phase, qui fournit des images en franges de réseaux à haute résolution, conduit à la visualisation des couches graphitiques quelle que soit leur orientation. Chaque frange représente une couche de graphène ; une frange continue est limitée par la présence d'un défaut sur la couche aromatique correspondante (présence de carbones hybridés sp^3 , d'hétéroatomes, etc...). L_1 définit le diamètre d'une couche de graphène plane sans défauts ; cette portion parfaite est limitée par la courbure de la couche. Cette grandeur est à rapprocher de L_a . N correspond au nombre de couches aromatiques empilées de manière parallèle et équidistante dans chaque domaine organisé. Cette valeur est à corrélérer avec L_c . Le schéma en figure 6 illustre ces différents paramètres structuraux [Bourrat, 1993].

La **texture** s'intéresse à la distribution et à l'organisation des cristallites ou domaines cohérents précédemment définis dans l'espace. Cette notion concerne l'étude de l'ordre à longue distance.

Dans les matériaux carbonés turbostratiques, les couches aromatiques ne sont pas forcément planes. Les domaines cohérents peuvent être associés bords à bords avec des angles de courbure ou de rotation. Les images en franges de réseau à haute résolution en MET permettent d'accéder aux paramètres texturaux L_2 et γ [Bourrat, 1993]. L_2 , longueur d'une frange continue, représente le diamètre d'une couche graphitique pas forcément plane. γ désigne l'angle de courbure entre deux domaines cohérents adjacents. La figure 6 illustre la signification de ces deux paramètres.

La technique de Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée permet de mesurer l'**angle d'orientation OA**, qui constitue un autre paramètre textural [Bourrat et al., 2000]. Ce dernier permet d'estimer la désorientation des domaines cohérents par rapport au

plan d'anisotropie (constitué par la surface du substrat), sur une zone sélectionnée du matériau, à différentes échelles (de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique). Plus cet angle est élevé, plus le degré d'organisation du matériau est faible.

A. Oberlin classe l'ensemble des matériaux carbonés turbostratiques suivant deux groupes d'organisation texturale [Oberlin, 1989]. Elle considère que les unités structurales de base se distribuent dans les matériaux suivant une symétrie sphérique ou cylindrique de façon plus ou moins statistique. Les particules de noirs de carbone ou suies ainsi que les dépôts de pyrocarbone constituent des exemples de distribution sphérique des USB ; dans le cas des dépôts de pyrocarbone, le rayon de courbure est infini. Par contre, dans les fibres de carbone, les USB s'organisent avec une symétrie cylindrique.

Dans le cadre de la texture, l'**isotropie** et l'**anisotropie** d'un matériau peuvent être définies, suivant que les domaines cohérents sont respectivement fortement ou très peu désorientés les uns par rapport aux autres. Ces notions sont indissociables de l'échelle à laquelle est étudié le matériau et donc des techniques de caractérisation utilisées. En effet, un matériau isotrope à l'échelle macroscopique ne l'est pas forcément à plus petite échelle. La figure 7 présente quelques unes des techniques de caractérisation existantes (MET, microscopie électronique à balayage, microscopie optique, etc...) ainsi que les échelles d'études correspondantes [Delhaès, 1985].

La texture est à l'origine des propriétés macroscopiques du matériau carboné et du caractère plus ou moins anisotrope de ses propriétés. Par exemple, l'organisation des domaines cohérents les uns par rapport aux autres peut induire des porosités (qui peuvent être visualisées en MET) qui diminuent la densité du matériau par rapport à celle du graphite (2,26). Outre les techniques de mesures de densité, toutes les méthodes permettant de mesurer les propriétés physiques macroscopiques du matériau (propriétés mécaniques, conductivités thermique, électrique, etc...) constituent des moyens d'évaluation de son degré d'organisation, par comparaison au graphite.

- **Aptitude à la graphitisation**

Le terme de graphitisation désigne le procédé de transformation à l'état solide d'un matériau carboné turbostratique en un matériau ordonné avec une structure proche de celle du graphite. Les réarrangements structuraux et texturaux mis en jeu nécessitent un apport d'énergie, en général fourni par un traitement à très haute température ($1200^{\circ}\text{C} \leq \text{THT} \leq 3000^{\circ}\text{C}$). Outre la température, le temps nécessaire à l'arrangement progressif des atomes, constitue un facteur important du degré de graphitisation du matériau.

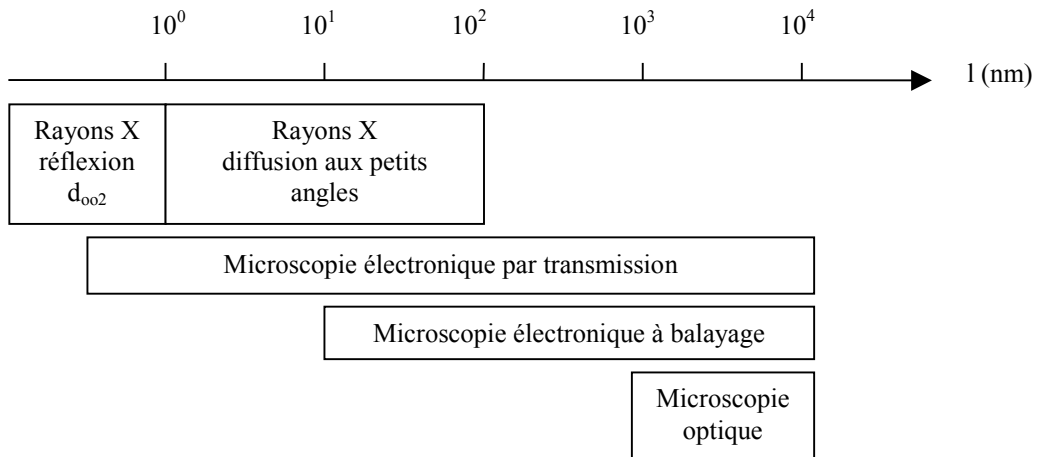


Figure 7 : Echelle d'étude de différentes méthodes de caractérisation structurale et texturale [Delhaès, 1985]

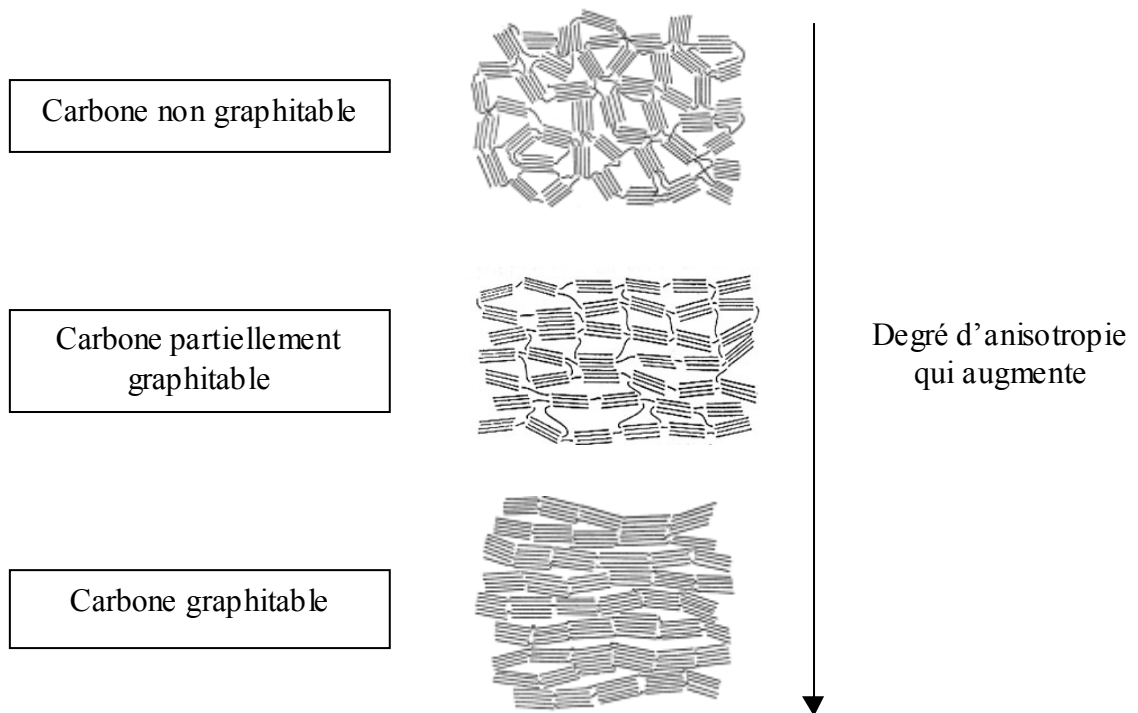


Figure 8 : Représentation schématique de la texture de carbones turbostratiques classés suivant leur aptitude à la graphitisation [Franklin, 1951]

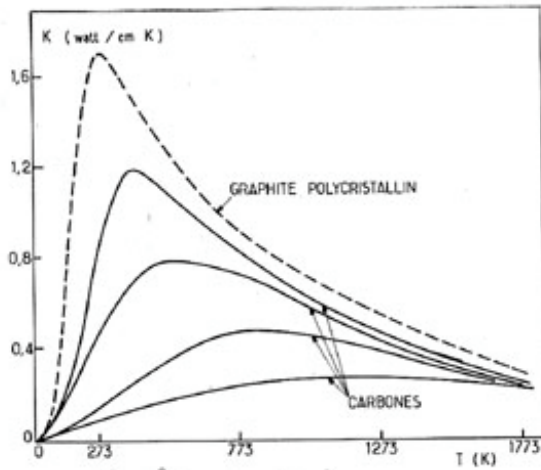


Figure 9 :

Variation thermique de la conductivité thermique moyenne d'un graphite polycristallin et de plusieurs carbones à différentes étapes de graphitisation [Delhaès, 1985]

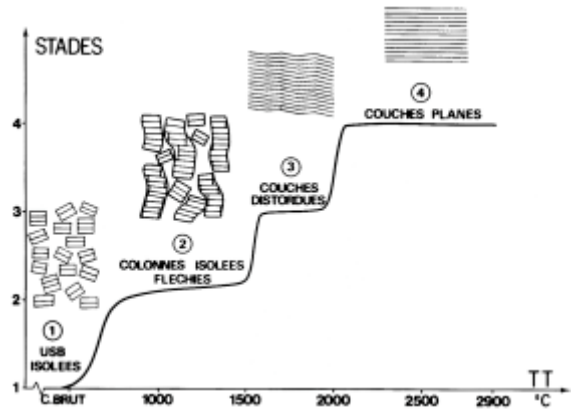


Figure 10

Les différentes étapes du procédé de graphitisation : exemple de variations de paramètres structuraux ou texturaux en fonction de la température de traitement [Oberlin, 1989]

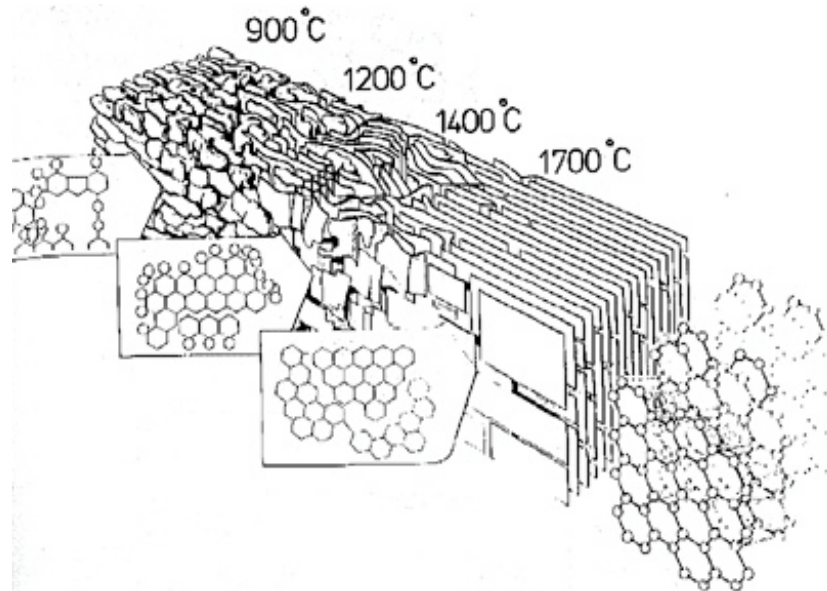


Figure 11 : Schéma des changements opérés dans la structure d'un carbone turbostratique graphitisable en fonction de la température du traitement thermique [Griffiths et Marsh, 1981]

L'aptitude d'un matériau carboné turbostratique à la graphitisation constitue un moyen d'évaluer le degré d'anisotropie du solide. Plus les domaines cohérents sont désorientés les uns par rapport aux autres, moins le solide présentera un caractère graphitisable. Trois catégories de carbone turbostratique peuvent être distinguées : les carbones graphitisables, les carbones partiellement graphitisables et les carbones non-graphitisables. Pour ces derniers, le degré de désorganisation est tel, qu'un traitement thermique, quelle que soit sa température, ne permet pas d'obtenir la structure hexagonale du graphite. La figure 8 présente schématiquement la texture de ces trois catégories de matériau [Franklin, 1951]. On notera qu'un carbone, considéré comme non graphitisable par activation thermique, peut le devenir en partie par l'ajout d'une contrainte externe exercée sur le matériau (pression, contrainte mécanique...). Suivant les applications envisagées pour les matériaux carbonés et les propriétés recherchées dans ce but, l'aptitude à la graphitisation constitue une des préoccupations majeures dans l'industrie du carbone et notamment dans celle des composites C/C.

La graphitisation s'effectue de manière progressive, en différentes étapes. L'évolution des paramètres structuraux et texturaux précédemment définis (L_a , L_c , L_1 , L_2 , d_{002} ...) ou des propriétés physiques du matériau (figure 9) permet de suivre le degré de graphitisation du solide en fonction de la température de traitement par exemple. Au cours de leur évolution, les différents paramètres passent par des changements de valeurs brutaux et des paliers ; ceci permet de définir différents stades dans le processus de graphitisation (figure 10) [Oberlin, 1989]. Le procédé consiste en une élimination des hétéroatomes, une augmentation de la taille des domaines cohérents et une diminution progressive du paramètre d_{002} , illustrées en figure 11 [Griffiths et Marsh, 1981]. En général, les différents paramètres et propriétés ne subissent plus d'évolution au-dessus d'environ 2800°C ; les valeurs obtenues à cette température mettent en évidence le degré de graphitisation maximum du matériau et leur comparaison avec les valeurs correspondantes du graphite permet de définir l'aptitude à la graphitisation [Oberlin, 2002].

I - I. 1. 3. 2/ Quelques exemples de matériaux carbonés turbostratiques

Les matériaux carbonés turbostratiques sont essentiellement des produits artificiels. Ils sont très nombreux et leurs appellations diffèrent suivant les précurseurs organiques dont ils sont issus et les procédés de fabrication utilisés (principalement, des traitements thermiques). A titre d'exemple, les cokes (obtenus à partir de brais), les carbones vitreux (synthétisés à partir de résines thermodurcissables), les pyrocarbones, les fibres de carbone ainsi que les noirs de carbone font partie de la très large gamme des matériaux carbonés turbostratiques artificiels. Ces trois derniers matériaux cités s'inscrivent dans le cadre de notre étude.

- **Les fibres de carbone**

Il existe une très grande variété de fibres de carbone. Elles peuvent être classées en trois catégories suivant le précurseur organique utilisé pour leur élaboration. Trois catégories de fibres sont distinguées :

- celles synthétisées à partir de fibres de PAN (polymère polyacrylonitrile)
- celles fabriquées à partir de fibres organiques de rayonne (cellulose régénérée)
- celles filées à partir de précurseurs liquides tels que les brais de pétrole ou de houille (mélanges d'hydrocarbures aromatiques polycycliques).

Les procédés d'élaboration sont spécifiques à la nature du précurseur. Des étapes communes peuvent néanmoins être dégagées. Par ordre croissant de température de traitement, les fibres subissent une stabilisation sous atmosphère oxydante à basse température, suivie d'une étape de carbonisation et enfin, dans certains cas, une étape de graphitisation à haute température. Dans le cas des fibres fabriquées à partir de brais, une étape préalable de filage du précurseur liquide par rotation à grande vitesse est nécessaire. Pour obtenir des fibres les plus résistantes possibles, il convient d'aligner le mieux possible les plans graphitiques parallèlement à l'axe de la fibre durant la fabrication. L'application d'une force de tension est en général réalisée dans ce but à différentes étapes de la synthèse, suivant le précurseur.

Les fibres de carbone présentent une texture de symétrie cylindrique [Oberlin, 1989]. Les domaines cohérents s'organisent de façon plus ou moins statistique suivant le procédé d'élaboration des fibres. La figure 12 présente une vue schématique en coupe de la structure d'une fibre de carbone élaborée à partir du PAN.

L'application principale des fibres de carbone est leur utilisation comme renfort dans les matériaux composites, notamment dans les composites C/C, qui s'inscrivent dans le cadre de cette étude. Il existe une très large gamme de renforts fibreux, dans lesquels les fibres sont agencées de manière plus ou moins complexe. On distingue les renforts constitués de fibres courtes (assemblées sous forme de feutres ou de mats) et ceux formés de fibres longues. Ces dernières s'agencent suivant des textures unidirectionnelles, bidimensionnelles (sous forme de tissus, de tricots ou de tresses), tridimensionnelles (tissées, tressées ou aiguilletées) ou encore multidirectionnelles [Cavalier, 1998]. Le choix d'une texture fibreuse dépend de nombreux paramètres tels que la taille et la forme du produit final, les propriétés physico-chimiques recherchées, ainsi que le procédé de fabrication envisagé.

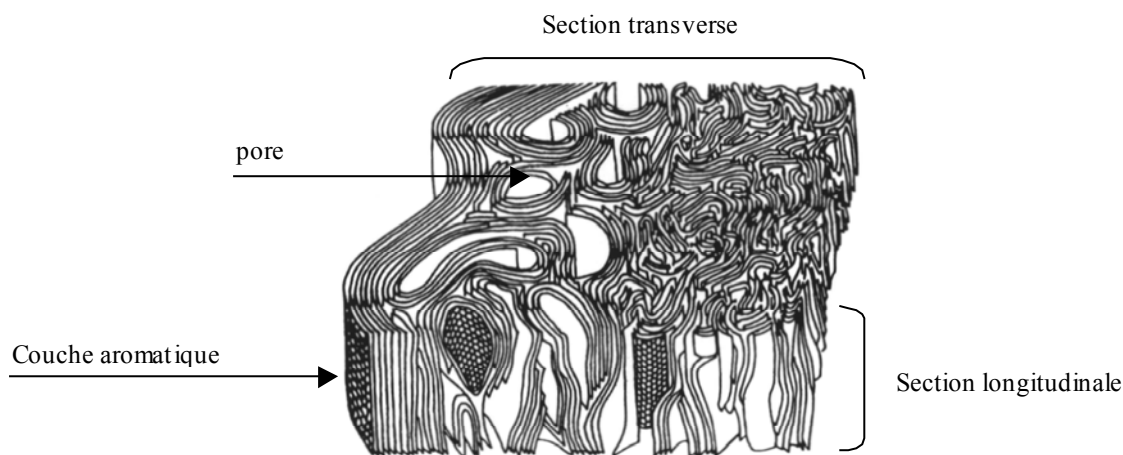


Figure 12 : Représentation schématique de la texture d'une fibre ex-PAN vue en coupe [Guigon et al. , 1984]

Caractéristiques	Dénominations de microtexture de pyrocarbone		
	Isotrope (ISO)	Laminaire lisse (LL)	Laminaire rugueux (LR)
Microscopie optique en lumière polarisée :	Pouvoir réflecteur quasi nul.	Pouvoir réflecteur moyen.	Pouvoir réflecteur élevé
- évaluation du pouvoir réflecteur et aspect des croix de Malte [Lieberman et Pierson, 1974, 1975]	Croix à peine visibles, très peu contrastées	Croix peu contrastées, bien définies, régulières (origine de l'appellation « lisse »)	Croix très contrastées, aux contours irréguliers (origine de l'appellation « rugueux »)
- angles d'extinction, A_e :			
[Delhaès, 2002]	$A_e < 4^\circ$	12° à 18°	$A_e > 18^\circ$
[Féron, 1998, 1999 A]	?	10° à 13° (ajout d'une transition entre les PyC LL et LR : A_e compris entre 14° et 18°)	19° - 24°
Densité [Delhaès, 2002]	1,5 à 1,8	1,7 à 1,9	2,0 à 2,1
d_{002} après traitement thermique	$\sim 3,44$	$< 3,44$	3,37
HTT= 2800°C (Å) [Delhaès, 2002]			
Aptitude à la graphitisation	Non graphitisable	Partiellement graphitisable	graphitisable

Tableau 1 : Bilan de quelques unes des caractéristiques structurales, texturales et physiques généralement associées aux PyC isotrope, laminaire lisse et laminaire rugueux (inspiré de Delhaès, 2002).

- **Les pyrocarbones**

Ce matériau constitue le centre du présent travail, qui repose sur la compréhension des mécanismes physico-chimique mis en jeu lors de sa formation.

Le pyrocarbone (PyC) ou carbone pyrolytique est un dépôt solide de carbone turbostratique orienté sur une surface. Un hydrocarbure gazeux ou un mélange d'hydrocarbures sert de précurseur. Le méthane, le propane, l'éthane, l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le benzène ou encore le toluène constituent autant d'exemples de précurseurs de nature variée employés pour former du PyC. Sous l'effet de la température ($800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1200^{\circ}\text{C}$), le précurseur gazeux se décompose au cours de réactions chimiques en phase homogène. Certaines espèces issues de ces réactions, pas encore identifiées, vont servir à former le dépôt solide de PyC sur substrat chaud, au cours de réactions chimiques en phase hétérogène. Cette dernière étape demeure très mal connue.

Les techniques de CVD / CVI du pyrocarbone sont très diversifiées : les différents procédés sont en effet spécifiques d'une application donnée du produit formé. Historiquement, l'industrie électrique a été l'un des premiers domaines d'application du pyrocarbone dans les années 50 : des films de PyC, déposés sur des baguettes de céramique ou sur des sphères de silice, dans des réacteurs à lit tournant, entraînent dans la fabrication respective de résistances électriques et de microphones [Grisdale et al., 1951, 1953]. L'industrie nucléaire a également utilisé le PyC pour recouvrir des particules de combustibles. Le dépôt s'effectuait alors dans des réacteurs à lit fluidisé [Bokros, 1969]. Un des domaines d'application important du pyrocarbone, depuis les années 70, est l'industrie des matériaux composites C/C. Le PyC constitue la matrice de ces matériaux, formée par infiltration de préformes fibreuses de carbone, au moyen de différentes techniques de CVI (cf. partie I - I. 2. 3).

De nombreux PyC de nature variée ont pu être observés et caractérisés à différentes échelles. Définir la structure et la texture d'un pyrocarbone constitue donc un problème complexe. En effet, de multiples termes sont couramment employés pour décrire ce matériau ; ils diffèrent suivant les auteurs, les domaines d'applications, la diversité des techniques et des conditions d'élaboration. La deuxième partie de ce chapitre ainsi que le chapitre IV étudieront plus en détail ce point délicat.

Néanmoins, **dans le cadre des matériaux composites C/C**, des microtextures typiques sont classiquement observées : par degré d'anisotropie croissant, le **PyC isotrope (ISO)**, le **PyC laminaire lisse (LL)** et le **PyC laminaire rugueux (LR)** sont généralement distingués. Cette classification courante, encore très largement utilisée, a été définie dans les années 70 par Lieberman et Pierson, suite à des observations de dépôt de PyC dans des

préformes fibreuses, au moyen de la technique de microscopie optique en lumière polarisée [Lieberman et Pierson, 1974, 1975]. Lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés, le PyC déposé sur une fibre observée en coupe transverse, se présente sous la forme d'une croix de Malte, ce qui s'explique par le caractère biréfringent du matériau. C'est l'observation qualitative de ces croix qui permet à Lieberman et Pierson de définir la classification précédemment citée (tableau 1). Depuis, des techniques se sont développées pour quantifier l'anisotropie du pouvoir réflecteur du PyC. La méthode de la mesure de l'angle d'extinction, A_e , sur les croix de Malte en microscopie optique en lumière polarisée (détaillée au chapitre IV), est aujourd'hui la plus couramment répandue [Bourrat et al., 2000]. Plus la valeur de cet angle est élevée, plus l'anisotropie du pouvoir réflecteur est importante, ce qui traduit une anisotropie du matériau d'autant plus forte à l'échelle d'observation considérée (zone de matière étudiée d'une dizaine de micromètres). Des gammes d'angle d'extinction ont été ainsi associées arbitrairement aux PyC ISO, LL et LR. La définition de ces gammes dépend des auteurs ; le tableau 1 présente néanmoins les valeurs d'angles, caractéristiques des trois catégories de PyC, les plus couramment adoptées dans la littérature [Delhaès, 2002 ; Féron, 1998, 1999 (A)]. Au cours du temps, différentes caractéristiques structurales, texturales et physiques ont été finalement associées à ces trois dénominations de PyC, au moyen de différentes techniques de caractérisation. Le tableau 1 rassemble quelque uns de ces critères de classification des PyC.

Dans le cadre des composites C/C, la nature de la matrice de PyC déposée constitue un des critères de qualité du matériau. **La formation d'un PyC de type LR est en général recherchée** : le haut degré d'organisation de ce PyC, sa densité élevée et son caractère graphitisable, par exemple, confèrent au matériau composite final une très bonne conductivité thermique, ainsi qu'une résistance excellente aux chocs thermiques et mécaniques.

- **Les noirs de carbone ou suies**

Il s'agit de particules solides sphériques, dont le diamètre est compris entre environ 1 et 500nm [Delhaès, 1985]. D'un point de vue structural, les domaines cohérents s'organisent avec une symétrie sphérique ; la figure 13 montre une représentation schématique d'une particule de suie vue en coupe [Oberlin, 1989].

Ces particules sont formées lors de la pyrolyse d'hydrocarbures gazeux, sous atmosphère oxydante (en combustion, dans les flammes par exemple) ou sous atmosphère inerte (dans les réacteurs de CVD du pyrocarbone, par exemple). Dans ces deux cas, les mécanismes de formation des suies sont a priori identiques. Dans le domaine de la combustion, la taille des particules est simplement limitée par l'oxydation qui constitue un processus compétitif à la croissance des suies.

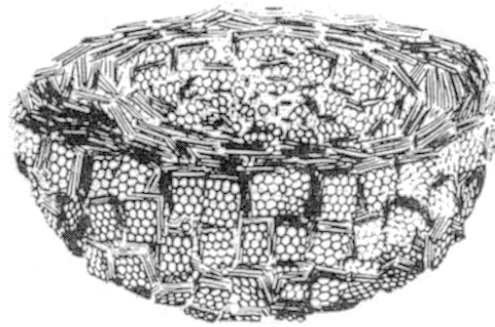


Figure 13 : Représentation schématique de la structure et de la texture d'une **particule de suie** vue en coupe [Oberlin, 1989]

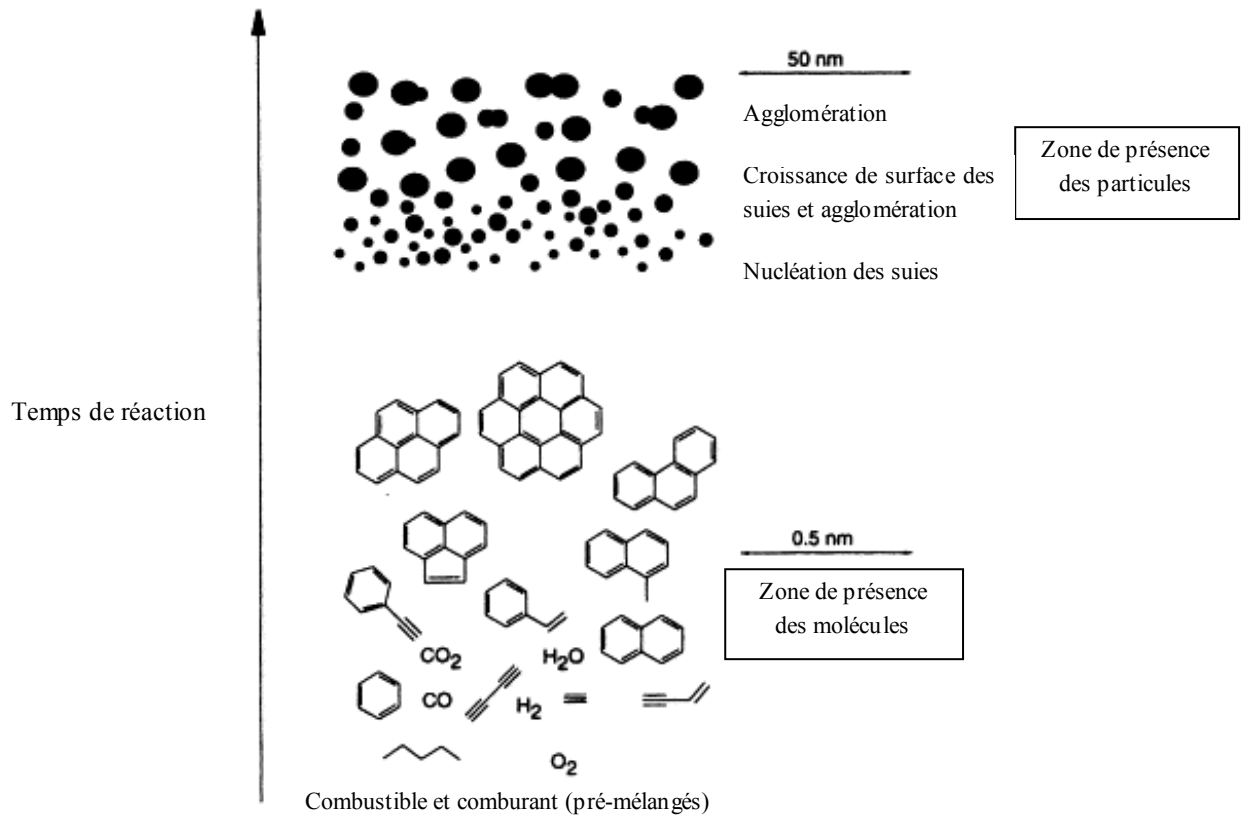


Figure 14 : Schéma évoquant les **différentes étapes de formation des suies**, en combustion, dans des mélanges homogènes (flammes « pré-mélangées »), inspiré de [Bockhorn, 1994]

Dans le cadre d'une revue sur les mécanismes de formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des suies, dans le domaine de la combustion, Richter et Howard précisent les grandes étapes de formation de ces particules [Richter et Howard, 2000] (illustrées en figure 14):

- la **nucléation homogène** à partir de HAP gazeux de masses très élevées (500 à 1000g.mol⁻¹) pour former les premières particules solides de tailles réduites observables (diamètre de l'ordre de 1,5nm et masse approximative de 2000g.mol⁻¹)

- la **croissance des suies**, qui conduit à des particules de diamètre croissant, au cours de réactions hétérogènes à partir d'espèces présentes en phase gazeuse (acétylène ou HAP) par des processus radicalaires.

La taille des particules augmente également par agglomération des particules entre elles à la suite de collisions réactives.

Enfin, la carbonisation transforme les particules amorphes en carbone plus ou moins graphitique par élimination des groupements fonctionnels et de l'hydrogène, par des étapes de cyclisation, qui aboutissent à la croissance et à l'alignement de plans graphitiques.

La littérature concernant les mécanismes de formation des suies (en atmosphère oxydante ou inerte) peut constituer un éclairage particulièrement intéressant pour la compréhension des mécanismes de formation du PyC (cf. partie I - II). En effet, la croissance des particules de suies constitue un exemple de processus hétérogène conduisant à la formation d'un matériau carboné solide turbostratique ; les étapes hétérogènes conduisant à la formation du dépôt de PyC restent pour leur part très mal connues.

De plus, les expériences menées dans les réacteurs de pyrolyse d'hydrocarbures, sous atmosphère inerte, laissent supposer que les **processus de formation des particules de noirs de carbone et des dépôts de PyC sont intimement liés**. En effet, suivant les conditions de pyrolyse, la formation de particules de suies peut être observée en phase gazeuse, en même temps que la formation d'un dépôt de PyC sur les surfaces disponibles. La plupart des auteurs présentent ces deux phénomènes comme deux processus compétitifs, plus ou moins favorisés suivant les conditions de pyrolyse et dont les mécanismes sont relativement similaires [Tesner, 1959 ; Bokros, 1969]. Selon Tesner, la différence existant entre la nucléation des particules de suie et celle du dépôt de PyC réside seulement dans le fait que la première s'effectue en phase homogène à partir de larges espèces aromatiques suffisamment lourdes, tandis que la seconde s'effectue en phase hétérogène par condensation directe de larges molécules aromatiques sur les surfaces disponibles pour le dépôt. D'un point de vue énergétique, la condensation des espèces sur une surface est favorisée par rapport à la condensation en phase homogène. Pour ce qui est de la croissance des particules et du dépôt, il n'est pas exclu que des mécanismes comparables soient également mis en jeu. En outre, on notera que la présence de particules de suies en phase gazeuse peut influencer la texture du PyC formé : l'incorporation des particules de noir de

carbone au dépôt de PyC est proposée pour expliquer la formation d'un PyC peu organisé à l'échelle nanométrique, dans certaines conditions.

I - I. 2/ Les composites carbone/carbone

I - I. 2. 1/ Introduction

Un **matériau composite** est un solide polyphasé. Deux ou plusieurs constituants sont associés à l'échelle microscopique, dans le but de conférer au matériau final, à l'échelle macroscopique, un ensemble original de propriétés, que chacun des constituants pris séparément ne possède pas [Naslain, 1985]. A titre d'exemple, il est possible de former ainsi des matériaux à la fois rigides, résistants et légers ; cette association originale de caractéristiques n'est réalisée par aucun autre type de matériau.

Le renfort, la matrice et parfois l'interphase entre le renfort et la matrice, constituent les différents éléments d'un matériau composite. Vu la diversité de nature de ces différents constituants, les composites regroupent une multitude de matériaux, qui peuvent être classés selon des critères variés.

La nature du renfort peut constituer un critère de classification des composites : les matériaux composites à renfort particulaire et fibreux sont distingués. Pour les matériaux composites fibreux à hautes performances, sur lesquels se porte notre intérêt, les fibres, caractérisées par un module d'Young et une résistance à rupture très élevés, supportent les efforts mécaniques, auxquels le matériau est soumis. Néanmoins, leur fragilité et leur faible diamètre (8 à 200 μ m) les empêchent d'être utilisées seules. La matrice généralement légère, qui enveloppe les fibres, est chargée (i) de les maintenir en position (alignées et régulièrement espacées), (ii) de les protéger vis à vis du milieu environnant (corrosion chimique et abrasion mécanique) et (iii) de transmettre les efforts vers les fibres. Les fibres de verres borosilicatés ou de silice, les fibres de carbone, de nitrure de bore, ou de carbure de silicium constituent des exemples de fibres de nature diverse utilisées comme renfort de matériaux composites.

La nature de la matrice, qui conditionne en grande partie le procédé d'élaboration du matériau ainsi que son utilisation finale, constitue un autre critère de classification plus courant des composites. Les composites à matrice organique (polymères), à matrice métallique, à matrice vitreuse et à matrice céramique sont généralement distingués.

Les **composites C/C**, qui constituent le cadre de la présente étude, sont généralement associés à la gamme des **composites à matrice céramique (CMC)**.

Les CMC offrent l'avantage de combiner les performances mécaniques des matériaux composites fibreux (rigidité, dureté...) et les propriétés des matériaux céramiques, principalement leur caractère réfractaire. Ils présentent ainsi une excellente résistance

simultanée aux chocs thermiques et mécaniques, ce qui permet leur emploi en tant que matériaux structuraux pour des applications à haute température (entre 400 et 3000°C). Ils sont parfois désignés sous le terme de **composites thermosturcturaux** [Naslain, 1985 ; Cavalier, 1998]. Ils offrent également l'avantage de posséder une faible masse volumique.

Parmi les CMC, les composites C/C présentent de nombreux avantages. Ils constituent notamment les matériaux haute température les plus rigides, résistants et légers (densité : 2,2). Les composites C/C conservent effectivement, même à haute température (environ 2000°C), des propriétés mécaniques supérieures à tout autre matériau. Ils présentent également une bonne stabilité dimensionnelle (faible coefficient de dilatation), une excellente stabilité chimique en milieu neutre ou réducteur, ainsi qu'un bon comportement vis à vis de l'ablation et de la friction à haute température. Enfin, ils sont aussi biocompatibles. Cependant, le carbone présente l'inconvénient majeur d'être très sensible à l'oxydation même à température relativement faible ; cette propriété interdit l'utilisation des composites C/C de façon prolongée en atmosphère oxydante au-dessus de 400°C environ. Suivant les applications envisagées pour le matériau, ce point faible entraîne parfois le remplacement d'une partie ou de toute la matrice par une céramique présentant une bonne tenue à l'oxydation, telle que le carbure de silicium par exemple.

L'ensemble de toutes ces propriétés gouverne l'emploi des composites C/C dans des domaines divers d'application. Historiquement, ces matériaux ont connu leur essor dans les années 70, initialement pour des applications dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial militaire. Depuis leur utilisation s'est élargie dans le domaine des transports civils et de l'industrie. De nouvelles applications commencent également à se développer actuellement dans le domaine biomédical.

Les composites C/C sont constitués d'un renfort fibreux en carbone et d'une matrice carbonée. La nature des fibres, ainsi que leur organisation au sein du matériau sont diverses (partie I - I. 1. 3. 2). La matrice de carbone est introduite entre les fibres par voie gazeuse ou liquide, au moyen de différentes techniques, qui comportent de nombreux paramètres ajustables (partie I - I. 2. 3). Finalement, les composites C/C englobent donc une très large gamme de matériaux qui sont développés sur mesure, en fonction de leurs applications, par un choix judicieux du renfort fibreux, de la nature de la matrice, ainsi que de la technique et des conditions d'élaboration [Cavalier, 1998]. L'élaboration de ces matériaux entraîne des durées et des coûts de fabrication élevés qu'il convient de diminuer. Dans ce but, la compréhension des mécanismes de formation de la matrice constitue donc un enjeu majeur.

I - I. 2. 2/ Propriétés et applications

Au vu de la très grande diversité de composites C/C existant et de leurs propriétés avantageuses, leurs applications sont très variées. Une présentation non exhaustive des domaines d'utilisation de ces matériaux est proposée en fonction de leurs principales

caractéristiques précédemment évoquées [Broquère et al. , 1985 ; Cavalier, 1998 ; Delhaès, 2002].

Les composites C/C présentent principalement de **hautes performances thermomécaniques**. Leur résistance simultanée aux chocs thermiques et mécaniques, la conservation de leurs performances mécaniques (rigidité, dureté...) même à haute température, font des composites C/C des matériaux structuraux privilégiés pour certaines pièces des engins employés dans le domaine de l'**aérospatial**, qui sont soumises à des températures d'utilisation très élevées. Dans ce domaine d'application, la légèreté de ces matériaux constitue également un atout majeur. A titre d'exemple, les composites C/C sont les matériaux constitutifs des boucliers thermiques (corps de rentrée dans l'atmosphère, navette spatiale) ; ils sont aussi utilisés dans les cols et les divergents de tuyère. Pour ces dernières applications, leur **très bonne résistance à l'ablation** est sollicitée. Les composites C/C sont effectivement capables de dissiper des quantités d'énergie calorifique incidente importantes avant d'être consommés (chaleur d'ablation élevée pouvant atteindre jusqu'à 20000kcal.kg⁻¹).

Les qualités thermomécaniques de ces matériaux sont également à l'origine de leur emploi dans le **monde industriel** pour des applications très variées. Les outillages pour les fours de traitement thermique, les moules pour les presses de frittage et pour le formage superplastique des matériaux, les éléments de fixation (vis, boulons, etc...), les pièces pour l'industrie verrière, les matériaux de première paroi pour les réacteurs de fusion nucléaire en constituent quelques exemples.

Outre leurs hautes performances thermomécaniques, les **propriétés tribologiques** des composites C/C sont particulièrement intéressantes. Leur **comportement performant en friction à haute température** induit l'utilisation de ces matériaux comme constituants de pièces en mouvement qui subissent du frottement. Leur capacité à absorber et à évacuer de très grande quantité de chaleur, leur résistance importante à l'usure, ainsi que leur légèreté et leur stabilité dimensionnelle font des composites C/C des matériaux particulièrement adaptés aux applications de **freinage**, par rapport à l'acier. Les freins d'avions militaires et civils constituent l'application principale de ces matériaux. Ces derniers se sont aussi imposés pour la fabrication des freins de voitures de formule 1. L'emploi de freins en composite C/C est en outre envisagé pour les trains à grande vitesse, mais cette utilisation reste au stade du développement. Les embrayages de voitures de formule 1 constituent un autre exemple d'application des remarquables caractéristiques de friction des composites C/C.

Enfin, le carbone est l'élément qui possède la meilleure compatibilité avec le sang, les tissus et les os. Le **caractère biocompatible** des composites C/C, ainsi que des caractéristiques mécaniques adaptées laissent envisager leur utilisation dans le **domaine médical** pour la fabrication de prothèses osseuses (pour les hanches, les chevilles ou les

genoux) et d'implants. Cependant, ces applications sont encore peu développées ; l'emploi d'autres céramiques et alliages, notamment moins coûteux, est toujours préféré à l'utilisation des composites C/C.

Malgré la très large gamme d'application des composites C/C, leur emploi reste encore limité, principalement à cause de coûts et de durées de fabrication trop élevés, qui freinent souvent l'utilisation de ces matériaux à plus large échelle.

I - I. 2. 3/ Méthodes d'élaboration

L'élaboration d'un composite C/C consiste à venir insérer une matrice carbonée entre les fibres qui constituent le renfort du matériau. L'organisation texturale des fibres dans le renfort crée des porosités ouvertes de géométrie variable, qui sont comblées par apport de matrice lors de la densification du matériau. La matrice carbonée est apportée au sein des pores à partir de fluides précurseurs organiques, qui peuvent être soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux. Le choix de la technique de densification dépend principalement de l'application envisagée et donc des propriétés recherchées pour le matériau, ainsi que du type de texture fibreuse utilisée (pores plus ou moins accessibles).

La figure 15 schématise les différents procédés d'élaboration des composites C/C, qui peuvent être associés entre eux suivant de multiples combinaisons [Cavalier, 1998].

Pour l'élaboration des composites C/C par **voie liquide**, deux catégories de précurseurs sont employées : les résines (phénolique, furanique, etc...) et les brais (de pétrole ou de houille). Cette technique de fabrication consiste en l'imprégnation du renfort fibreux par le précurseur organique liquide, qui est ensuite transformé en carbone solide par traitement en température (polymérisation dans le cas des résines et carbonisation).

Dans le cas de l'élaboration par **voie gazeuse** qui constitue le cadre de cette étude, le pyrocarbone constitue la matrice solide. Cette dernière est déposée au sein des pores à partir d'un hydrocarbure ou d'un mélange d'hydrocarbures gazeux porté à haute température (en général, entre environ 800 et 1200°C), selon le principe de CVD, qui repose sur des mécanismes physico-chimiques multiples et complexes, qui seront détaillés par la suite.

Quelle que soit la technique d'élaboration employée (voie liquide ou gazeuse), plusieurs cycles de fabrication s'avèrent nécessaires pour obtenir une densification convenable du renfort (cf. partie I - I. 2. 3. 1/). Une étape finale de graphitisation par traitement à très haute température (THT) est en général réalisée sur le matériau pour améliorer l'organisation du carbone turbostratique formé au sein des porosités.

I - I. 2. 3. 1/ Critères de qualité d'un composite C/C

Dans le cadre de l'élaboration des composites C/C, des critères de qualité du matériau peuvent être définis. Bien que ceux-ci dépendent principalement de l'application envisagée pour le produit, des grandes lignes peuvent être dégagées.

La densification du renfort fibreux doit conduire à un matériau possédant une **porosité résiduelle la plus faible possible**. Une **densification homogène** est également recherchée : il convient de contrôler la **morphologie** ainsi que les **épaisseurs** de matrice carbonée insérée au sein des porosités. Un **rendement optimal** de formation de matrice par rapport à la quantité de précurseur utilisée constitue un autre critère à prendre en considération. Enfin, l'élaboration du matériau doit aussi être la **plus rapide** et la **moins coûteuse** possible.

Par rapport à l'élaboration par voie liquide, la fabrication des composites C/C par voie gazeuse offre plusieurs avantages. La méthode industrielle de CVI la plus répandue est la **technique isotherme-isobare** (I-CVI). Cette technique permet notamment un contrôle fin de la morphologie de la matrice déposée par variations des conditions opératoires, ce qui entraîne pour le matériau composite final des propriétés thermomécaniques souvent plus intéressantes que celles obtenues par voie liquide. Un dépôt de pyrocarbone de type laminaire rugueux (LR) est en général recherché dans l'ensemble de la préforme fibreuse, pour son degré d'anisotropie et sa densité élevés, ainsi que pour son caractère graphitisable. En outre, l'élaboration par voie gazeuse présente une grande flexibilité par rapport à la géométrie des pièces à fabriquer, ainsi qu'une maintenance aisée des équipements.

La fabrication des composites C/C par CVI demeure cependant très lente, entraîne des consommations énergétiques importantes à cause de rendements faibles, ce qui induit des coûts élevés. Néanmoins, les perspectives d'amélioration des procédés d'élaboration par voie gazeuse apparaissent prometteuses par rapport à celles associées à la voie liquide. En effet, de nouvelles techniques de CVI se développent pour palier les inconvénients de la technique de densification par I-CVI (cf. I - I. 2. 3. 3).

Malgré les avantages offerts par l'élaboration par voie gazeuse par I-CVI, satisfaire les différents critères de qualité précédemment énoncés s'avère constituer un problème délicat. Certains de ces critères sont antagonistes ; il est difficile de répondre aux différentes contraintes simultanément même par un jeu approprié des paramètres opératoires. Il est notamment **difficile de réaliser un dépôt à la fois rapide et homogène au sein d'une porosité**. Une meilleure connaissance des mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la CVD/CVI du pyrocarbone devrait aboutir au meilleur compromis.

I - I. 2. 3. 2/ Principes de la CVD/CVI du pyrocarbone

On notera que les mécanismes physico-chimiques exposés dans cette partie décrivent principalement les procédés de CVD/CVI par la technique isotherme-isobare, qui est la plus utilisée dans l'industrie et qui s'inscrit dans le cadre de la présente étude. Les nouvelles techniques en cours de développement impliquent certaines particularités vis à vis des phénomènes de transport et des réactions chimiques mises en jeu.

- **Généralités sur la CVD du pyrocarbone**

Le procédé de CVD consiste à faire nucléer et croître un dépôt solide au contact d'un substrat massif chaud à partir d'une ou plusieurs espèces apportées sous forme gazeuse. Ce processus global est régi par des considérations d'ordre à la fois thermodynamique et cinétique. Il met en jeu des **processus physico-chimiques** complexes et multiples qui regroupent des **phénomènes de transport** (de matière et d'énergie) ainsi que des **réactions chimiques**.

Les différentes étapes conduisant à la formation d'un dépôt solide par CVD sont classiquement décrites par le modèle présenté à la figure 16 [Pierson 1992 ; Spear, 1982]. Ce modèle regroupe des phénomènes de transport de matière et des réactions chimiques, qui constituent deux processus compétitifs.

Ce modèle très simple constitué de quelques étapes séquentielles ne permet pas de décrire complètement les mécanismes physico-chimiques nettement plus complexes mis en jeu lors de la formation d'un dépôt de pyrocarbone.

En effet, seule la **réaction chimique hétérogène** est prise en compte par ce modèle. Or, dans le cadre de la CVD du pyrocarbone, il faut également prendre en compte l'existence de **réactions chimiques homogènes en phase gazeuse** dans la zone chaude. De nombreuses études, analytiques et théoriques, menées sur la composition de la phase gazeuse (cf. partie I - II) ont montré que le précurseur initial (en général, hydrocarbure ou mélange d'hydrocarbures aliphatiques saturés ou insaturés) se décompose et réagit pour former une multitude d'espèces intermédiaires au cours de réactions radicalaires de déshydrogénation, de polymérisation, de cyclisation... Ces espèces intermédiaires sont des hydrocarbures de type aliphatique et de type polycyclique (HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). L'évolution de la composition de la phase gazeuse, du gaz précurseur vers des espèces aromatiques de plus en plus lourdes, en quantité croissante, est désigné sous le terme de **maturation de la phase gazeuse**. Le degré d'avancement de cette maturation est fonction des paramètres opératoires : pression, température, temps de séjour du gaz dans la zone chaude,

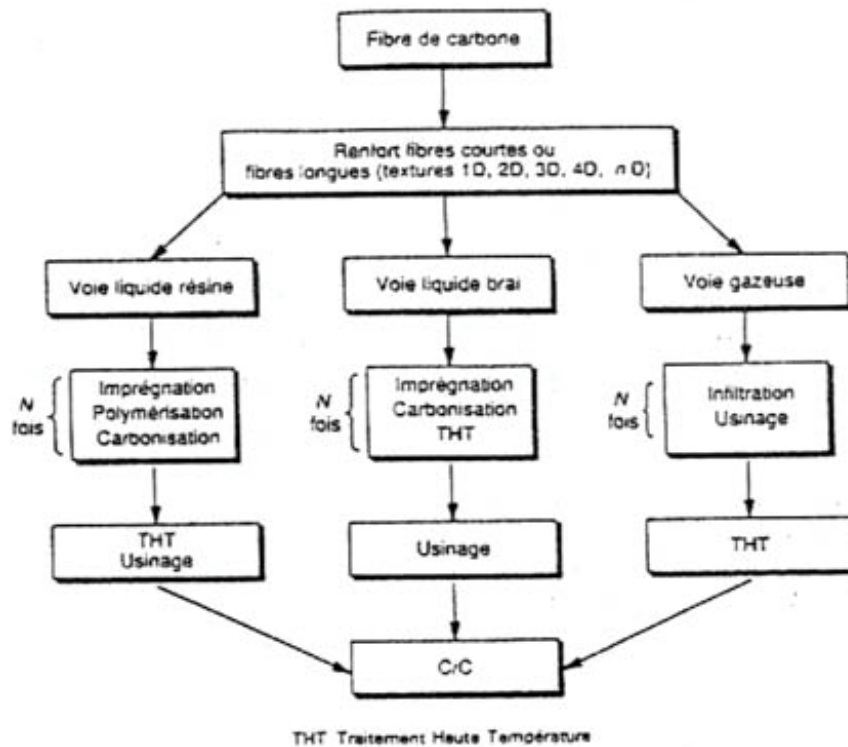


Figure 15 : Schéma récapitulatif des différents procédés d’élaboration des composites C/C [Cavalier, 1998]

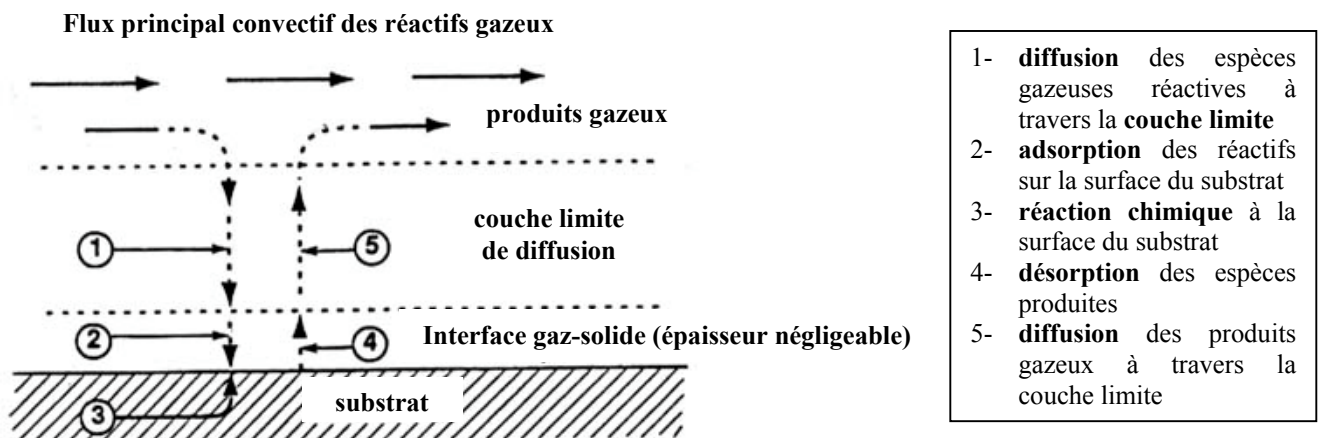


Figure 16 : Les différentes étapes séquentielles de la formation d’un dépôt par CVD

Illustration du modèle de Spear [Pierson, 1992]

rapport S/V (surface accessible pour le dépôt / volume de la zone réactionnelle), etc.... Si la maturation de la phase gazeuse est suffisamment avancée (température, pression ou temps de séjour élevés, rapport S/V faible, etc....), il faut également tenir compte du phénomène de **nucléation en phase homogène** qui conduit à la formation de particules solides de suie, susceptibles de s'incorporer au dépôt de pyrocarbone et d'agir sur sa morphologie.

L'étape hétérogène de formation du pyrocarbone reste quant à elle très mal comprise. Parmi la très grande variété d'espèces gazeuses formées à partir du précurseur initial, la nature des espèces jouant réellement un rôle dans l'étape hétérogène, à savoir la nature des **précurseurs effectifs** du dépôt de pyrocarbone, demeure inconnue et fait l'objet de nombreuses controverses. L'adsorption des réactifs en surface peut se faire par chimisorption ou physisorption ; là encore, des interrogations persistent. **Approfondir la compréhension de l'étape hétérogène constituera donc l'un des objectifs principaux de ce mémoire.**

Enfin, comme énoncé précédemment, il existe des pyrocarbones de morphologies variées, dont la formation respective met très certainement en jeu des mécanismes nettement distincts, notamment en terme de nature des précurseurs effectifs par exemple. La plupart des auteurs (cf. partie I - II) s'accordent à penser que la composition locale de phase gazeuse au voisinage du substrat est principalement à l'origine d'un mécanisme de dépôt donné et donc de la formation d'un pyrocarbone de nature texturale et structurale fixée. Le degré de maturation de la phase gazeuse est régi pour sa part par les conditions opératoires. En définitive, il est indispensable de préciser la nature du pyrocarbone dont les mécanismes de formation tentent d'être expliqués. **La compréhension des mécanismes de formation du pyrocarbone laminaire lisse (LL) et laminaire rugueux (LR) constituera l'essentiel de la présente étude.**

Le processus global de formation d'un dépôt de pyrocarbone par CVD comporte donc de multiples étapes qu'il est difficile d'isoler. Cependant, d'un point de vue **cinétique**, ces étapes étant séquentielles, il est possible de favoriser des étapes par rapport à d'autres par un jeu approprié de conditions opératoires. En effet, la vitesse globale de formation du pyrocarbone est imposée par l'étape la plus lente, à savoir l'étape cinétiquement limitante. Suivant les conditions, deux types de régimes cinétiques sont classiquement distingués (figure 17):

- le **régime de contrôle chimique**, plutôt à basse pression, à basse température et à fort débit (les réactions chimiques, nettement plus lentes que les phénomènes de transports, contrôlent la cinétique de dépôt ; la couche limite de diffusion est fine)

- le **régime de transfert de masse**, plutôt à pression et température élevées, ainsi qu'à faible débit (les réactions chimiques sont beaucoup plus rapides que les phénomènes de transport de matière ; la couche limite de diffusion est épaisse).

Suivant les conditions expérimentales, les régimes de contrôle chimique homogène et hétérogène peuvent être aussi dissociés ; il en va de même pour le régime de transfert de masse par diffusion ou par convection.

- **Dépôt au sein d'un milieu poreux : CVI du pyrocarbone**

En ce qui concerne les réactions chimiques (homogènes et hétérogènes), les mécanismes mis en jeu sont a priori identiques en CVD ou en CVI. Cependant, la composition locale de la phase gazeuse détermine les mécanismes hétérogènes qui induisent la formation d'un pyrocarbone de nature donnée. Or, pour des conditions similaires de température, de pression et de débit dans le milieu libre, celle-ci peut nettement différer entre la périphérie (CVD) et l'intérieur d'une préforme fibreuse (CVI), à cause des phénomènes de transport.

En effet, l'emploi d'un substrat poreux constitué par le renfort fibreux plutôt qu'un substrat massif entraîne des contraintes supplémentaires liées au transport des espèces gazeuses au sein du milieu poreux. En raison de la faible taille des pores, le flux convectif est en général négligeable : le transport des espèces au sein du système de pores se fait essentiellement par **diffusion**. Généralement, ce mode de transport ne permet pas un renouvellement rapide de la phase gazeuse à l'intérieur des porosités, ce qui peut entraîner un appauvrissement local en précurseurs effectifs du dépôt et un enrichissement en sous-produit de réaction (hydrogène). Ces phénomènes peuvent être à l'origine de la formation d'un dépôt non homogène en terme d'épaisseur et de nature dans un réseau poreux. Une baisse des épaisseurs de dépôt ainsi que des transitions de microtexture sont classiquement observées en fonction de la profondeur d'infiltration.

La **vitesse relative des phénomènes de diffusion par rapport à celle des réactions chimiques**, constitue un paramètre cinétique important du procédé d'I-CVI. Si la vitesse des réactions chimiques est trop élevée par rapport à la vitesse de diffusion, le dépôt de pyrocarbone, rapide, se fera principalement en entrée de pore ; ainsi des porosités fermées risquent alors d'être créées par des phénomènes de bouchage, engendrant un matériau insuffisamment dense. Par contre, **si la vitesse de diffusion est nettement plus élevée que la vitesse des réactions chimiques, un dépôt d'épaisseur homogène** pourra être créé dans les pores. L'utilisation d'une pression réduite, la dilution des gaz précurseurs par un gaz neutre (argon, azote, hélium, etc....) ou l'emploi d'une température faible favorise la vitesse de diffusion par rapport à celle des réactions chimiques. Cependant l'utilisation de tels paramètres implique des vitesses de dépôt lentes, ce qui induit des durées de fabrication des matériaux très longues.

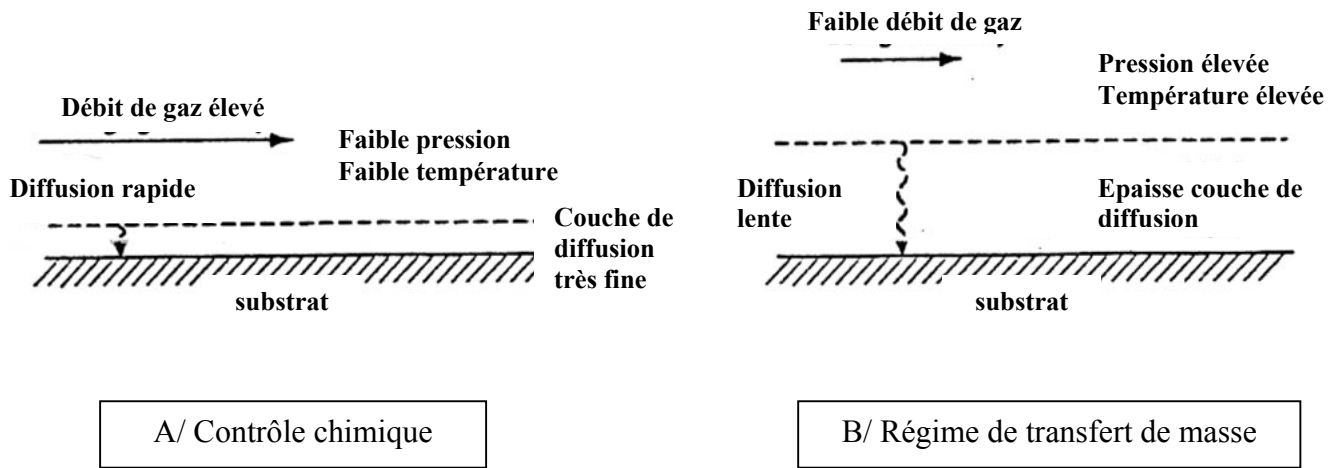


Figure 17 : Principes de la CVD - Considérations cinétiques [Pierson, 1992]

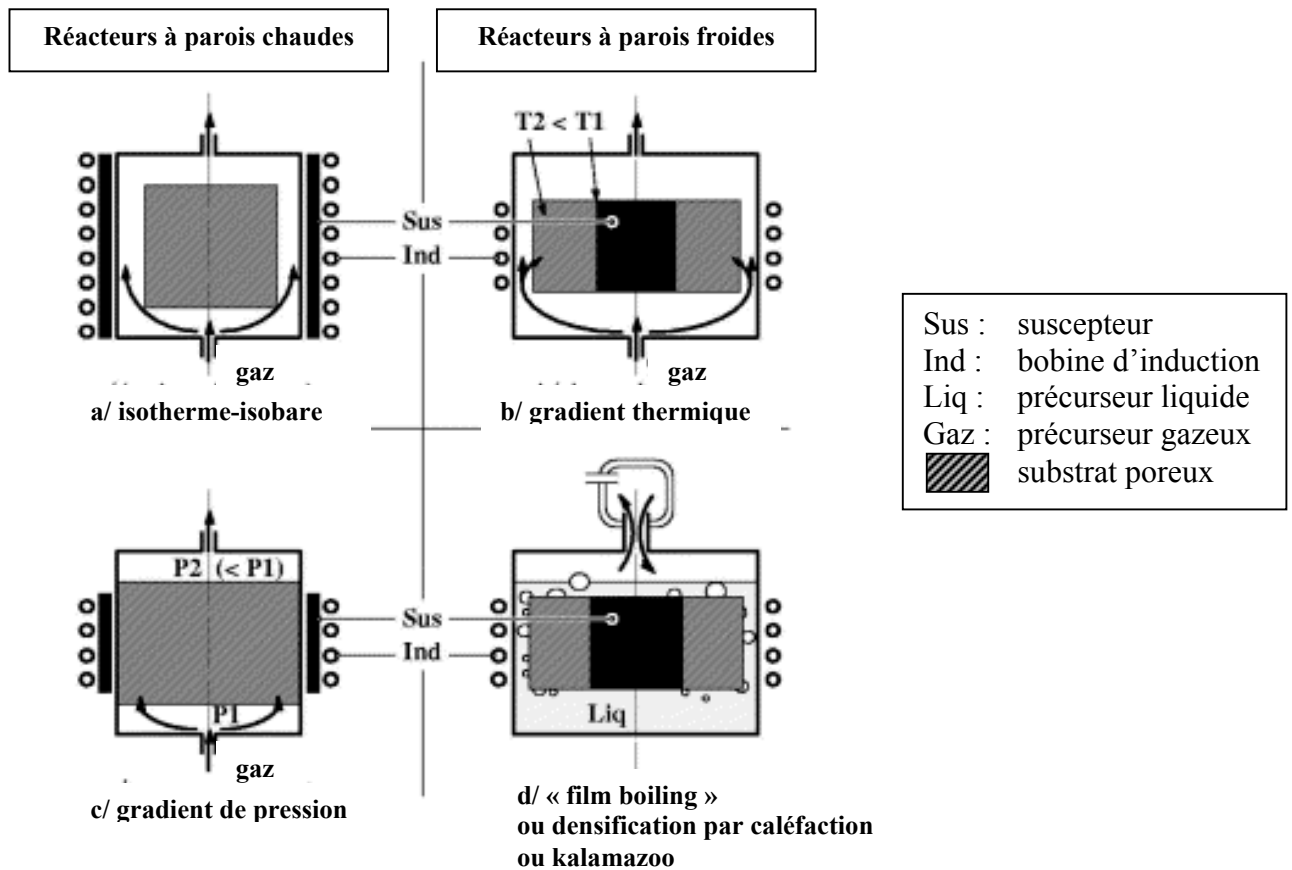


Figure 18 : Schéma des principales techniques de CVI du pyrocarbone [Delhaès, 2002 ; adapté de Kotlensky, 1973]

La difficulté du procédé de CVI réside donc dans le choix de paramètres opératoires dans une gamme réduite, qui permet d'obtenir un dépôt de pyrocarbone le plus homogène possible tout en conservant des durées de densification raisonnables.

I - I. 2. 3. 3/ Les différentes techniques d'élaboration des composites C/C par CVI

La figure 18 schématise les techniques de base existant en CVI du pyrocarbone : la CVI isotherme-isobare (I-CVI), la technique à gradient de pression, le procédé à gradient de température, ainsi que la technique de densification rapide par caléfaction (procédé Kalamazoo ou « film boiling »). Des procédés multiples se développent actuellement : leur principe de fonctionnement s'inspire d'une de ces 4 techniques ou en combine plusieurs.

Un critère de classification fréquemment employé pour distinguer les différentes techniques de CVI repose sur la comparaison des méthodes de chauffage. Les réacteurs à **parois chaudes** et à **parois froides** sont classiquement distingués : ces techniques mettent en jeu des mécanismes réactionnels différents. Dans le cas des réacteurs à parois chaudes (réacteurs isothermes), le chauffage (généralement de type inductif) est externe au réacteur : la préforme, mais également les parois du réacteur et les gaz sont chauffés par rayonnement. Le mélange précurseur gazeux subit donc des réactions de décomposition en phase homogène, plus ou moins avancées, avant d'atteindre la préforme. Dans le cas des réacteurs à parois froides (techniques à gradient de température), le substrat est chauffé en interne par conduction (par des dispositifs inductifs ou résistifs), tandis que les parois restent froides et que le mélange gazeux arrive sans chauffage préalable au voisinage du substrat, sans avoir subi de réactions homogènes.

Comme cela a été précédemment évoqué, la **technique isotherme-isobare** (figure 18a) est la plus ancienne et demeure la plus répandue dans le monde industriel. Un choix adéquat de paramètres opératoires, facilement ajustables, permet de contrôler la morphologie de la matrice déposée et permet d'obtenir des matériaux relativement denses avec des taux de porosité résiduelle assez faibles. De plus, cette technique permet l'emploi de réacteurs de grande taille et la densification simultanée d'un grand nombre de pièces, de géométrie même complexe. Cependant, l'obligation de favoriser la diffusion au sein du milieu poreux pour obtenir des densifications les plus homogènes possibles implique des contraintes sévères sur le choix des paramètres expérimentaux : il est notamment nécessaire de travailler sous pression réduite, ce qui constitue une contrainte d'ordre technique. Ce choix de paramètres entraîne des vitesses de dépôt très faibles (moins de $1\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), qui induisent des durées (plusieurs centaines d'heures) et des coûts de fabrication très élevés [Delhaès, 2002]. De plus, malgré un choix judicieux des paramètres opératoires, il convient en général d'effectuer plusieurs cycles de densification (3 à 4), afin de pouvoir éliminer, entre chaque cycle, un

dépôt de surface trop épais qui peut obturer l'entrée des porosités (écroutage). Enfin, les rendements de formation du pyrocarbone restent très faibles (quelques %).

De nouvelles techniques se sont donc développées en laboratoire pour palier ces inconvénients. Cependant, bien qu'une nette augmentation des vitesses de dépôt est en général observée, l'application de ces techniques à l'échelle industrielle est souvent délicate, car elles entraînent des difficultés d'ordre technique, pour l'instant difficilement surmontables. La technique isotherme-isobare demeure donc encore actuellement un procédé de choix dans l'industrie des composites C/C.

Quelques-unes de ces techniques peuvent cependant être évoquées à titre indicatif : les techniques à gradient de température (figure 18b et 18d) dans des réacteurs à parois froides (TG-CVI), dont fait partie le procédé de densification rapide par caléfaction [**Rovillain, 2001**] ; les techniques à gradients de pression (F-CVI) (figure 18c) ; les techniques à la fois à flux forcé et à gradient de température [**Vaidyaraman et al. , 1995 ; Lewis et al. , 1997**] ; des procédés isothermes tels que la CVI catalytique [**Levesque et al. , 1989A et B**], la CVI assistée par plasma [**Mac Allister et Wolf. , 1992**], la CVI pulsée (P-CVI) [**Dupel et al., 1994A et B**].

I-II/ Bibliographie sur les mécanismes de formation du pyrocarbone

I - II. 1/ Principaux travaux précurseurs

Dans les années 50, dans le cadre de **l'industrie électrique** (réalisation de résistances électriques et de microphones), Grisdale s'intéresse notamment à la structure et à l'état de surface de dépôts de pyrocarbone, par des techniques de microscopie et de diffraction électronique. Ces dépôts sont formés dans des réacteurs rotatifs à partir de la pyrolyse d'un mélange gazeux précurseur méthane/azote, aux environs de 1000°C, sous pression atmosphérique. Cette étude aboutit à l'élaboration d'un des premiers modèles sur les mécanismes de formation du pyrocarbone, à savoir la « **théorie des gouttelettes** » [Grisdale et al., 1951 ; Grisdale, 1953], qui permet aussi d'expliquer la formation des particules de noirs de carbone.

Ce modèle s'appuie sur l'observation d'un brouillard au sein des fours de pyrolyse. Ce brouillard est constitué de **gouttelettes sphériques**, dans un état liquide ou « plastique », qui nucléent en phase homogène à partir de molécules d'hydrocarbures gazeux, contenant un faible taux d'hydrogène et possédant des masses molaires suffisamment élevées pour posséder une faible pression de vapeur saturante, même à haute température. Ces complexes seraient formés à la suite de réactions de polymérisation et de déshydrogénation au cours de la pyrolyse progressive du précurseur gazeux initial. Ces gouttelettes, constituées de « cristallites graphitiques », possèdent un degré de viscosité variable qui est fonction de l'état d'avancement de la pyrolyse (gouttelettes d'autant plus rigides que la pyrolyse est avancée). En heurtant les surfaces disponibles et en s'y étalant, les cristallites vont s'orienter préférentiellement parallèlement au substrat et finir par former un dépôt solide de pyrocarbone, dont la **texture sera fonction de l'état de viscosité des gouttelettes** au moment du contact avec le substrat. Les gouttelettes, qui ne rencontrent pas de substrat ou qui ne sont pas suffisamment fluides pour s'étaler sur une surface, servent de germes pour la formation des particules solides de noirs de carbone en phase homogène.

Quelques années plus tard, Tesner s'intéresse également à la compétition entre la formation de particules de suie en phase homogène et la formation d'un dépôt solide de carbone sur les surfaces, classiquement observé dans les fours de pyrolyse d'hydrocarbures sous atmosphère inerte [Tesner, 1959]. Ses conclusions sur les mécanismes de formation de ces deux types de carbone remettent partiellement en cause la théorie de Grisdale, qui repose sur l'observation dans l'atmosphère des fours de pyrolyse d'un brouillard qui disparaît au voisinage immédiat des surfaces chaudes. Tesner considère que ces observations mettent en évidence la **condensation hétérogène directe de molécules d'hydrocarbures lourds gazeux sur le substrat**, et non la consommation de gouttelettes présentes en phase gazeuse, pour former le dépôt carboné. En effet, au voisinage du substrat, d'un point de vue énergétique, la

diffusion des espèces lourdes vers le substrat se trouve favorisée par rapport à leur condensation en phase homogène, conduisant à la formation de gouttelettes. Pour Tesner, **la nucléation en phase homogène de molécules lourdes est un phénomène parasite au dépôt de pyrocarbone** : elle ne conduit qu'à la formation de gouttelettes, qui évoluent vers des particules solides de suie au cours de la pyrolyse.

Dans **l'industrie nucléaire**, les dépôts de pyrocarbone sont notamment utilisés pour revêtir les particules de combustibles dans des réacteurs en lit fluidisé. Dans ce cadre, Bokros s'intéresse à la morphologie des pyrocarbones déposés en fonction des conditions opératoires et propose un mécanisme de formation propre à chaque nature de dépôt [Bokros, 1965 A, 1965 B, 1969]. **Il considère que c'est l'état d'avancement des réactions de pyrolyse qui régit un mécanisme donné et donc un dépôt de pyrocarbone de nature fixée.** Ce degré d'avancement des réactions homogènes est contrôlé par le choix des paramètres opératoires. Bokros travaille à partir d'un mélange méthane/hélium à pression atmosphérique et fait varier les paramètres suivants : température moyenne du lit, pression partielle de méthane, temps de contact du mélange gazeux avec les particules et surface du lit de particules.

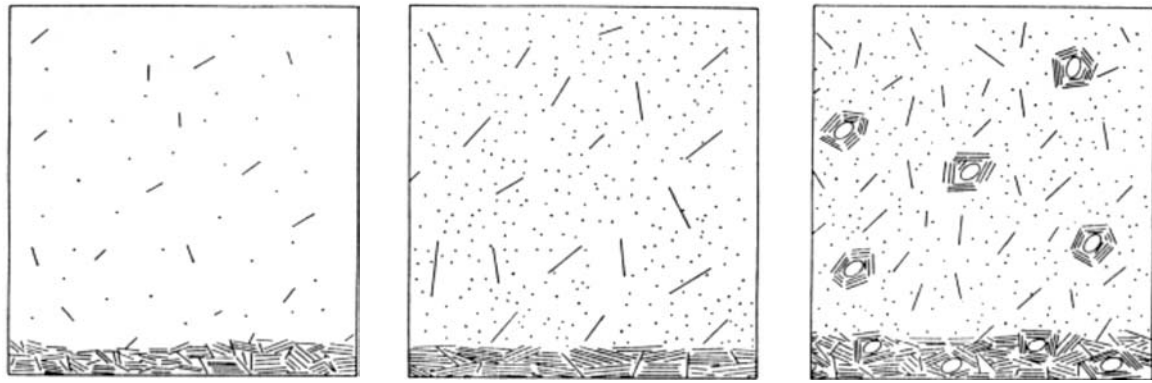
L'observation des dépôts de pyrocarbone en microscopie optique en lumière polarisée lui permet de définir 3 types de microtextures. Il distingue les dépôts formés de grains de taille variable ou de cônes de croissance, les pyrocarbones « **granulaires** » ou « **colonnaires** », et les dépôts, sans grains ou cônes visibles, qu'il divise en 2 catégories : les pyrocarbones « **isotropes** » optiquement inactifs et les pyrocarbones « **laminaires** » qui présentent une croix de Malte plus ou moins contrastée en lumière polarisée. En faisant varier les conditions opératoires, les microtextures transitent en général selon la séquence laminaire, isotrope et granulaire de façon progressive. Le tableau 2 précise les caractéristiques texturales et structurales de ces 3 types de pyrocarbone ainsi que leurs conditions d'obtention.

Pour les variétés de pyrocarbone « basses » températures (laminaires et isotropes), en s'inspirant des conclusions de Grisdale et de Tesner, Bokros propose un modèle de formation, qui met en compétition le **dépôt direct sur le substrat de molécules aromatiques planes et lourdes formées en phase gazeuse** et **l'incorporation au dépôt de gouttelettes**, de degré de viscosité variable, provenant de la nucléation en phase homogène de complexes aromatiques suffisamment lourds (figure 19).

Tant que les conditions opératoires ne permettent pas d'atteindre un degré de pyrolyse tel qu'il y ait sursaturation de la phase gazeuse en espèces lourdes conduisant à de la nucléation en phase homogène, le dépôt de pyrocarbone est de type **laminaire** (surface de lit suffisamment élevée, pression partielle en méthane et temps de contact pas trop élevés).

Auteurs	Cadre de l'étude Conditions	Techniques de caractérisation	Morphologie des pyrocarbones et caractéristiques, transitions observées	Conditions qui favorisent ce type de dépôt
Diefendorf, 1969	- dépôt sur substrats de graphite, non mobile, dans réacteur tubulaire - précurseur : CH ₄ ou C ₂ H ₂ /H ₂ - paramètres étudiés : pression, T (entre 1200°C et 2200°C)	Microscopie optique en lumière polarisée (MOLP)	Quelles que soient les conditions, observation de grains de taille variable en MOLP : - Dépôts « nucléés de façon continue » ou à structure régénérative (grains qui nucléent sur toute l'épaisseur du dépôt) : - PyC « basse température » - PyC « laminaire aromatique » - PyC « isotrope formé à partir de suie » (« isotropic sooty ») - Dépôts « nucléés en surface » (cônes de croissance, qui nucléent en surface et qui traverse l'épaisseur du dépôt)	Diagramme d'existence des différentes microtextures formées à partir du propane en fonction de la pression et de la température (figure 21)
Bokros 1965, 1969	- industrie nucléaire - réacteur à lit fluidisé : dépôt sur particules de combustibles mobiles - précurseur : CH ₄ /He - Pression : P _{atm} - paramètres variables : P _{CH₄} , T (entre 1200 et 1900°C), temps de contact, surface du lit de particules	- MOLP - diffraction des rayons X	- PyC laminaire : - pas de cônes de croissance ou de grains, optiquement actif (MOLP) ; densité plus ou moins élevée; taille des cristallites faible (L _c) ; degré d'orientation préférentielle des cristallites plus ou moins élevée - PyC isotrope : - pas de cônes de croissance ou de grains, optiquement inactif (MOLP) ; faible densité ; taille des cristallites faibles (L _c) ; degré d'orientation préférentielle des cristallites très faibles - PyC granulaire : - présence de grains, anisotropie faible à modérée (MOLP) ; densité élevée, taille des cristallites élevée (L _c) ; degré d'orientation préférentielle élevée au sein des grains	Variétés « basses » températures T augmente P _{CH₄} et temps de contact augmentent surface du lit diminue Variétés « hautes » températures P _{CH₄} très faible, surface du lit faible
Lieberman et Pierson 1974, 1975	- industrie des composites C/C - dépôt dans feutre de fibres de C par CVI dans réacteur à gradient thermique - précurseur : CH ₄ pur ou CH ₄ /Ar ou CH ₄ /He - pression : Patm - paramètres variables : T (1200°C-1450°C), P _{CH₄}	MOLP	- PyC laminaire lisse : pouvoir réflecteur moyen ; croix de Malte peu contrastées, larges et bien définies - PyC laminaire rugueux : pouvoir réflecteur élevé ; croix de Malte plus contrastées et irrégulières (dû à la présence d'une densité élevée de cônes principalement traversants qui nucléent en surface) - PyC isotrope : pouvoir réflecteur quasi nul	T augmente P _{CH₄} diminue

Tableau 2 : Différentes morphologies de pyrocarbone observées, techniques d'étude, caractéristiques structurales et texturales, conditions d'obtention






-  Gouttelettes formées par condensation de polymères de haut poids moléculaire
-  Molécule polymère plane
-  Petits fragments d'hydrocarbure

Figure 19 : Diagramme schématique du dépôt de carbone à 1400°C [Bokros, 1965B]

- (a) faible concentration en méthane et surface de lit élevée : laminaire (faiblement organisé)
- (b) concentration en méthane élevée et surface de lit élevée : laminaire (hautement organisé)
- (c) concentration en méthane élevée et faible surface de lit (ou temps de contact plus élevé) : isotrope

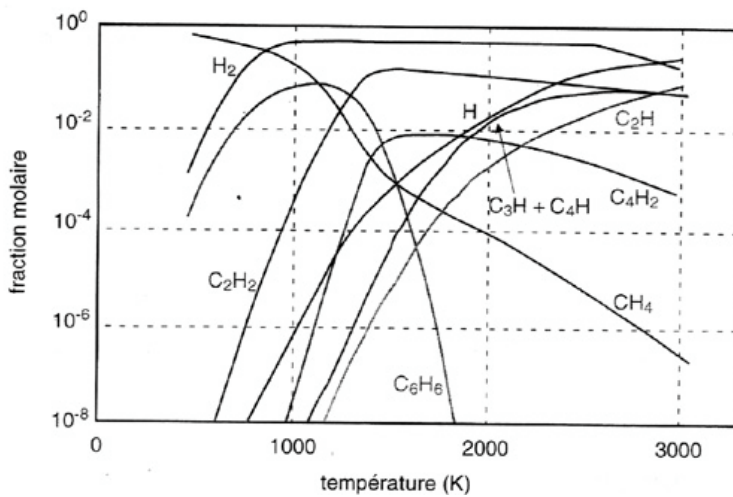


Figure 20 :

Fraction molaire, à l'équilibre thermodynamique des espèces majoritaires présentes en phase gazeuse, formées à partir du méthane, pour une pression de 1kPa (en l'absence de carbone) [Diefendorf, 1969]

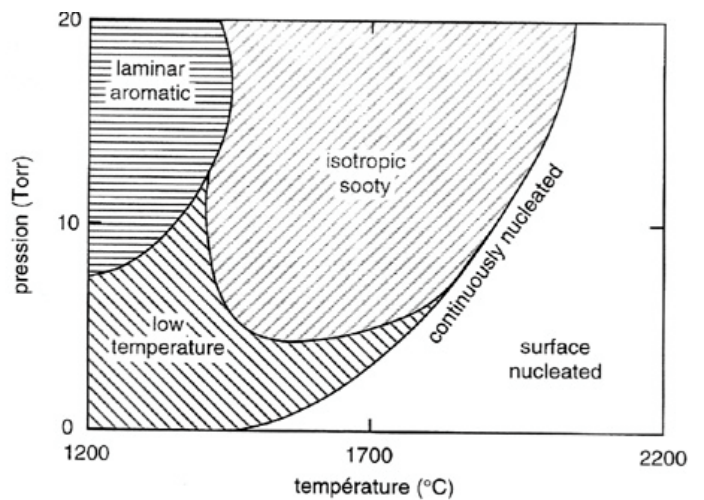


Figure 21 :

Diagramme d'existence des différentes microtextures de pyrocarbone déposé à partir du méthane dans un tube de 12,7mm de diamètre, à 76,2mm de l'entrée de la zone chaude [Diefendorf, 1969]

Ce dépôt est formé exclusivement par **condensation directe de complexes aromatiques plans sur le substrat**, qui s'alignent de façon plus ou moins parallèle entre eux et au substrat au moment du dépôt. Plus les réactions de pyrolyse sont avancées (pression partielle et temps de contact élevés), plus les espèces aromatiques intervenant dans le dépôt sont de tailles importantes et plus elles s'alignent facilement, conduisant ainsi à des dépôts possédant une très bonne orientation préférentielle des cristallites et une densité élevée.

Par contre, si les conditions opératoires entraînent un degré de pyrolyse suffisamment avancé pour permettre la **nucléation en phase homogène de gouttelettes**, celles-ci sont susceptibles de venir **s'incorporer au dépôt**, formé à partir d'espèces aromatiques lourdes, entraînant ainsi une nette baisse du degré d'organisation global et de la densité du pyrocarbone (surface du lit faible, pression partielle ou temps de contact trop élevé). Le dépôt est alors de type **isotrope**.

Enfin, le pyrocarbone « **granulaire** », formé plutôt à « **hautes** » températures, pour des pressions partielles de méthane très faibles, serait engendré par un mécanisme nettement distinct. Bokros propose une **croissance cristalline hétérogène ordonnée**, favorisée par la température, principalement **à partir de petits fragments d'hydrocarbures gazeux**, formés par des réactions de pyrolyse peu avancées. La croissance des plans de graphène en phase hétérogène, plutôt qu'en phase homogène (variétés « basses températures »), conduirait à la formation de domaines cohérents de grandes tailles (L_c élevé), contrairement aux dépôts de type laminaire et isotrope, et impliquerait des vitesses de dépôt relativement lentes.

Plus tard, également dans le cadre du dépôt de pyrocarbone sur des particules de combustible nucléaire, Kaae reprend la théorie de Bokros pour expliquer la formation de pyrocarbones isotropes, observés en MET [Kaae, 1985]. Cependant, contrairement à Bokros, il précise que les particules qui s'incorporent dans le dépôt sont sous forme solide et non sous forme de gouttelettes de viscosité variable.

En 1960, au cours d'une série d'expériences de CVD du pyrocarbone sur des substrats de graphite dans un réacteur tubulaire, Diefendorf s'attache à comprendre l'**étape hétérogène** de formation du pyrocarbone, en fonction du paramètre pression [Diefendorf, 1960]. Là encore, c'est le degré d'avancement des réactions en phase homogène qui contrôle un processus hétérogène donné et donc une structure de pyrocarbone caractéristique. Il propose les trois mécanismes hétérogènes suivants.

(1)- **Aux très basses pressions** des gaz de pyrolyse, la **croissance hétérogène** des plans de graphène se ferait **latéralement, atome par atome, à partir des bords des plans graphitiques ou éventuellement des défauts de surface**. L'auteur insiste sur la difficulté à générer de nouvelles couches.

(2)- Pour des **pressions plus élevées**, lorsque les réactions en phase homogène sont plus avancées, le dépôt se fait parallèlement à la surface. La **nucléation** de nouvelles couches graphitiques serait rendue possible par le **dépôt de larges molécules polyaromatiques**

produites en phase gazeuse. La croissance des couches depuis ces germes se ferait ensuite également de manière latérale, atome par atome. La texture de pyrocarbone ainsi obtenue est hautement ordonnée et le dépôt présente une densité élevée. C'est le caractère non cohérent des étapes de nucléation qui induit une structure de type turbostratique.

(3)- Lorsque la **pression devient suffisamment élevée** pour permettre la formation de **particules de suie** en phase homogène, celles-ci peuvent **s'incorporer dans le dépôt** au cours de sa formation, entraînant ainsi une perturbation de la texture et une chute de la densité.

Contrairement aux autres auteurs, Diefendorf distingue nettement les étapes de nucléation et de croissance, constituant le processus hétérogène. Cependant il ne précise pas la nature des espèces gazeuses, provenant certainement de réactions de pyrolyse très peu avancées, qui induisent la croissance latérale des couches.

Plus tard, en 1969, Diefendorf approfondit la corrélation entre formation des différentes espèces en phase gazeuse et la microtexture des pyrocarbones déposés à partir du précurseur méthane et de mélanges acétylène/hydrogène (tableau 2) [Diefendorf, 1969].

Des **calculs théoriques** lui permettent de définir, à l'**équilibre thermodynamique**, la pression partielle de différentes espèces légères formées en phase gazeuse à partir du précurseur méthane pour une pression de 1kPa (figure 20). Pour une température donnée, ces calculs permettent de définir les espèces les plus stables parmi celles considérées, à savoir des espèces aliphatiques (CH_4 , C_2H_2 , C_4H_2), des espèces radicalaires (C_2H , C_3H , C_4H et H), une espèce aromatique, le benzène, ainsi que l'hydrogène. Cependant, l'auteur insiste sur le rôle prépondérant joué par la **cinétique des réactions homogènes**. Par exemple, même si les espèces aromatiques sont parmi les plus stables au voisinage de 1000°C , elles ne seront pas forcément présentes en phase gazeuse, si les conditions opératoires impliquent des vitesses de formation trop lentes (pression et temps de séjours limités, par exemple). Diefendorf insiste notamment sur la nécessité de bien définir la géométrie du réacteur ainsi que du substrat : la configuration du réacteur constitue effectivement un paramètre important qui peut conditionner le processus de dépôt.

Des observations en microscopie optique en lumière polarisée lui permettent de distinguer 3 types de microtextures de pyrocarbone, toutes constituées de grains de tailles variables qui nucléent sur toute l'épaisseur du dépôt : le **pyrocarbone « basse température »**, le **pyrocarbone « laminaire aromatique »**, le **pyrocarbone « isotrope »** formé à partir de particules de suie (« isotropic sooty »). La figure 21 présente un diagramme d'existence des ces trois types de dépôt formés à partir du précurseur propane, en fonction des facteurs pression et température. Diefendorf insiste sur la nécessité de définir la position dans le réacteur où les observations sont réalisées : en effet, les microtextures des dépôts varient le long du réacteur, suivant le degré d'avancement des réactions en phase homogène. Les caractéristiques de ces trois matériaux ne sont pas définies clairement mais l'auteur précise les

espèces gazeuses qui sont susceptibles d'intervenir dans l'étape hétérogène. Pour le pyrocarbone « basse température », de densité variable (suivant le précurseur), l'auteur donne peu d'informations mais précise qu'il est déposé dans des conditions où les espèces aromatiques, thermodynamiquement stables, n'ont pas eu le temps de se former. Le pyrocarbone « laminaire aromatique », de densité élevée et hautement orienté, serait formé à partir d'espèces aromatiques (à rapprocher certainement du mode de dépôt n°2 précédemment défini). Enfin le pyrocarbone isotrope, de faible densité et de faible orientation préférentielle, correspondrait à l'incorporation au dépôt de particules de suie, formées à partir d'espèces aromatiques (mode de dépôt n°3).

Dans le cadre de **l'élaboration des composites C/C**, Lieberman et Pierson ont étudié la densification de feutres de carbone à partir du précurseur méthane utilisé pur ou dilué avec de l'hydrogène ou de l'argon, à pression atmosphérique, dans un réacteur à gradient thermique [**Lieberman et Pierson, 1974, 1975**]. Ils sont les premiers à s'être intéressés à la corrélation entre conditions d'infiltration et microtextures des pyrocarbones déposés, dans le cadre des matériaux composites C/C.

Selon les conditions opératoires ou suivant la zone de préforme observée (qui subit un gradient thermique), trois types de microtextures sont distingués suivant l'aspect du dépôt en microscopie optique en lumière polarisée (pouvoir réflecteur et aspect des croix de Malte) : par ordre de degré d'anisotropie croissant, à l'échelle d'observation, le **PyC isotrope (ISO)**, **laminaire lisse (LL)** et **laminaire rugueux (LR)** sont différenciés (voir tableau 2 et partie I-I. 1. 3. 2/). Par variation des paramètres opératoires, notamment par augmentation marquée de la température ou diminution progressive de la pression en CH₄, la séquence **LL→LR→ISO** est en général observée. Si la transition de microtexture LL→LR est franche, la transition LR→ISO se fait de manière plus progressive. Il existe effectivement une zone de transition où la texture LR, constituée principalement de cônes de croissance traversants, devient « granuleuse », formée de grains, en nombre croissant et de taille de plus en plus réduite au fur et à mesure que l'on tend vers une texture isotrope. Plus tard, d'autres auteurs ont défini cette texture de transition comme une texture « laminaire granulée » [**Loll et al., 1976, 1977**].

En 1976, en réalisant des dépôts de pyrocarbone dans des préformes fibreuses dans un réacteur isotherme-isobare à partir de méthane dilué, Loll retrouve les trois mêmes types de microtextures précédemment définies, ainsi que les mêmes transitions, en faisant varier les facteurs température et concentration en méthane. Il associe à ces différentes natures de pyrocarbone des propriétés physiques ; il précise notamment le caractère graphitisable de ces matériaux. Le pyrocarbone **isotrope** est **non graphitisable**, tandis que les pyrocarbones **laminaires lisses** et **laminaires rugueux** sont respectivement **partiellement graphitisables** et **graphitisables**.

Comme la plupart des auteurs, Lieberman et Pierson supposent que la composition de la phase gazeuse régit la structure du dépôt de pyrocarbone. Ils considèrent que le méthane

réagit pour former principalement de l'acétylène et du benzène. Les concentrations de ces 2 espèces seraient représentatives de la concentration respective de l'ensemble des espèces acétyléniques et de l'ensemble des espèces aromatiques, présentes en phase gazeuse et considérées comme espèces sources des dépôts de pyrocarbone. La valeur du rapport des concentrations en acétylène et en benzène, $R=[C_2H_2]/[C_6H_6]$, (calculé à l'équilibre thermodynamique suivant les conditions opératoires), contrôlerait la nature du dépôt :

- pour $R < 5$, **dépôt LL**, formé essentiellement à partir d'espèces aromatiques, telles que le benzène, qui prédominent en phase gazeuse
- pour $5 < R < 20$, **dépôt LR**, formé pour des concentrations intermédiaires d'acétylène et de benzène
- pour $R > 20$, **dépôt isotrope**, formé majoritairement à partir d'espèces acétyléniques

En 1984, Tesner étudie les **cinétiques de formation de dépôts de pyrocarbone à partir de différents hydrocarbures précurseurs**, sans s'intéresser à la nature des différents dépôts [Tesner, 1984]. Contrairement à la majorité des auteurs, il considère que dans certaines conditions, les réactions en phase homogène n'ont pas d'influence sur la formation du dépôt. En effet, ses expériences sont réalisées à température aussi basse que possible afin que les réactions de décomposition du précurseur soient très peu avancées. Ainsi, il considère que le **dépôt se forme directement à partir de l'espèce précurseur au cours de réactions hétérogènes**. Il en déduit des lois de cinétiques hétérogènes pour les différents précurseurs testés, en supposant une réaction d'ordre 1 par rapport à ces espèces.

Il classe les différents hydrocarbures en trois groupes selon la valeur de l'énergie d'activation associée à l'étape hétérogène :

- les **hydrocarbures saturés** (méthane, éthane et propane) qui correspondent à des énergies d'activation élevées (272, 268 et 264 kJ.mol⁻¹)
- les **hydrocarbures linéaires insaturés** (éthylène, propylène, butadiène et acétylène) qui correspondent à des énergies d'activation faibles (155, 151, 142 et 138 kJ.mol⁻¹)
- les **hydrocarbures aromatiques** (benzène, naphthalène et anthracène) qui correspondent à des énergies d'activation intermédiaires (230, 222 et 218 kJ.mol⁻¹)

L'ensemble des travaux exposés pose les bases concernant la compréhension des mécanismes de formation du pyrocarbone. Pour la plupart des auteurs, il est indéniable que l'état d'avancement des réactions en phase homogène contrôle le mécanisme hétérogène de formation d'un pyrocarbone de nature fixée. Les différents paramètres opératoires qui régissent la thermodynamique et la cinétique de ces réactions homogènes sont déjà clairement énoncés : nature et concentration du précurseur, température, pression, débit de gaz ou temps de contact, rapport S/V... A part Tesner, les auteurs ont aussi pris soin de définir la nature des pyrocarbures dont ils tentent d'expliquer la formation, ainsi que les conditions opératoires

favorables à leur obtention. Sur ce point, même si des grandes familles de matériaux se distinguent et que les mêmes dénominations sont encore utilisées actuellement, les contradictions sont nombreuses, notamment à cause des différents domaines d'application et de la variété des conditions expérimentales explorées, pas forcément comparables. Classifier les pyrocarbones suivant leurs caractéristiques structurales et texturales constitue donc un problème délicat toujours d'actualité. Enfin, si les étapes homogènes sont relativement bien connues, la compréhension du processus hétérogène reste très qualitative et se limite souvent à la proposition de différents précurseurs effectifs du dépôt, sans vraiment de précisions sur les différentes étapes mises en jeu.

I - II. 2/ Travaux contemporains

I - II. 2. 1/ Travaux à l'ICT (« Institut für Chemische Technik », Karlsruhe)

Depuis une demi-douzaine d'années, Huttinger et al. (ICT) mènent une étude des processus de dépôt et d'infiltration de pyrocarbone à travers d'une part, des approches cinétiques et, d'autre part, des analyses ex-situ de la phase gazeuse (chromatographie en phase gazeuse) pour divers hydrocarbures précurseurs.

Dans leurs premiers travaux sur la CVD du pyrocarbone, ces auteurs insistent fortement sur le **rôle d'inhibiteur de l'hydrogène** pour la plupart des précurseurs étudiés (méthane, éthylène, propylène, acétylène, butadiène) [Becker et Hüttinger, 1998A, B et C]. Ils indiquent, d'autre part, que le **benzène** conduirait directement au pyrocarbone sans formation significative d'intermédiaires réactionnels en phase gazeuse [Becker et Hüttinger, 1998B].

Sur la base d'étude de CVD sur divers substrats nid d'abeille [Antes et al., 1999] et de CVI au sein de feutres de carbone [Benzinger et Hüttinger, 1999C], à partir du précurseur méthane, Huttinger et al. soulignent **l'importance du paramètre S/V**, qui représente le rapport de la surface du substrat accessible au dépôt au volume poreux du substrat. En effet, ce paramètre contrôle la contribution relative des réactions hétérogènes par rapport aux réactions homogènes de maturation de la phase gazeuse. Pour des **rapports S/V faibles** (en CVD, en CVI avec de gros pores ou en début d'infiltration), les **réactions homogènes** sont favorisées et une maturation forte fait évoluer la phase gazeuse vers des **espèces lourdes de type aromatique**. Un dépôt de pyrocarbone de type **Laminaire Lisse (LL)** serait alors formé à partir de ces espèces. Au contraire, pour des **rapports S/V élevés** (en CVI, avec des petits pores ou en fin d'infiltration), les **réactions hétérogènes** sont favorisées et seules les **espèces légères** résultant d'une maturation très limitée réagissent à la surface. La microtexture du pyrocarbone formé est alors de type **Laminaire Rugueux (LR)**.

Très récemment, ces auteurs ont étudié les microtextures de ces matériaux, notamment par microscopie optique en lumière polarisée (avec mesure de l'angle d'extinction A_e) et par Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (avec mesure de l'angle d'orientation OA) [Reznik et Hüttinger, 2002]. Grâce à cette dernière technique, exploitée antérieurement par Bourrat et al. [Bourrat et al., 2002], Reznik et Hüttinger proposent une terminologie spécifique pour quatre types de microtextures de pyrocarbone : **isotrope** (OA = 180°), **faiblement texturé** (OA compris en 80 et 180°), **moyennement texturé** (OA compris entre 50 et 80 °) et **fortement texturé** (OA inférieur à 50°).

Enfin, dans une de leur dernière publication, Hüttinger et al. [Dong et Hüttinger, 2002] discutent les mécanismes réactionnels conduisant à différentes microtextures de pyrocarbone. Ils se basent notamment sur la similitude entre la croissance hétérogène des couches de graphène et la croissance des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) en phase homogène. Une telle similitude avait déjà été utilisée par Frenklach dans le cadre des mécanismes de croissance hétérogène des particules de suie [Frenklach, 1996]. Dans cette discussion, Hüttinger et al. proposent un « modèle » qu'ils appellent « **particle-filler** », dans lequel les HAP seraient les « particules » moléculaires et C_2H_2 (ou de petites espèces linéaires) les « remplisseurs » moléculaires, nécessaires pour remplir l'espace créé par les HAP non totalement condensés. D'après ces auteurs, un rapport optimum C_2H_2/HAP ou « filler »/« particle » est nécessaire pour obtenir un pyrocarbone fortement texturé : si ce rapport est très faible, des sites bateaux (constitués de 4 atomes de carbone) subsisteront et les structures aromatiques ne seront pas suffisamment condensées (présence de défauts) ; au contraire, si ce rapport est très élevé, les sites zig-zag (constitués de 3 atomes de carbone) réagiront avec C_2H_2 pour donner des cycles à 5 atomes de carbone, sources de courbures dans les couches de graphène. Cependant, aucune confrontation expérimentale ne vient alimenter cette discussion.

I - II. 2. 2/ Travaux au LCTS (Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, Bordeaux)

Dans le cadre de l'élaboration des composites C/C, le LCTS s'est engagé depuis plusieurs années dans une série d'études visant à comprendre les mécanismes de formation du pyrocarbone par CVD et CVI, dans le but final de pouvoir optimiser les procédés industriels de fabrication des composites C/C par voie gazeuse. Des approches à la fois expérimentales [Féron, 1998, 1999A et B ; Lavenac, 2000, 2001A et B] et théoriques [Descamps, 1999, 2001 ; Reuge, 2002] ont été menées en parallèle au sein du laboratoire et corrélées entre elles. Notre étude s'inscrit dans la continuité de l'ensemble de ces travaux qu'il convient donc

d'aborder dans ce premier chapitre. Ces derniers feront l'objet d'une description plus précise dans la suite du mémoire pour étayer certaines discussions sur les résultats expérimentaux.

En 1998, Féron s'intéresse principalement à la compréhension des mécanismes chimiques intervenant dans la **CVD du pyrocarbone à partir du précurseur propane pour une pression de 2kPa** [Féron, 1998]. Il fait appel à une méthodologie multi-approche expérimentales. Il corrèle les résultats de 3 types d'études en faisant varier les facteurs température et temps de séjour : une étude cinétique, une étude de la microtexture des dépôts (microscopie optique en lumière polarisée, technique de la mesure de l'angle d'extinction), ainsi qu'une analyse de la phase gazeuse (spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier).

Lorsque la température et le temps de séjour augmentent, il met ainsi en évidence des transitions de régimes cinétiques, qui coïncident avec les transitions microtexturales LL→LR puis LR→LL, qui s'effectuent de façon progressive (figure 22) [Féron et al., 1999A]. Il explique alors la **formation de pyrocarbone par deux modes de dépôt compétitifs** et développe un modèle chimique qualitatif inspiré de celui énoncé par Benzinger et al. [Benzinger et al., 1996A et B]. Ce modèle prend en compte des réactions homogènes et hétérogènes, qui conduisent à la formation de deux types de pyrocarbone de nature différente, PyC_B ou PyC LL et PyC_C ou PyC LR, engendrés respectivement par les modes de dépôt 1 et 2 (schéma 1).

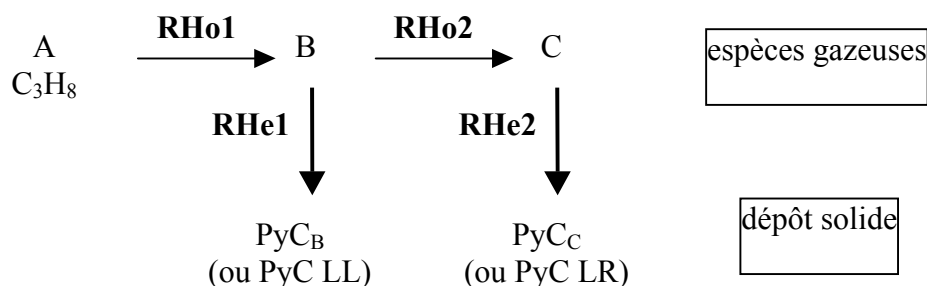


schéma 1

Féron souligne ainsi le **rôle primordial joué par les réactions homogènes** dans les mécanismes de formation d'un pyrocarbone de nature donnée. Les précurseurs effectifs, notés B et C, qui permettent la formation respective des pyrocarbones LL et LR par les réactions hétérogènes RHe1 et RHe2, proviennent des réactions successives de pyrolyse (RHo1 et RHo2) du précurseur gazeux initial. La formation du groupe d'espèces « C » nécessite un degré d'avancement des réactions de pyrolyse plus élevé par rapport au groupe d'espèces « B ». Cette maturation de la phase gazeuse est favorisée par une augmentation de température ou de temps de séjour. A partir des résultats de l'analyse de la composition de la

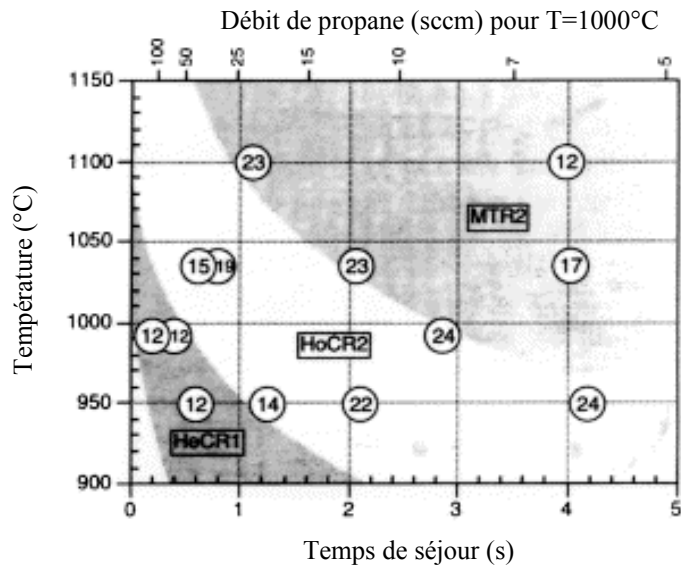


Figure 22 : Diagramme isobare ($P=2\text{kPa}$) délimitant les différents régimes cinétiques de la CVD du pyrocarbone à partir du précurseur propane - Corrélation avec les angles d'extinction (exprimés en $^\circ$) associés aux microtextures des pyrocarbures obtenus dans ces conditions [Féron, 1999A].

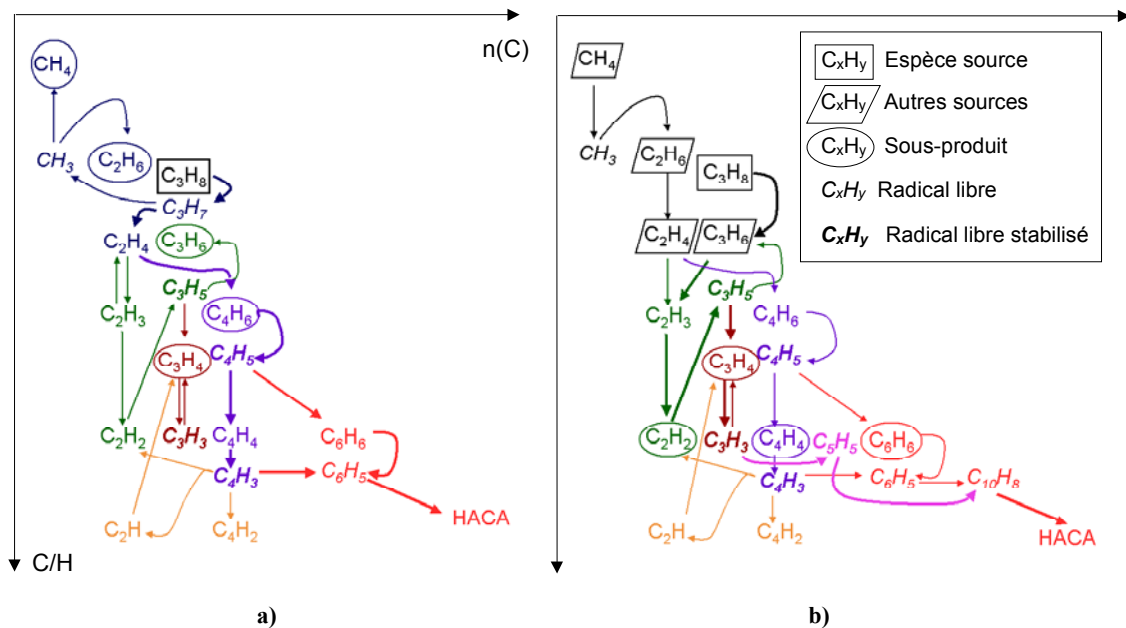


Figure 23 : Voies réactionnelles privilégiées pour la formation du benzène à partir du précurseur propane à $T=1100\text{K}$ (a) et $T=1300\text{K}$ (b) [Descamps, 1999]

phase gazeuse, Féron émet des hypothèses concernant la nature des groupes d'espèces « B » et « C » [Féron et al., 1999B]. Les espèces de type « B » seraient plutôt des **espèces de type aliphatiques** telles que l'**acétylène** ou l'**éthylène**, ou des radicaux relatifs à ces espèces, qui sont formés au cours des premières étapes de la pyrolyse du propane. Des **HAP** sont quant à eux proposés pour les espèces de type « C ». On notera que, quelques années plus tôt, Dupel proposait déjà ces types d'espèces comme précurseurs effectifs des dépôts LL et LR, formés au cours de la pyrolyse du propane ou du méthane, dans un réacteur de CVI pulsée [Dupel et al., 1995]. On notera également que ces hypothèses sont contradictoires avec celles de Lieberman et Pierson, ainsi que celles de Benzinger et Hüttinger, qui proposaient la formation du PyC LR plutôt à partir de petites espèces et la formation du PyC LL plutôt à partir d'espèces lourdes de type aromatique [Lieberman et Pierson, 1974, 1975 ; Benzinger et Hüttinger, 1999C].

Les travaux de Lavenac s'inscrivent dans la continuité des travaux de Féron [Lavenac, 2000, 2001A et B]. Il approfondit la compréhension des mécanismes homogènes et hétérogènes de formation des pyrocarbones LL et LR, en s'intéressant plus particulièrement à la **transition de microtexture LL→LR**, mise en évidence à partir du précurseur **propane**, pour une pression de **2kPa**. Il travaille généralement à une température fixée de **1000°C** et corrèle les résultats de plusieurs approches expérimentales, en faisant varier le **facteur temps de séjour**, qui induit la transition considérée.

En ce qui concerne les **réactions en phase homogène**, le travail de Lavenac présente l'originalité d'approfondir la connaissance de la composition de la phase gazeuse en espèces aromatiques de masses élevées (jusqu'à environ $300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), au moyen d'une analyse ex-situ des espèces lourdes par un couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (CG/SM). Dans les conditions de dépôt LL, les espèces aromatiques présentes sont majoritairement des molécules contenant un nombre impair d'atomes de carbone, non planes, avec présence de carbone de type sp^3 , qu'il nomme « **HPAP** » (Hydrocarbures Partiellement Aromatiques Polycycliques) pour les distinguer des « **HAP** ». Ces dernières sont des molécules totalement aromatiques planes et plutôt compactes ; elles sont présentes majoritairement dans les conditions de dépôt LR et ont des masses plus élevées que dans les conditions de dépôt LL. En accord avec Féron, Lavenac propose comme précurseurs effectifs des dépôts les molécules suivantes: **des petites espèces aliphatiques ou éventuellement des HPAP, résultant d'une maturation peu avancée, pour le dépôt LL, et des HAP plans et compacts, nécessitant une maturation plus poussée, pour le dépôt LR.**

L'originalité principale du travail de Lavenac réside dans l'effort porté sur la compréhension des **processus hétérogènes** de formation des pyrocarbones laminaires, dont il distingue les étapes de nucléation et de croissance.

L'étude des premiers instants de formation du dépôt sur des substrats de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), par MEB et STM (Scanning Tunneling Microscopy ou

microscopie à effet tunnel), apporte des informations sur l'**étape de nucléation**. Dans le cas du dépôt LL, cette dernière est lente, difficile et localisée : la nucléation s'effectue sur les sites réactifs de surface (défauts du substrat, bords de plans graphitiques...). La **chimisorption** d'espèces gazeuses aliphatiques ou éventuellement de HPAP peu maturés réactifs est alors envisagée pour décrire cette étape. Dans le cas du dépôt LR, l'étape de nucléation est rapide, facile et uniforme : elle est indépendante de la densité de sites réactifs en surface. Un processus hétérogène physique plutôt que chimique est proposé : la **physisorption** de HAP de masse relativement élevée.

Enfin, une étude plus approfondie des dépôts en terme de composition et de nanostructure contribue également à améliorer la compréhension des processus hétérogènes, notamment en terme de croissance des couches de graphène. Des analyses ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) révèlent un taux d'hydrogène résiduel plus important dans les dépôts de type LR que dans les dépôts de type LL (3 à 4% au lieu de 1 à 2%). Ceci traduit une **déshydrogénation hétérogène importante pour former le pyrocarbone LL**. Au contraire pour le dépôt LR, la déshydrogénation s'effectue principalement en phase homogène pour former des HAP compacts de taille importante, précurseurs du dépôt et la déshydrogénation hétérogène reste très limitée. Les observations des dépôts en MET aboutissent aux conclusions suivantes. **Dans le cas du dépôt LL, la croissance latérale hétérogène est importante**. Elle s'effectue par chimisorption d'espèces aliphatiques ou éventuellement de HPAP non plans, qui engendre la formation de couches de graphène très étendues, présentant des courbures, qui induisent une désorientation par rapport au substrat. Pour le dépôt LR, l'extension latérale des couches de graphène est nettement plus réduite. Les couches sont planes et s'empilent parallèlement au substrat. L'étape hétérogène de formation du pyrocarbone LR correspondrait donc principalement à l'empilement de HAP plans, de tailles relativement importante, par physisorption. La croissance latérale hétérogène des couches, qui s'accompagne notamment de réactions de déshydrogénation et de recombinaison entre HAP, demeure très réduite.

Au moyen d'une approche purement théorique, Descamps s'est principalement intéressé aux **réactions homogènes mises en jeu lors de la pyrolyse du propane [Descamps, 1999, 2001]**. A partir de données bibliographiques et grâce à des méthodes de réduction de mécanisme, il construit un modèle de chimie complexe qui compte 40 espèces chimiques et 136 réactions. Il propose des voies réactionnelles privilégiées pour la décomposition du propane, puis pour la maturation de la phase gazeuse jusqu'au benzène à partir des espèces aliphatiques et enfin pour la formation des premières espèces polyaromatiques, jusqu'au phénanthrène, $C_{14}H_{10}$ (figure 23). La formation des molécules aromatiques est explicitée par un mécanisme itératif de type HACA (Hydrogen Abstraction, Condensation of Acetylene) initialement proposé par Frenklach [Frenklach et Warnatz., 1987]. La fiabilité de ce modèle pour les espèces légères a pu être vérifiée d'un point de vue

semi-quantitatif : Descamps compare les évolutions des pressions partielles des différentes espèces, en fonction des paramètres temps de séjour et température, avec les évolutions obtenues expérimentalement par spectrométrie IRTF par Lavenac.

Enfin, Descamps tente de corrélérer la composition de la phase gazeuse, obtenue de manière théorique, avec les transitions cinétiques et microtexturales observées par Féron à 2kPa. A température fixée, l'évolution des pressions partielles des premières molécules polyaromatiques, en fonction du facteur temps de séjour, révèle l'existence de temps d'incubation plus ou moins importants, nécessaires à leur formation en proportion non négligeable. **Il s'accorde donc avec Féron et Lavenac pour proposer des HAP comme précurseurs effectifs du dépôt LR.**

Contrairement à Descamps, Reuge part d'un **modèle chimique quantitatif simple réduit à deux espèces gazeuses** pour modéliser le dépôt de pyrocarbone à partir du précurseur propane, en faisant la synthèse des précédents travaux [Reuge, 2002]. Ce modèle s'inspire de celui développé par Féron pour la CVD du pyrocarbone à 2kPa. Il définit des « espèces moyennes » représentatives pour les groupes d'espèces « B » et « C », précurseurs effectifs des dépôts LL et LR : $C_2H_{14/3}$ pour les espèces « B », présumées de type aliphatiques, et l'anthracène, $C_{14}H_{10}$, pour les espèces « C », sensées être des HAP (schéma 2). $C_2H_{14/3}$ est une espèce moyenne qui tient compte des proportions de l'ensemble des espèces aliphatiques en C_1 et C_2 présentes majoritairement en phase gazeuse avec le dihydrogène et provenant de la décomposition du propane, d'après les calculs de Descamps. L'anthracène, HAP le plus lourd considéré par Descamps, est un candidat adapté pour les espèces « C », dans la mesure où son temps d'incubation, à une température fixée, coïncide avec la transition cinétique et microtexturale LL→LR, observée lorsque le temps de séjour augmente.

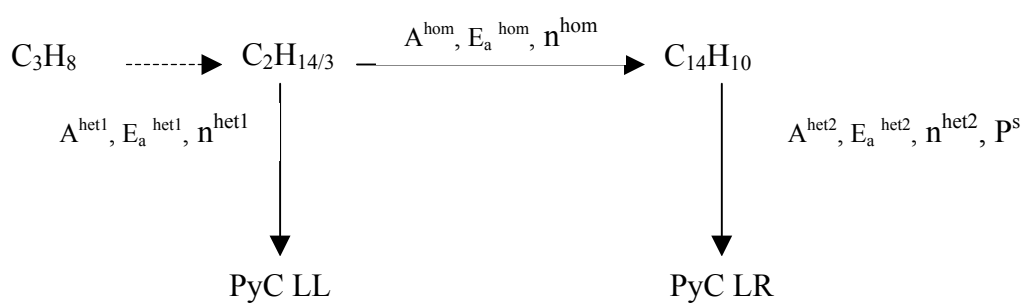


Schéma 2

Il considère une réaction globale homogène, qui conduit à la formation de $C_{14}H_{10}$ à partir de $C_2H_{14/3}$ et deux réactions globales hétérogènes qui conduisent à la formation des pyrocarbones LL et LR. La réaction homogène de décomposition du propane en $C_2H_{14/3}$ n'est pas prise en compte. En effet, d'après les calculs de Descamps, Reuge considère que le

propane arrive entièrement décomposé en 75% de $C_2H_{14/3}$ et 25% de H_2 à son entrée dans la zone chaude. Pour chacune des réactions globales, il tente de quantifier les grandeurs cinétiques correspondantes : énergies d'activation (E_a), facteurs pré-exponentiel (A) et ordres réactionnels (n). Il introduit une grandeur limite, la pression seuil P^s : elle représente la quantité minimale de $C_{14}H_{10}$ nécessaire pour permettre la transition microtexturale LL→LR. La détermination de certains de ces paramètres s'effectue grâce aux données expérimentales cinétiques obtenues par Féron et à partir de certains résultats qui seront présentés dans ce mémoire (cf. chapitre III). Les autres paramètres sont ajustés de telle sorte que les courbes d'évolution de la vitesse de dépôt CVD en fonction du facteur temps du séjour, obtenues expérimentalement par Féron, coïncident avec les courbes théoriques.

Avec des jeux de paramètres adaptés, ce modèle permet de **reproduire correctement la cinétique de la CVD du pyrocarbone à partir du précurseur propane**. Néanmoins, des essais d'infiltration réalisés sur des pores modèles, ont montré que ce modèle nécessite d'être complexifié par l'ajout d'autres espèces gazeuses, pour simuler les phénomènes de CVI (cf. chapitre VI).

I - III/ Objectifs de l'étude

L'élaboration industrielle des composites C/C par voie gazeuse (CVI) met en jeu des processus physico-chimiques complexes, contrôlés par de nombreux paramètres opératoires. Au sein de préformes fibreuses, un dépôt de pyrocarbone homogène et de nature donnée est recherché, ce qui constitue un problème particulièrement délicat. Dans ce cadre, la **compréhension des mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires** constitue un enjeu important. Elle doit effectivement permettre une meilleure maîtrise du procédé industriel.

L'étude bibliographique, loin d'être exhaustive, a montré que les connaissances sur les mécanismes de formation des pyrocarbones restent encore limitées. D'une part, il peut être reproché à certains auteurs de proposer des mécanismes sans préciser la nature des pyrocarbones formés. D'autre part, si les réactions en phase homogène ont généralement fait l'objet d'études détaillées et sont relativement bien comprises, les **mécanismes hétérogènes restent quant à eux encore mal connus**. Les connaissances actuelles demeurent très qualitatives et les auteurs se limitent souvent à proposer différentes natures de précurseurs effectifs des dépôts (espèces légères ou espèces lourdes de type aromatique ou polyaromatique), au vu de la composition de la phase gazeuse.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans la continuité de ceux menés par Féron et Lavenac, qui ont mis en évidence et ont cherché à expliquer la transition

microtexturale d'un pyrocarbone **Laminaire Lisse (LL)** vers un pyrocarbone **Laminaire Rugueux (LR)**, observée par augmentation des facteurs température et temps de séjour, à 2kPa, à partir du propane [Féron et al., 1998, 1999A et B ; Lavenac et al., 2000, 2001A et B].

L'objectif de la présente étude a consisté à d'approfondir la compréhension des mécanismes de formation de ces deux natures du pyrocarbone, le pyrocarbone LR constituant un matériau plus particulièrement recherché par les industriels (notamment pour ces propriétés thermo-mécaniques et tribologiques). La **compréhension de l'étape hétérogène** a constitué plus particulièrement un des buts principaux de ce travail.

Pour se faire, les études ont été menées à partir du **précurseur propane**, dans un **réacteur isotherme-isobare**, identique à celui utilisé par Féron et Lavenac. La température de travail a généralement été fixée à **950°C** : cette température permet effectivement de dissocier nettement différents comportements cinétiques, révélateurs de mécanismes de dépôt distincts [Féron, 1999A]. Les différents paramètres étudiés ont été le **temps de séjour**, la **pression totale** et le **rapport S/V**. Le paramètre pression, non pris en compte par Féron et Lavenac, constitue en effet un facteur susceptible d'influencer les réactions chimiques (homogènes comme hétérogènes) mises en jeu, qui font intervenir une phase gazeuse. Le rapport S/V constitue quant à lui un paramètre susceptible de favoriser les réactions hétérogènes par rapport aux réactions homogènes, lorsque la valeur de ce rapport est suffisamment élevée. Si la **CVD** du pyrocarbone a plus particulièrement été étudiée, la **CVI** a également été abordée dans ce cadre. Enfin, l'exploration de temps de séjour très faibles, qui favorise les réactions hétérogènes, a constitué une autre originalité de ce travail. Le chapitre II décrit le réacteur utilisé, définit les différents paramètres étudiés et rassemble les différentes conditions expérimentales explorées.

Pour répondre aux objectifs fixés, une étude multi-approche expérimentale, similaire à celle employée par Féron, a été menée : une **étude cinétique**, une **analyse de la texture des dépôts** à l'échelle micrométrique et nanométrique (par différentes techniques de microscopie), ainsi qu'une **analyse de la composition de la phase gazeuse** (au moyen de 4 techniques analytiques). Les chapitres III, IV et V présentent respectivement ces études et complètent la compréhension des mécanismes, en corrélant progressivement les résultats de ces différentes approches. Le chapitre VI présente une proposition finale de mécanismes de formation des différentes natures de pyrocarbone mises en évidence et tente d'expliquer les différentes transitions observées entre ces matériaux.

CHAPITRE I : Introduction générale

I - I / Cadre de l'étude	p1
I - I. 1/ Les matériaux carbonés	p2
<u>I - I. 1. 1/ L'élément carbone</u>	p2
<u>I - I. 1. 2/ Les formes cristallines du carbone</u>	p3
<u>I - I. 1. 3/ Les matériaux carbonés turbostratiques</u>	p6
I - I. 1. 3. 1/ Notion d'ordre et de désordre	p7
I - I. 1. 3. 2/ Quelques exemples de matériaux carbonés turbostratiques :	p13
Fibres de carbone	
Pyrocarbone	
Noirs de carbone ou suies	
I - I. 2/ Les composites carbone/carbone	p20
<u>I - I. 2. 1/ Introduction</u>	p20
<u>I - I. 2. 2/ Propriétés et applications</u>	p21
<u>I - I. 2. 3/ Méthodes d'élaboration</u>	p23
I - I. 2. 3. 1/ Critères de qualité d'un composite C/C	p24
I - I. 2. 3. 2/ Principes de la CVD/CVI du pyrocarbone	p25
I - I. 2. 3. 3/ Les différentes techniques d'élaboration des composites C/C par CVI	p30
I - II/ Bibliographie sur les mécanismes de formation du pyrocarbone	p32
I - II. 1/ Principaux travaux précurseurs	p32
I - II. 2/ Travaux contemporains	p40
<u>I - II. 2. 1/ Travaux à l'ICT</u> (« Institut für Chemische Technik », Karlsruhe)	p40
<u>I - II. 2. 2/ Travaux au LCTS</u>	p41
I - III/ Objectifs de l'étude	p47

CHAPITRE I : Introduction générale**I - I / Cadre de l'étude**

L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes réactionnels conduisant à la formation de pyrocarbone (ou PyC). Durant les cinquante dernières années, ce matériau a suscité une littérature abondante du fait de ses applications variées dans des domaines, tels que l'industrie électrique, nucléaire et celle des matériaux composites carbone/carbone (ou C/C). Cette dernière utilisation du pyrocarbone constitue le cadre de l'étude.

Dans les composites C/C, le pyrocarbone constitue la matrice qui enveloppe un renfort fibreux de carbone (la préforme). Il s'agit d'un dépôt solide formé à partir d'un ou plusieurs hydrocarbures gazeux à la suite de réactions de décomposition et de déshydrogénation sous l'effet de la température. Ce processus qui fait intervenir des transformations d'ordre chimique du précurseur gazeux porte le nom de dépôt chimique en phase vapeur (DCPV ou plus communément CVD : Chemical Vapor Deposition). Dans le cas des composites C/C, la préforme constitue un substrat poreux ; le terme d'infiltration chimique en phase vapeur (ICPV ou CVI : Chemical Vapor Infiltration) est alors couramment utilisé.

Suivant les conditions de pyrolyse, différents types de pyrocarbone peuvent être élaborés. C'est la nature du pyrocarbone formé qui va conférer au matériau composite final des propriétés thermiques, mécaniques ou tribologiques adaptées à une application donnée, dans les domaines de l'aérospatial et du freinage par exemple. La structure du pyrocarbone est régie par les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la formation du dépôt ; ces derniers sont eux-mêmes gouvernés par les conditions d'élaboration du matériau. Les paramètres intervenant dans la CVD ou CVI du pyrocarbone sont multiples : la nature du précurseur, sa concentration, la pression, la température, le temps de séjour du gaz dans la zone chaude, la géométrie du réacteur et du substrat (rapport de la surface accessible au dépôt sur le volume de la zone réactionnelle ou facteur S/V) constituent autant de facteurs à prendre en compte. Ces nombreux paramètres induisent des processus physico-chimiques complexes tels que des phénomènes de transport (de matière et d'énergie) et des réactions chimiques multiples, en phase homogène et en phase hétérogène, qui demeurent mal connues.

Parmi les différentes techniques de CVI existantes, nous nous intéresserons à la formation des pyrocarbones dans des réacteurs isothermes-isobares. Ce procédé est le plus ancien et le plus répandu dans l'industrie. Il présente néanmoins de sérieux inconvénients. Le problème majeur réside dans des vitesses de formation du dépôt très lentes qui entraînent des durées d'élaboration très importantes et donc des coûts industriels élevés, notamment d'un point de vue énergétique. L'infiltration de préformes entraîne en effet certaines contraintes. Il y a

compétition entre la vitesse de diffusion des espèces gazeuses au sein des porosités et la vitesse de dépôt du pyrocarbone. La vitesse de diffusion doit rester nettement supérieure à la vitesse de dépôt afin d'éviter des densifications non homogènes et un bouchage éventuel des pores. Il en résulte un choix des paramètres d'élaboration dans une gamme très réduite.

La compréhension des mécanismes réactionnels induisant la formation du pyrocarbone dans ce cadre constitue donc un enjeu important. Elle devrait conduire à terme à une modélisation des phénomènes qui devrait permettre de maîtriser et d'améliorer le procédé d'élaboration industriel des composites C/C par CVI.

Cette première partie se propose de définir plus précisément l'environnement de l'étude.

Dans un premier temps, la notion de pyrocarbone sera définie et ce matériau sera comparé à d'autres matériaux carbonés, existant sous forme cristalline ou sous forme paracristalline. Pour ces derniers types de carbone, également appelés carbones turbostratiques, l'attention se portera sur la notion d'ordre ou de désordre, ainsi que sur les techniques expérimentales et les paramètres permettant d'évaluer l'organisation de ce type de solide.

Dans un deuxième temps, l'intérêt se portera sur les matériaux composites C/C. Leurs propriétés ainsi que leurs principales applications seront présentées. Parmi les procédés d'élaboration de ce type de matériau, les principes de la CVD/CVI du pyrocarbone seront détaillés ; puis l'utilisation de réacteurs de type isotherme-isobare sera comparée à des procédés plus novateurs, en cours de développement pour la plupart, en insistant sur les avantages et les inconvénients de ces différentes techniques d'élaboration par voie gazeuse.

I - I. 1/ Les matériaux carbonés

I - I. 1. 1/ L'élément carbone [Savage, 1993]

Le carbone constitue le sixième élément de la classification périodique.

Sa masse molaire moyenne est de $12,011 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; elle est calculée en fonction de l'abondance relative de ses 3 isotopes (le C^{12} , le plus répandu dans la nature, le C^{13} et le C^{14}).

Le carbone, tétravalent, présente trois états d'hybridation :

- l'hybridation sp^3 tétraédrique, qui engage l'atome dans 4 liaisons avec des angles de 109°
- l'hybridation sp^2 trigonale planaire, qui engage l'atome dans 3 liaisons avec des angles de 120°
- l'hybridation sp linéaire, qui engage l'atome dans 2 liaisons avec un angle de 180° .

Ces différents états d'hybridation constituent un moyen de classification des nombreux matériaux carbonés existants. La figure 1 présente la classification des différents types de carbone proposée par P. Delhaès [Delhaès, 1985].

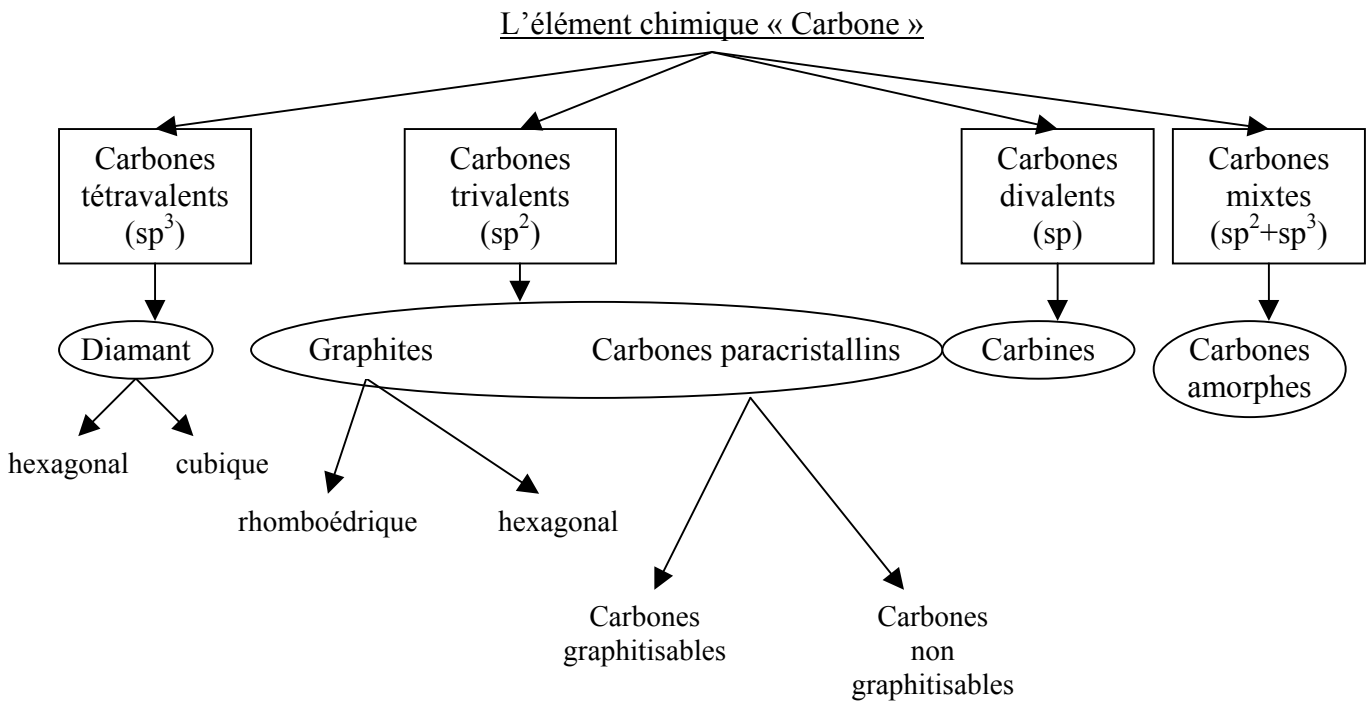


Figure 1 : Classification des différents types de carbone en fonction de l'état d'hybridation [Delhaès, 1985]

I. - I. 1. 2/ Les formes cristallines du carbone

Le carbone existe sous différentes formes cristallines. Le diamant et le graphite sont les matériaux les plus répandus et les plus connus. Ils font partie des carbones naturels. D'un point de vue thermodynamique, le graphite est le plus stable de ces deux variétés allotropiques, dans les conditions standards. Néanmoins, à température ambiante, la cinétique de transformation du diamant en graphite demeure très lente. Récemment de nouvelles structures cristallines du carbone ont été découvertes. Il s'agit des fullerènes et des nanotubes, qui appartiennent à la famille des carbones artificiels.

La structure cristalline du **diamant** appartient au système cubique. L'état d'hybridation de tous les atomes de carbone est de type sp^3 . Chaque atome est donc lié, par des liaisons covalentes identiques de type σ , à quatre autres atomes qui se répartissent au sommet d'un tétraèdre régulier. La maille cristallographique est représentée en figure 2.

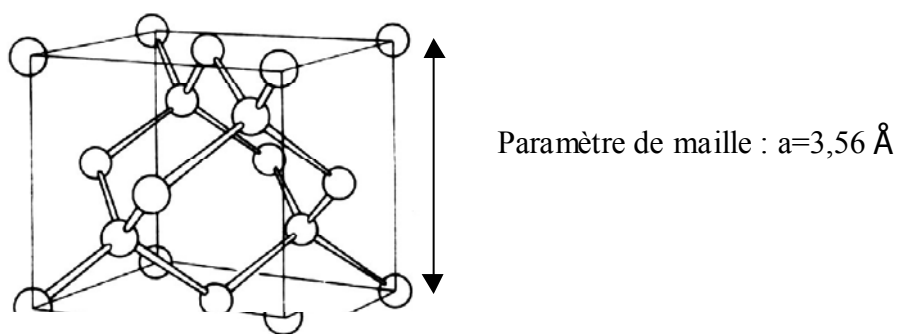


Figure 2 : Maille cristallographique du diamant

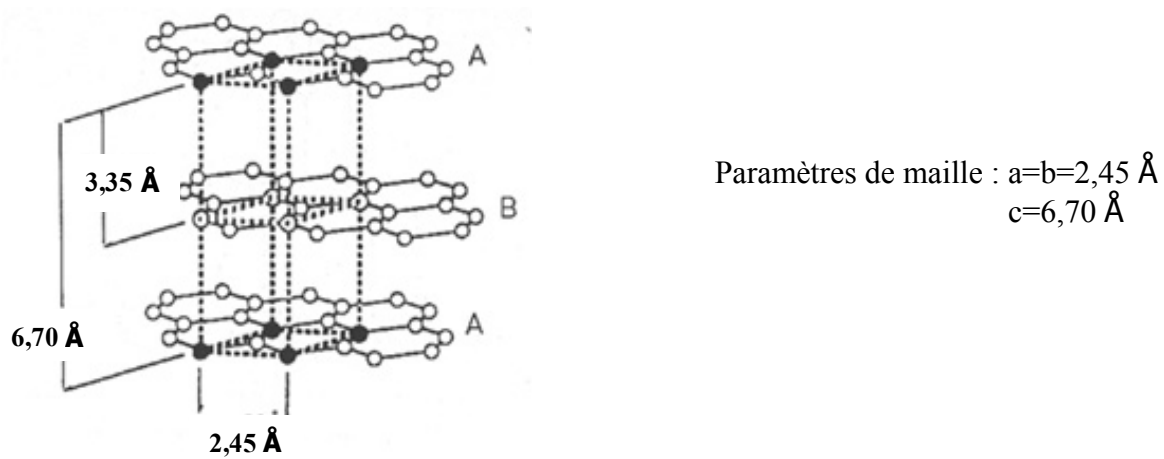


Figure 3 : Maille cristallographique du graphite

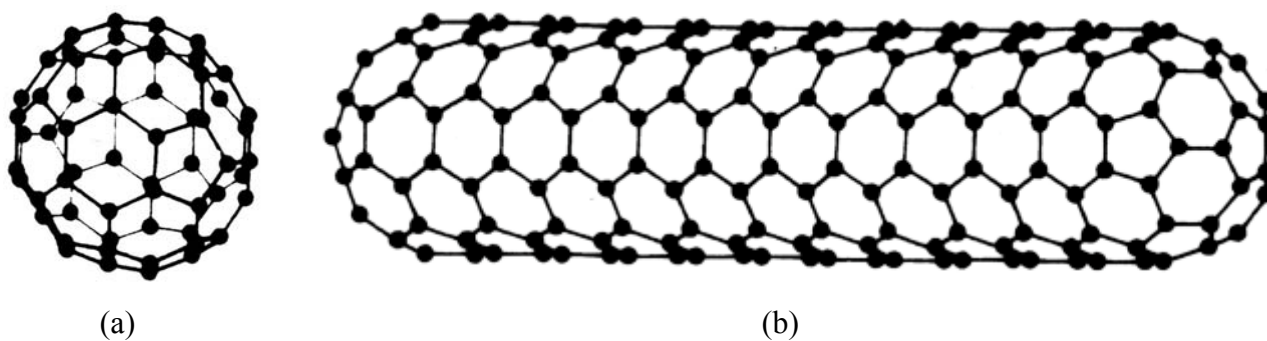


Figure 4 : Exemples d'une molécule de fullerène, C_{60} (a), et d'un nanotube (b)

La distance entre deux atomes de carbone est de 1,54 Å et l'énergie de liaison de l'ordre de 350kJ.mol⁻¹.

L'arrangement tridimensionnel régulier des atomes de carbone selon une structure tétraédrique confère au matériau un caractère isotrope à l'échelle macroscopique. Le diamant possède une densité relativement élevée de l'ordre de 3,51. La rigidité des liaisons σ et leur organisation régulière dans l'espace, confèrent au matériau la dureté la plus élevée connue. La conductivité électrique du diamant est très faible ($\sigma \approx 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Tous les électrons de valence sont effectivement engagés dans des liaisons de type σ ; l'absence d'électrons délocalisés engendre le caractère quasi-isolant du diamant.

Le **graphite** cristallise avec une structure de type hexagonal. Les atomes de carbone dans l'état d'hybridation sp^2 s'organisent de manière bidimensionnelle en un système de couches planes de type aromatique, appelées plans de graphène. Dans ces plans, chaque atome de carbone est lié à trois autres atomes par des liaisons covalentes fortes de type σ et π . L'énergie moyenne de liaison entre deux atomes de carbone est de l'ordre de 520 kJ.mol⁻¹ (plus élevée que pour le diamant) et la distance entre atomes liés est d'environ 1,42 Å. Les plans aromatiques alternés d'une demi-période s'empilent dans la direction perpendiculaire suivant une séquence ABAB. Des interactions très faibles, de type Van-Der-Waals, existent entre les feuillets (énergie de liaison de l'ordre de 10 kJ.mol⁻¹). La distance entre plans de graphène est de 3,35 Å. La maille cristallographique du graphite, ainsi que ses paramètres, sont représentés en figure 3.

C'est la structure du matériau qui va induire les propriétés à l'échelle macroscopique. La densité du graphite est plus faible que celle du diamant (de l'ordre de 2,26). Le caractère anisotrope de la structure du graphite engendre une forte anisotropie des caractéristiques du matériau. La conductivité électrique en constitue un exemple. L'existence d'électrons, de type π , délocalisés sur l'ensemble des plans confère au matériau une conductivité électrique très élevée dans la direction parallèle aux plans ($\sigma_{//} \approx 25000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Par contre, il n'y a pas de mouvement d'électrons entre les couches, ce qui engendre une conductivité électrique très faible dans la direction perpendiculaire ($\sigma_{\perp} \approx 3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). D'un point de vue mécanique, le graphite se caractérise par ses bonnes propriétés de lubrification ; l'énergie nécessaire pour faire glisser les couches les unes par rapport aux autres est effectivement très faible.

De nouvelles formes cristallines du carbone ont été recensées plus récemment. Dans les **fullerènes** et les **nanotubes**, le carbone présente un état d'hybridation intermédiaire entre l'état sp^2 et sp^3 ($sp^{2+\epsilon}$).

Les molécules de fullerènes ont été découvertes en 1985 au cours d'expériences de vaporisation du graphite par laser [**Kroto et al. , 1985**]. Ces molécules de forme sphérique ou quasi-sphérique se composent principalement d'hexagones ainsi que de pentagones qui

rendent possible la courbure de la molécule. Elles sont de tailles variées (C_{60} , C_{70} , C_{116} ...). Quelles que soient leurs dimensions, elles possèdent un nombre fixe de 12 pentagones [Richter et Howard, 2000]. Le Buckminsterfullerène (C_{60}) en forme de ballon de football est la plus petite molécule stable de ce type. La figure 4a représente ce fullerène qui est le plus abondamment synthétisé.

Alors qu'il testait une technique de fabrication de la molécule de carbone C_{60} (vaporisation d'électrodes de graphite au moyen d'un arc électrique), S. Iijima a découvert, en 1991, une nouvelle structure de carbone cristallin parmi les suies formées, les nanotubes [Iijima, 1991]. Il s'agit de tubes de carbone pur dont le diamètre est de quelques nanomètres. Ces nanoparticules sont creuses et formées d'une ou plusieurs couches tubulaires coaxiales. Chaque tube est un cylindre de structure graphitique courbée, fermé à ses deux extrémités par des chapeaux de type fullerènes (figure 4b). La longueur de ces tubes est de plusieurs micromètres, voire millimètres.

Ces formes de carbones suscitent un vif intérêt dans le monde de la recherche actuellement : leur forme particulière, leurs propriétés mécaniques et électriques prometteuses laissent présager des applications dans des domaines tels que l'informatique, l'électronique, la biochimie ou encore les matériaux composites...

I - I. 1. 3/ Les matériaux carbonés turbostratiques

La plupart des matériaux carbonés existants sont artificiels : ils sont en général synthétisés à partir de précurseurs organiques suivant différents traitements, essentiellement d'ordre thermique, tels que la pyrolyse, la carbonisation ou la graphitisation, par ordre croissant de température de traitement. D'un point de vue thermodynamique, ils constituent des phases métastables.

En général, l'état d'hybridation des atomes de carbone dans ces matériaux est très majoritairement de type sp^2 . Les atomes s'organisent de façon bidimensionnelle dans un système hexagonal sous forme de couches de graphène plus ou moins étendues et plus ou moins défectueuses. Par rapport à la forme cristalline stable que constitue le graphite, les matériaux carbonés présentent différents types de défauts en proportion plus ou moins importante : présence de carbone avec l'état d'hybridation sp^3 , présence d'hétéroatomes (tels que l'hydrogène ou l'oxygène), couches aromatiques imparfaites non planes (courbées ou plissées) avec présence de sites vacants, désordre d'empilement des couches les unes par rapport aux autres...

Plusieurs appellations existent pour désigner ces solides non cristallins. Les termes de **carbone** « **paracristallin** » ou « **prégraphitique** » sont employés [Delhaès, 1985]. Les matériaux paracristallins se caractérisent par la perte de l'ordre à longue distance : il n'y a pas de périodicité à cette échelle. Néanmoins, localement, il existe de petites entités où une

organisation tridimensionnelle des atomes de carbone persistent : elles peuvent être considérées comme des monocristaux appelés **crystallites**, qui présentent une taille variable suivant les matériaux. Le terme de carbone « **turbostratique** » est également couramment utilisé. Biscoe et Warren définissent cette notion en 1942. Ces matériaux sont constitués majoritairement de couches graphitiques plus ou moins étendues, quasi-parallèles et équidistantes mais qui s'empilent de façon désordonnée suivant l'axe perpendiculaire aux plans par comparaison à la structure du graphite [**Biscoe et Warren, 1942**]. Dans ces carbones turbostratiques, la distance entre deux couches de graphène reste toujours supérieure à celle du graphite. La figure 5 compare la structure du graphite à celle d'un carbone turbostratique [**Bokros, 1969**].

I - I. 1. 3. 1/ Notion d'ordre et de désordre

Le degré d'organisation des carbones turbostratiques dépend principalement de l'échelle à laquelle le matériau est étudié. Suivant les techniques utilisées pour analyser le solide, ce dernier apparaîtra donc comme plus ou moins ordonné. Deux notions importantes sont utilisées pour décrire l'organisation du matériau à l'échelle locale ou à longue distance : la notion de structure et celle de texture sont distinguées. Quelques-unes des techniques employées pour caractériser l'ordre dans ces matériaux, ainsi que les paramètres structuraux et texturaux correspondants seront cités.

La forme cristalline stable dont la structure est la plus proche de ces carbones est celle du graphite. Il constitue une référence en terme d'organisation optimale des matériaux carbonés considérés. La comparaison de certains de leurs paramètres structuraux et de certaines de leurs propriétés avec celles du graphite constitue un moyen d'évaluer le degré d'organisation. L'aptitude à la graphitisation sous l'effet d'un traitement à haute température est également une méthode pour estimer l'ordre dans ce type de matériau.

- **Notion de structure et de texture :**

La **structure** des solides concerne la manière dont s'agencent les atomes dans l'espace de façon ordonnée. Pour les matériaux carbonés paracrystallins ou turbostratiques, la structure peut être définie à une échelle locale. Il existe des domaines de matière de tailles variables où les atomes s'organisent avec une structure proche de celle du graphite. Dans ces zones d'espace, les atomes de carbone s'ordonnent suivant des couches de graphène, planes, plus ou moins étendues, empilées de façon parallèle et équidistante avec un certain ordre. La distance entre deux couches successives reste cependant supérieure à celle du graphite ($d_{002}=3,35 \text{ \AA}$). Suivant les auteurs et les techniques employées, ces zones de matière organisée

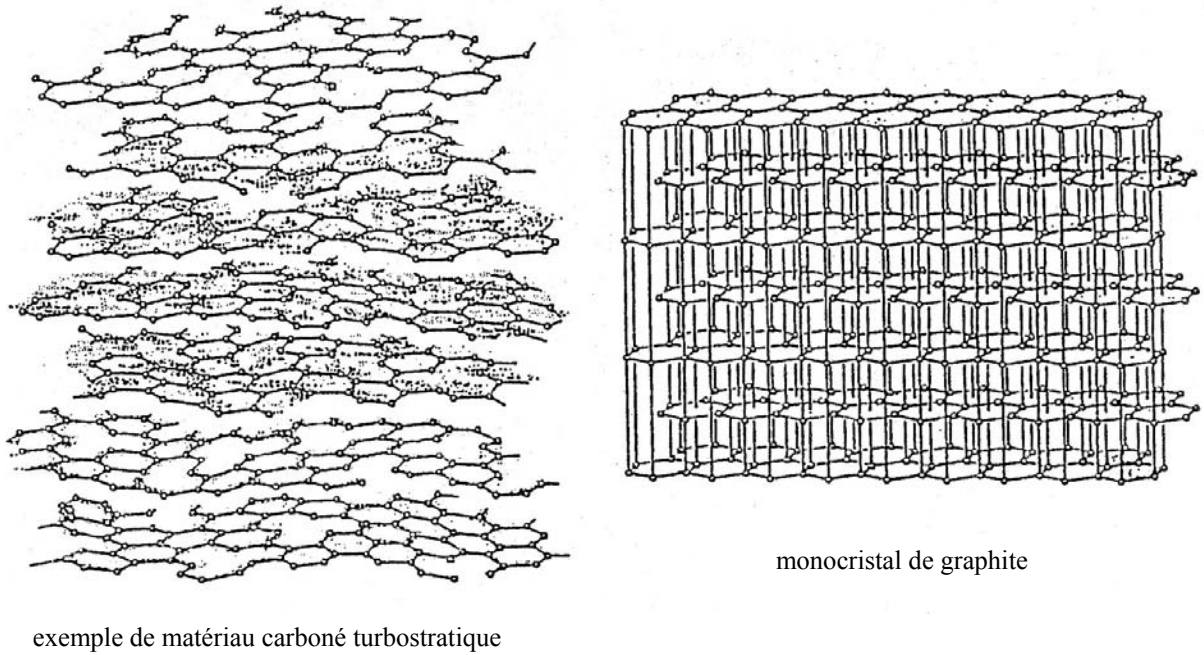


Figure 5 : Comparaison de la structure du graphite à celle d'un matériau carboné turbostratique [Bokros, 1969]

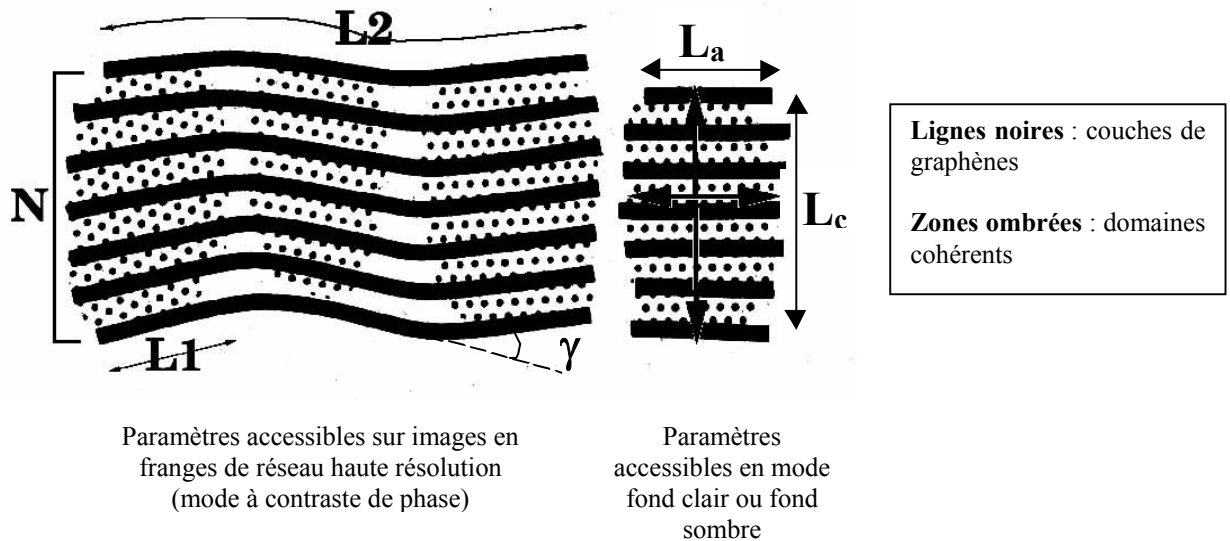


Figure 6 : Illustration des paramètres structuraux et texturaux accessibles par MET [Bourrat, 1993]

sont désignées par différents termes tels que les **crystallites**, les **domaines cohérents** ou encore les **unités structurales de base, USB [Oberlin, 1989]**.

La diffraction des rayons X permet de caractériser la structure du solide. Elle permet d'accéder aux dimensions moyennes des domaines cohérents. L_a , largeur de cohérence, représente le diamètre moyen des couches aromatiques planes. L_c , longueur de cohérence, désigne la hauteur moyenne d'empilement des plans de graphène de façon ordonnée. La distance moyenne entre les couches, d_{002} , est également accessible. La comparaison de cette distance avec celle du graphite est un moyen d'évaluer le degré d'organisation du matériau.

La microscopie électronique en transmission, MET, est une autre technique de caractérisation structurale. La technique en mode fond clair ou fond sombre permet de visualiser les domaines de matière ordonnée. Les longueurs cohérentes de diffusion L_a (parallèlement aux plans aromatiques) et L_c (perpendiculairement aux plans) peuvent être mesurées pour chaque domaine organisé. Ces valeurs sont à comparer aux valeurs moyennes, établies sur l'ensemble de l'échantillon, accessibles en diffraction des rayons X. La technique en mode de contraste de phase, qui fournit des images en franges de réseaux à haute résolution, conduit à la visualisation des couches graphitiques quelle que soit leur orientation. Chaque frange représente une couche de graphène ; une frange continue est limitée par la présence d'un défaut sur la couche aromatique correspondante (présence de carbones hybridés sp^3 , d'hétéroatomes, etc...). L_1 définit le diamètre d'une couche de graphène plane sans défauts ; cette portion parfaite est limitée par la courbure de la couche. Cette grandeur est à rapprocher de L_a . N correspond au nombre de couches aromatiques empilées de manière parallèle et équidistante dans chaque domaine organisé. Cette valeur est à corrélérer avec L_c . Le schéma en figure 6 illustre ces différents paramètres structuraux [Bourrat, 1993].

La **texture** s'intéresse à la distribution et à l'organisation des cristallites ou domaines cohérents précédemment définis dans l'espace. Cette notion concerne l'étude de l'ordre à longue distance.

Dans les matériaux carbonés turbostratiques, les couches aromatiques ne sont pas forcément planes. Les domaines cohérents peuvent être associés bords à bords avec des angles de courbure ou de rotation. Les images en franges de réseau à haute résolution en MET permettent d'accéder aux paramètres texturaux L_2 et γ [Bourrat, 1993]. L_2 , longueur d'une frange continue, représente le diamètre d'une couche graphitique pas forcément plane. γ désigne l'angle de courbure entre deux domaines cohérents adjacents. La figure 6 illustre la signification de ces deux paramètres.

La technique de Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée permet de mesurer l'**angle d'orientation OA**, qui constitue un autre paramètre textural [Bourrat et al., 2000]. Ce dernier permet d'estimer la désorientation des domaines cohérents par rapport au

plan d'anisotropie (constitué par la surface du substrat), sur une zone sélectionnée du matériau, à différentes échelles (de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique). Plus cet angle est élevé, plus le degré d'organisation du matériau est faible.

A. Oberlin classe l'ensemble des matériaux carbonés turbostratiques suivant deux groupes d'organisation texturale [Oberlin, 1989]. Elle considère que les unités structurales de base se distribuent dans les matériaux suivant une symétrie sphérique ou cylindrique de façon plus ou moins statistique. Les particules de noirs de carbone ou suies ainsi que les dépôts de pyrocarbone constituent des exemples de distribution sphérique des USB ; dans le cas des dépôts de pyrocarbone, le rayon de courbure est infini. Par contre, dans les fibres de carbone, les USB s'organisent avec une symétrie cylindrique.

Dans le cadre de la texture, l'**isotropie** et l'**anisotropie** d'un matériau peuvent être définies, suivant que les domaines cohérents sont respectivement fortement ou très peu désorientés les uns par rapport aux autres. Ces notions sont indissociables de l'échelle à laquelle est étudié le matériau et donc des techniques de caractérisation utilisées. En effet, un matériau isotrope à l'échelle macroscopique ne l'est pas forcément à plus petite échelle. La figure 7 présente quelques unes des techniques de caractérisation existantes (MET, microscopie électronique à balayage, microscopie optique, etc...) ainsi que les échelles d'études correspondantes [Delhaès, 1985].

La texture est à l'origine des propriétés macroscopiques du matériau carboné et du caractère plus ou moins anisotrope de ses propriétés. Par exemple, l'organisation des domaines cohérents les uns par rapport aux autres peut induire des porosités (qui peuvent être visualisées en MET) qui diminuent la densité du matériau par rapport à celle du graphite (2,26). Outre les techniques de mesures de densité, toutes les méthodes permettant de mesurer les propriétés physiques macroscopiques du matériau (propriétés mécaniques, conductivités thermique, électrique, etc...) constituent des moyens d'évaluation de son degré d'organisation, par comparaison au graphite.

- **Aptitude à la graphitisation**

Le terme de graphitisation désigne le procédé de transformation à l'état solide d'un matériau carboné turbostratique en un matériau ordonné avec une structure proche de celle du graphite. Les réarrangements structuraux et texturaux mis en jeu nécessitent un apport d'énergie, en général fourni par un traitement à très haute température ($1200^{\circ}\text{C} \leq THT \leq 3000^{\circ}\text{C}$). Outre la température, le temps nécessaire à l'arrangement progressif des atomes, constitue un facteur important du degré de graphitisation du matériau.

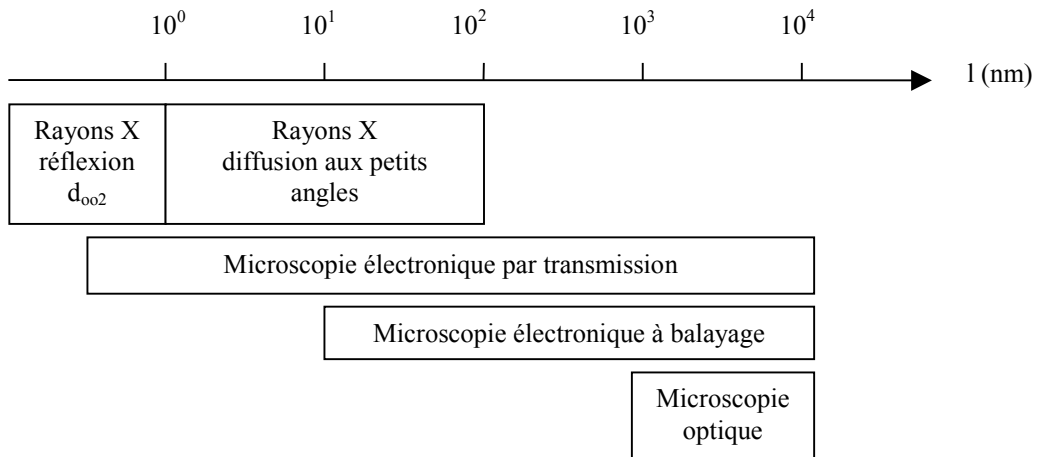


Figure 7 : Echelle d'étude de différentes méthodes de caractérisation structurale et texturale [Delhaès, 1985]

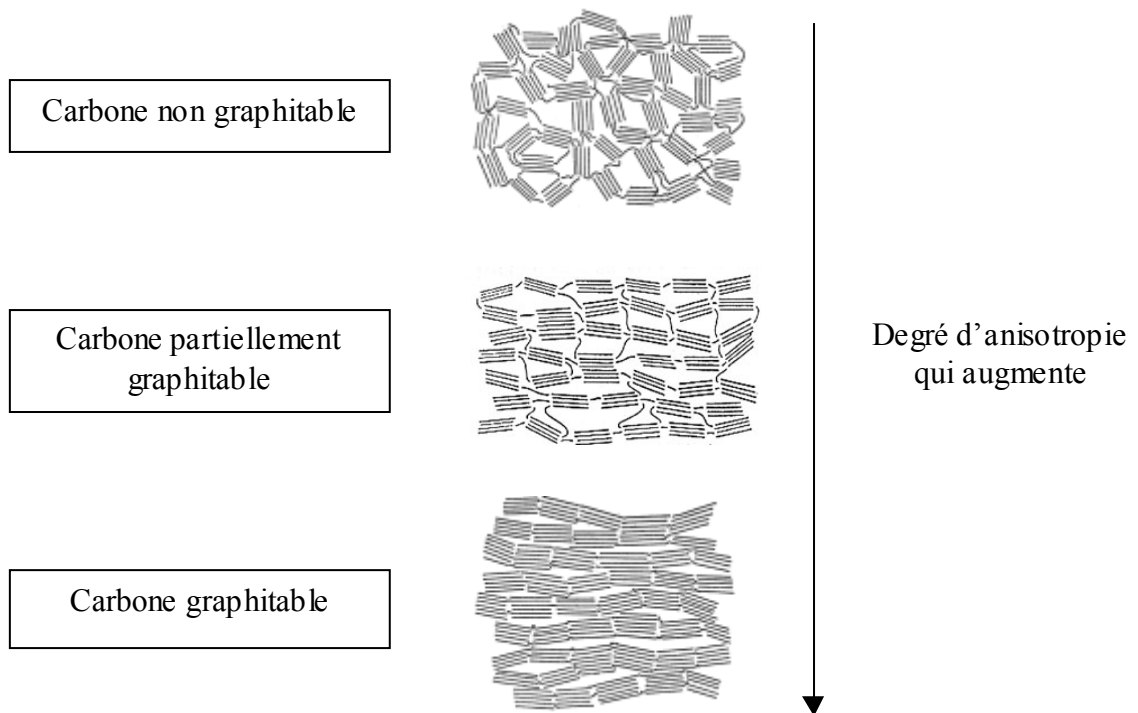


Figure 8 : Représentation schématique de la texture de carbones turbostratiques classés suivant leur aptitude à la graphitisation [Franklin, 1951]

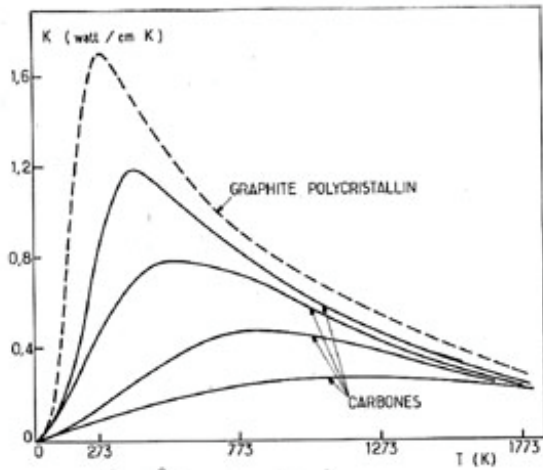


Figure 9 :

Variation thermique de la conductivité thermique moyenne d'un graphite polycristallin et de plusieurs carbones à différentes étapes de graphitisation [Delhaès, 1985]

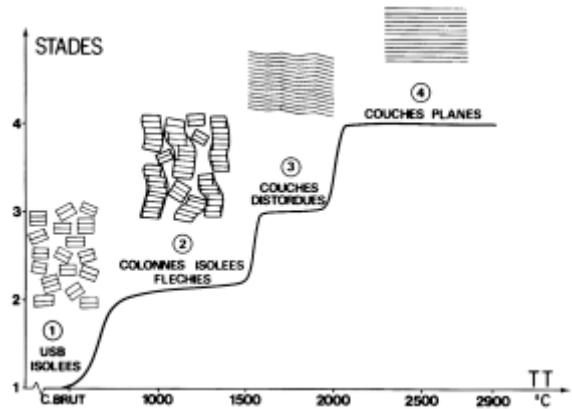


Figure 10

Les différentes étapes du procédé de graphitisation : exemple de variations de paramètres structuraux ou texturaux en fonction de la température de traitement [Oberlin, 1989]

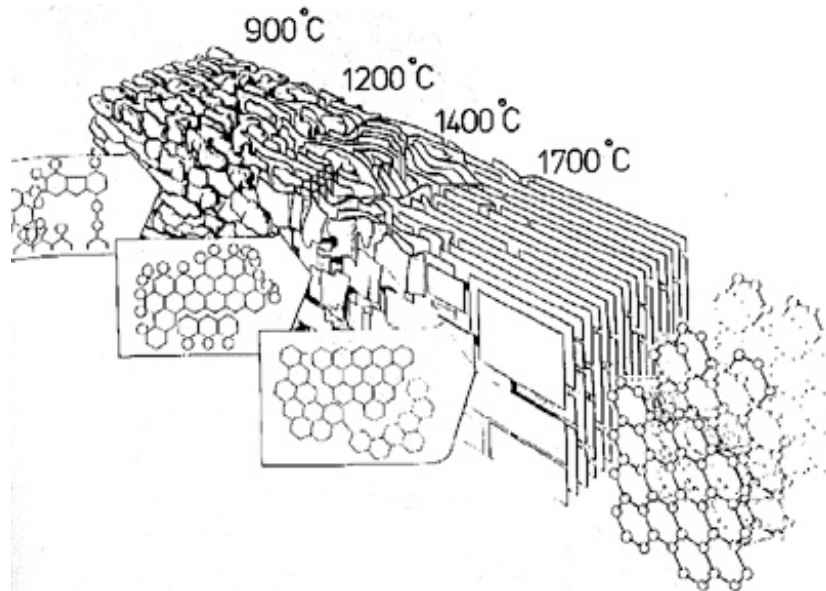


Figure 11 : Schéma des changements opérés dans la structure d'un carbone turbostratique graphitisable en fonction de la température du traitement thermique [Griffiths et Marsh, 1981]

L'aptitude d'un matériau carboné turbostratique à la graphitisation constitue un moyen d'évaluer le degré d'anisotropie du solide. Plus les domaines cohérents sont désorientés les uns par rapport aux autres, moins le solide présentera un caractère graphitisable. Trois catégories de carbone turbostratique peuvent être distinguées : les carbones graphitisables, les carbones partiellement graphitisables et les carbones non-graphitisables. Pour ces derniers, le degré de désorganisation est tel, qu'un traitement thermique, quelle que soit sa température, ne permet pas d'obtenir la structure hexagonale du graphite. La figure 8 présente schématiquement la texture de ces trois catégories de matériau [Franklin, 1951]. On notera qu'un carbone, considéré comme non graphitisable par activation thermique, peut le devenir en partie par l'ajout d'une contrainte externe exercée sur le matériau (pression, contrainte mécanique...). Suivant les applications envisagées pour les matériaux carbonés et les propriétés recherchées dans ce but, l'aptitude à la graphitisation constitue une des préoccupations majeures dans l'industrie du carbone et notamment dans celle des composites C/C.

La graphitisation s'effectue de manière progressive, en différentes étapes. L'évolution des paramètres structuraux et texturaux précédemment définis (L_a , L_c , L_1 , L_2 , d_{002} ...) ou des propriétés physiques du matériau (figure 9) permet de suivre le degré de graphitisation du solide en fonction de la température de traitement par exemple. Au cours de leur évolution, les différents paramètres passent par des changements de valeurs brutaux et des paliers ; ceci permet de définir différents stades dans le processus de graphitisation (figure 10) [Oberlin, 1989]. Le procédé consiste en une élimination des hétéroatomes, une augmentation de la taille des domaines cohérents et une diminution progressive du paramètre d_{002} , illustrées en figure 11 [Griffiths et Marsh, 1981]. En général, les différents paramètres et propriétés ne subissent plus d'évolution au-dessus d'environ 2800°C ; les valeurs obtenues à cette température mettent en évidence le degré de graphitisation maximum du matériau et leur comparaison avec les valeurs correspondantes du graphite permet de définir l'aptitude à la graphitisation [Oberlin, 2002].

I - I. 1. 3. 2/ Quelques exemples de matériaux carbonés turbostratiques

Les matériaux carbonés turbostratiques sont essentiellement des produits artificiels. Ils sont très nombreux et leurs appellations diffèrent suivant les précurseurs organiques dont ils sont issus et les procédés de fabrication utilisés (principalement, des traitements thermiques). A titre d'exemple, les cokes (obtenus à partir de brais), les carbones vitreux (synthétisés à partir de résines thermodurcissables), les pyrocarbones, les fibres de carbone ainsi que les noirs de carbone font partie de la très large gamme des matériaux carbonés turbostratiques artificiels. Ces trois derniers matériaux cités s'inscrivent dans le cadre de notre étude.

- **Les fibres de carbone**

Il existe une très grande variété de fibres de carbone. Elles peuvent être classées en trois catégories suivant le précurseur organique utilisé pour leur élaboration. Trois catégories de fibres sont distinguées :

- celles synthétisées à partir de fibres de PAN (polymère polyacrylonitrile)
- celles fabriquées à partir de fibres organiques de rayonne (cellulose régénérée)
- celles filées à partir de précurseurs liquides tels que les brais de pétrole ou de houille (mélanges d'hydrocarbures aromatiques polycycliques).

Les procédés d'élaboration sont spécifiques à la nature du précurseur. Des étapes communes peuvent néanmoins être dégagées. Par ordre croissant de température de traitement, les fibres subissent une stabilisation sous atmosphère oxydante à basse température, suivie d'une étape de carbonisation et enfin, dans certains cas, une étape de graphitisation à haute température. Dans le cas des fibres fabriquées à partir de brais, une étape préalable de filage du précurseur liquide par rotation à grande vitesse est nécessaire. Pour obtenir des fibres les plus résistantes possibles, il convient d'aligner le mieux possible les plans graphitiques parallèlement à l'axe de la fibre durant la fabrication. L'application d'une force de tension est en général réalisée dans ce but à différentes étapes de la synthèse, suivant le précurseur.

Les fibres de carbone présentent une texture de symétrie cylindrique [Oberlin, 1989]. Les domaines cohérents s'organisent de façon plus ou moins statistique suivant le procédé d'élaboration des fibres. La figure 12 présente une vue schématique en coupe de la structure d'une fibre de carbone élaborée à partir du PAN.

L'application principale des fibres de carbone est leur utilisation comme renfort dans les matériaux composites, notamment dans les composites C/C, qui s'inscrivent dans le cadre de cette étude. Il existe une très large gamme de renforts fibreux, dans lesquels les fibres sont agencées de manière plus ou moins complexe. On distingue les renforts constitués de fibres courtes (assemblées sous forme de feutres ou de mats) et ceux formés de fibres longues. Ces dernières s'agencent suivant des textures unidirectionnelles, bidimensionnelles (sous forme de tissus, de tricots ou de tresses), tridimensionnelles (tissées, tressées ou aiguilletées) ou encore multidirectionnelles [Cavalier, 1998]. Le choix d'une texture fibreuse dépend de nombreux paramètres tels que la taille et la forme du produit final, les propriétés physico-chimiques recherchées, ainsi que le procédé de fabrication envisagé.

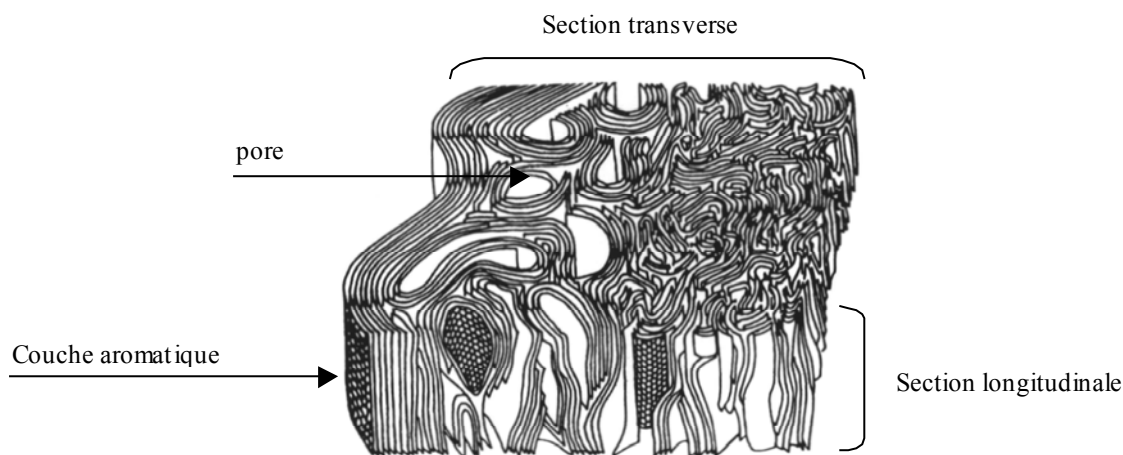


Figure 12 : Représentation schématique de la texture d'une fibre ex-PAN vue en coupe [Guigon et al. , 1984]

Caractéristiques	Dénominations de microtexture de pyrocarbone		
	Isotrope (ISO)	Laminaire lisse (LL)	Laminaire rugueux (LR)
Microscopie optique en lumière polarisée :	Pouvoir réflecteur quasi nul.	Pouvoir réflecteur moyen.	Pouvoir réflecteur élevé
- évaluation du pouvoir réflecteur et aspect des croix de Malte [Lieberman et Pierson, 1974, 1975]	Croix à peine visibles, très peu contrastées	Croix peu contrastées, bien définies, régulières (origine de l'appellation « lisse »)	Croix très contrastées, aux contours irréguliers (origine de l'appellation « rugueux »)
- angles d'extinction, A_e :			
[Delhaès, 2002]	$A_e < 4^\circ$	12° à 18°	$A_e > 18^\circ$
[Féron, 1998, 1999 A]	?	10° à 13° (ajout d'une transition entre les PyC LL et LR : A_e compris entre 14° et 18°)	19° - 24°
Densité [Delhaès, 2002]	1,5 à 1,8	1,7 à 1,9	2,0 à 2,1
d_{002} après traitement thermique	$\sim 3,44$	$< 3,44$	3,37
HTT= 2800°C (Å) [Delhaès, 2002]			
Aptitude à la graphitisation	Non graphitisable	Partiellement graphitisable	graphitisable

Tableau 1 : Bilan de quelques unes des caractéristiques structurales, texturales et physiques généralement associées aux PyC isotrope, laminaire lisse et laminaire rugueux (inspiré de Delhaès, 2002).

- **Les pyrocarbones**

Ce matériau constitue le centre du présent travail, qui repose sur la compréhension des mécanismes physico-chimique mis en jeu lors de sa formation.

Le pyrocarbone (PyC) ou carbone pyrolytique est un dépôt solide de carbone turbostratique orienté sur une surface. Un hydrocarbure gazeux ou un mélange d'hydrocarbures sert de précurseur. Le méthane, le propane, l'éthane, l'éthylène, le propylène, l'acétylène, le benzène ou encore le toluène constituent autant d'exemples de précurseurs de nature variée employés pour former du PyC. Sous l'effet de la température ($800^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1200^{\circ}\text{C}$), le précurseur gazeux se décompose au cours de réactions chimiques en phase homogène. Certaines espèces issues de ces réactions, pas encore identifiées, vont servir à former le dépôt solide de PyC sur substrat chaud, au cours de réactions chimiques en phase hétérogène. Cette dernière étape demeure très mal connue.

Les techniques de CVD / CVI du pyrocarbone sont très diversifiées : les différents procédés sont en effet spécifiques d'une application donnée du produit formé. Historiquement, l'industrie électrique a été l'un des premiers domaines d'application du pyrocarbone dans les années 50 : des films de PyC, déposés sur des baguettes de céramique ou sur des sphères de silice, dans des réacteurs à lit tournant, entraînent dans la fabrication respective de résistances électriques et de microphones [Grisdale et al., 1951, 1953]. L'industrie nucléaire a également utilisé le PyC pour recouvrir des particules de combustibles. Le dépôt s'effectuait alors dans des réacteurs à lit fluidisé [Bokros, 1969]. Un des domaines d'application important du pyrocarbone, depuis les années 70, est l'industrie des matériaux composites C/C. Le PyC constitue la matrice de ces matériaux, formée par infiltration de préformes fibreuses de carbone, au moyen de différentes techniques de CVI (cf. partie I - I. 2. 3).

De nombreux PyC de nature variée ont pu être observés et caractérisés à différentes échelles. Définir la structure et la texture d'un pyrocarbone constitue donc un problème complexe. En effet, de multiples termes sont couramment employés pour décrire ce matériau ; ils diffèrent suivant les auteurs, les domaines d'applications, la diversité des techniques et des conditions d'élaboration. La deuxième partie de ce chapitre ainsi que le chapitre IV étudieront plus en détail ce point délicat.

Néanmoins, **dans le cadre des matériaux composites C/C**, des microtextures typiques sont classiquement observées : par degré d'anisotropie croissant, le **PyC isotrope (ISO)**, le **PyC laminaire lisse (LL)** et le **PyC laminaire rugueux (LR)** sont généralement distingués. Cette classification courante, encore très largement utilisée, a été définie dans les années 70 par Lieberman et Pierson, suite à des observations de dépôt de PyC dans des

préformes fibreuses, au moyen de la technique de microscopie optique en lumière polarisée [Lieberman et Pierson, 1974, 1975]. Lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés, le PyC déposé sur une fibre observée en coupe transverse, se présente sous la forme d'une croix de Malte, ce qui s'explique par le caractère biréfringent du matériau. C'est l'observation qualitative de ces croix qui permet à Lieberman et Pierson de définir la classification précédemment citée (tableau 1). Depuis, des techniques se sont développées pour quantifier l'anisotropie du pouvoir réflecteur du PyC. La méthode de la mesure de l'angle d'extinction, A_e , sur les croix de Malte en microscopie optique en lumière polarisée (détaillée au chapitre IV), est aujourd'hui la plus couramment répandue [Bourrat et al., 2000]. Plus la valeur de cet angle est élevée, plus l'anisotropie du pouvoir réflecteur est importante, ce qui traduit une anisotropie du matériau d'autant plus forte à l'échelle d'observation considérée (zone de matière étudiée d'une dizaine de micromètres). Des gammes d'angle d'extinction ont été ainsi associées arbitrairement aux PyC ISO, LL et LR. La définition de ces gammes dépend des auteurs ; le tableau 1 présente néanmoins les valeurs d'angles, caractéristiques des trois catégories de PyC, les plus couramment adoptées dans la littérature [Delhaès, 2002 ; Féron, 1998, 1999 (A)]. Au cours du temps, différentes caractéristiques structurales, texturales et physiques ont été finalement associées à ces trois dénominations de PyC, au moyen de différentes techniques de caractérisation. Le tableau 1 rassemble quelque uns de ces critères de classification des PyC.

Dans le cadre des composites C/C, la nature de la matrice de PyC déposée constitue un des critères de qualité du matériau. **La formation d'un PyC de type LR est en général recherchée** : le haut degré d'organisation de ce PyC, sa densité élevée et son caractère graphitisable, par exemple, confèrent au matériau composite final une très bonne conductivité thermique, ainsi qu'une résistance excellente aux chocs thermiques et mécaniques.

- **Les noirs de carbone ou suies**

Il s'agit de particules solides sphériques, dont le diamètre est compris entre environ 1 et 500nm [Delhaès, 1985]. D'un point de vue structural, les domaines cohérents s'organisent avec une symétrie sphérique ; la figure 13 montre une représentation schématique d'une particule de suie vue en coupe [Oberlin, 1989].

Ces particules sont formées lors de la pyrolyse d'hydrocarbures gazeux, sous atmosphère oxydante (en combustion, dans les flammes par exemple) ou sous atmosphère inerte (dans les réacteurs de CVD du pyrocarbone, par exemple). Dans ces deux cas, les mécanismes de formation des suies sont a priori identiques. Dans le domaine de la combustion, la taille des particules est simplement limitée par l'oxydation qui constitue un processus compétitif à la croissance des suies.

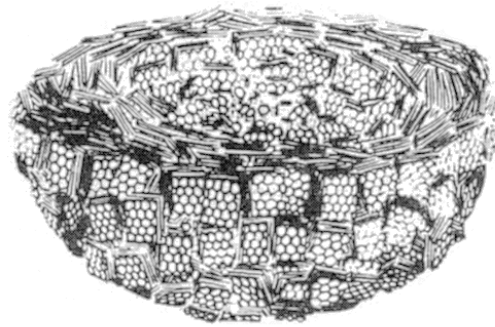


Figure 13 : Représentation schématique de la structure et de la texture d'une **particule de suie** vue en coupe [Oberlin, 1989]

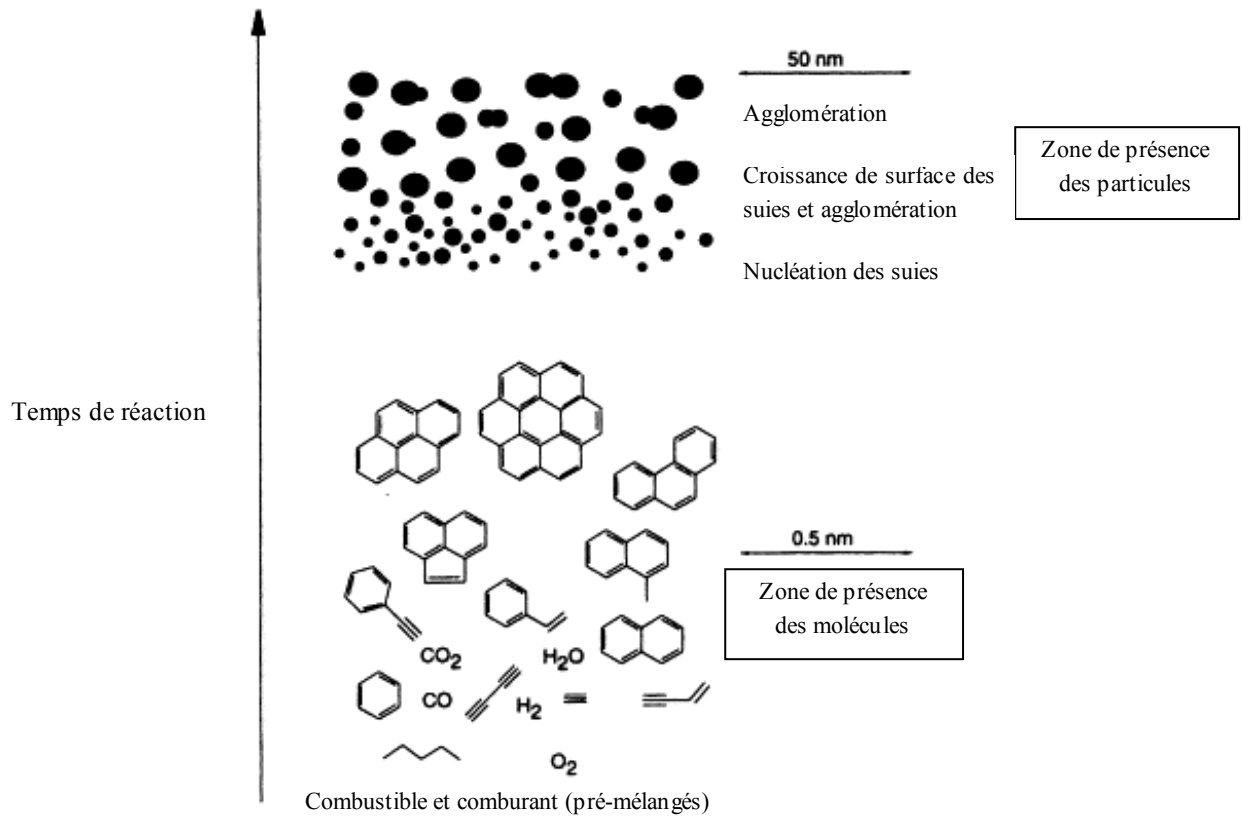


Figure 14 : Schéma évoquant les **différentes étapes de formation des suies**, en combustion, dans des mélanges homogènes (flammes « pré-mélangées »), inspiré de [Bockhorn, 1994]

Dans le cadre d'une revue sur les mécanismes de formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des suies, dans le domaine de la combustion, Richter et Howard précisent les grandes étapes de formation de ces particules [Richter et Howard, 2000] (illustrées en figure 14):

- la **nucléation homogène** à partir de HAP gazeux de masses très élevées (500 à 1000g.mol⁻¹) pour former les premières particules solides de tailles réduites observables (diamètre de l'ordre de 1,5nm et masse approximative de 2000g.mol⁻¹)

- la **croissance des suies**, qui conduit à des particules de diamètre croissant, au cours de réactions hétérogènes à partir d'espèces présentes en phase gazeuse (acétylène ou HAP) par des processus radicalaires.

La taille des particules augmente également par agglomération des particules entre elles à la suite de collisions réactives.

Enfin, la carbonisation transforme les particules amorphes en carbone plus ou moins graphitique par élimination des groupements fonctionnels et de l'hydrogène, par des étapes de cyclisation, qui aboutissent à la croissance et à l'alignement de plans graphitiques.

La littérature concernant les mécanismes de formation des suies (en atmosphère oxydante ou inerte) peut constituer un éclairage particulièrement intéressant pour la compréhension des mécanismes de formation du PyC (cf. partie I - II). En effet, la croissance des particules de suies constitue un exemple de processus hétérogène conduisant à la formation d'un matériau carboné solide turbostratique ; les étapes hétérogènes conduisant à la formation du dépôt de PyC restent pour leur part très mal connues.

De plus, les expériences menées dans les réacteurs de pyrolyse d'hydrocarbures, sous atmosphère inerte, laissent supposer que les **processus de formation des particules de noirs de carbone et des dépôts de PyC sont intimement liés**. En effet, suivant les conditions de pyrolyse, la formation de particules de suies peut être observée en phase gazeuse, en même temps que la formation d'un dépôt de PyC sur les surfaces disponibles. La plupart des auteurs présentent ces deux phénomènes comme deux processus compétitifs, plus ou moins favorisés suivant les conditions de pyrolyse et dont les mécanismes sont relativement similaires [Tesner, 1959 ; Bokros, 1969]. Selon Tesner, la différence existant entre la nucléation des particules de suie et celle du dépôt de PyC réside seulement dans le fait que la première s'effectue en phase homogène à partir de larges espèces aromatiques suffisamment lourdes, tandis que la seconde s'effectue en phase hétérogène par condensation directe de larges molécules aromatiques sur les surfaces disponibles pour le dépôt. D'un point de vue énergétique, la condensation des espèces sur une surface est favorisée par rapport à la condensation en phase homogène. Pour ce qui est de la croissance des particules et du dépôt, il n'est pas exclu que des mécanismes comparables soient également mis en jeu. En outre, on notera que la présence de particules de suies en phase gazeuse peut influencer la texture du PyC formé : l'incorporation des particules de noir de

carbone au dépôt de PyC est proposée pour expliquer la formation d'un PyC peu organisé à l'échelle nanométrique, dans certaines conditions.

I - I. 2/ Les composites carbone/carbone

I - I. 2. 1/ Introduction

Un **matériau composite** est un solide polyphasé. Deux ou plusieurs constituants sont associés à l'échelle microscopique, dans le but de conférer au matériau final, à l'échelle macroscopique, un ensemble original de propriétés, que chacun des constituants pris séparément ne possède pas [Naslain, 1985]. A titre d'exemple, il est possible de former ainsi des matériaux à la fois rigides, résistants et légers ; cette association originale de caractéristiques n'est réalisée par aucun autre type de matériau.

Le renfort, la matrice et parfois l'interphase entre le renfort et la matrice, constituent les différents éléments d'un matériau composite. Vu la diversité de nature de ces différents constituants, les composites regroupent une multitude de matériaux, qui peuvent être classés selon des critères variés.

La nature du renfort peut constituer un critère de classification des composites : les matériaux composites à renfort particulaire et fibreux sont distingués. Pour les matériaux composites fibreux à hautes performances, sur lesquels se porte notre intérêt, les fibres, caractérisées par un module d'Young et une résistance à rupture très élevés, supportent les efforts mécaniques, auxquels le matériau est soumis. Néanmoins, leur fragilité et leur faible diamètre (8 à 200 μ m) les empêchent d'être utilisées seules. La matrice généralement légère, qui enveloppe les fibres, est chargée (i) de les maintenir en position (alignées et régulièrement espacées), (ii) de les protéger vis à vis du milieu environnant (corrosion chimique et abrasion mécanique) et (iii) de transmettre les efforts vers les fibres. Les fibres de verres borosilicatés ou de silice, les fibres de carbone, de nitrure de bore, ou de carbure de silicium constituent des exemples de fibres de nature diverse utilisées comme renfort de matériaux composites.

La nature de la matrice, qui conditionne en grande partie le procédé d'élaboration du matériau ainsi que son utilisation finale, constitue un autre critère de classification plus courant des composites. Les composites à matrice organique (polymères), à matrice métallique, à matrice vitreuse et à matrice céramique sont généralement distingués.

Les **composites C/C**, qui constituent le cadre de la présente étude, sont généralement associés à la gamme des **composites à matrice céramique (CMC)**.

Les CMC offrent l'avantage de combiner les performances mécaniques des matériaux composites fibreux (rigidité, dureté...) et les propriétés des matériaux céramiques, principalement leur caractère réfractaire. Ils présentent ainsi une excellente résistance

simultanée aux chocs thermiques et mécaniques, ce qui permet leur emploi en tant que matériaux structuraux pour des applications à haute température (entre 400 et 3000°C). Ils sont parfois désignés sous le terme de **composites thermosturcturaux** [Naslain, 1985 ; Cavalier, 1998]. Ils offrent également l'avantage de posséder une faible masse volumique.

Parmi les CMC, les composites C/C présentent de nombreux avantages. Ils constituent notamment les matériaux haute température les plus rigides, résistants et légers (densité : 2,2). Les composites C/C conservent effectivement, même à haute température (environ 2000°C), des propriétés mécaniques supérieures à tout autre matériau. Ils présentent également une bonne stabilité dimensionnelle (faible coefficient de dilatation), une excellente stabilité chimique en milieu neutre ou réducteur, ainsi qu'un bon comportement vis à vis de l'ablation et de la friction à haute température. Enfin, ils sont aussi biocompatibles. Cependant, le carbone présente l'inconvénient majeur d'être très sensible à l'oxydation même à température relativement faible ; cette propriété interdit l'utilisation des composites C/C de façon prolongée en atmosphère oxydante au-dessus de 400°C environ. Suivant les applications envisagées pour le matériau, ce point faible entraîne parfois le remplacement d'une partie ou de toute la matrice par une céramique présentant une bonne tenue à l'oxydation, telle que le carbure de silicium par exemple.

L'ensemble de toutes ces propriétés gouverne l'emploi des composites C/C dans des domaines divers d'application. Historiquement, ces matériaux ont connu leur essor dans les années 70, initialement pour des applications dans les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatial militaire. Depuis leur utilisation s'est élargie dans le domaine des transports civils et de l'industrie. De nouvelles applications commencent également à se développer actuellement dans le domaine biomédical.

Les composites C/C sont constitués d'un renfort fibreux en carbone et d'une matrice carbonée. La nature des fibres, ainsi que leur organisation au sein du matériau sont diverses (partie I - I. 1. 3. 2). La matrice de carbone est introduite entre les fibres par voie gazeuse ou liquide, au moyen de différentes techniques, qui comportent de nombreux paramètres ajustables (partie I - I. 2. 3). Finalement, les composites C/C englobent donc une très large gamme de matériaux qui sont développés sur mesure, en fonction de leurs applications, par un choix judicieux du renfort fibreux, de la nature de la matrice, ainsi que de la technique et des conditions d'élaboration [Cavalier, 1998]. L'élaboration de ces matériaux entraîne des durées et des coûts de fabrication élevés qu'il convient de diminuer. Dans ce but, la compréhension des mécanismes de formation de la matrice constitue donc un enjeu majeur.

I - I. 2. 2/ Propriétés et applications

Au vu de la très grande diversité de composites C/C existant et de leurs propriétés avantageuses, leurs applications sont très variées. Une présentation non exhaustive des domaines d'utilisation de ces matériaux est proposée en fonction de leurs principales

caractéristiques précédemment évoquées [Broquère et al. , 1985 ; Cavalier, 1998 ; Delhaès, 2002].

Les composites C/C présentent principalement de **hautes performances thermomécaniques**. Leur résistance simultanée aux chocs thermiques et mécaniques, la conservation de leurs performances mécaniques (rigidité, dureté...) même à haute température, font des composites C/C des matériaux structuraux privilégiés pour certaines pièces des engins employés dans le domaine de l'**aérospatial**, qui sont soumises à des températures d'utilisation très élevées. Dans ce domaine d'application, la légèreté de ces matériaux constitue également un atout majeur. A titre d'exemple, les composites C/C sont les matériaux constitutifs des boucliers thermiques (corps de rentrée dans l'atmosphère, navette spatiale) ; ils sont aussi utilisés dans les cols et les divergents de tuyère. Pour ces dernières applications, leur **très bonne résistance à l'ablation** est sollicitée. Les composites C/C sont effectivement capables de dissiper des quantités d'énergie calorifique incidente importantes avant d'être consommés (chaleur d'ablation élevée pouvant atteindre jusqu'à 20000kcal.kg⁻¹).

Les qualités thermomécaniques de ces matériaux sont également à l'origine de leur emploi dans le **monde industriel** pour des applications très variées. Les outillages pour les fours de traitement thermique, les moules pour les presses de frittage et pour le formage superplastique des matériaux, les éléments de fixation (vis, boulons, etc...), les pièces pour l'industrie verrière, les matériaux de première paroi pour les réacteurs de fusion nucléaire en constituent quelques exemples.

Outre leurs hautes performances thermomécaniques, les **propriétés tribologiques** des composites C/C sont particulièrement intéressantes. Leur **comportement performant en friction à haute température** induit l'utilisation de ces matériaux comme constituants de pièces en mouvement qui subissent du frottement. Leur capacité à absorber et à évacuer de très grande quantité de chaleur, leur résistance importante à l'usure, ainsi que leur légèreté et leur stabilité dimensionnelle font des composites C/C des matériaux particulièrement adaptés aux applications de **freinage**, par rapport à l'acier. Les freins d'avions militaires et civils constituent l'application principale de ces matériaux. Ces derniers se sont aussi imposés pour la fabrication des freins de voitures de formule 1. L'emploi de freins en composite C/C est en outre envisagé pour les trains à grande vitesse, mais cette utilisation reste au stade du développement. Les embrayages de voitures de formule 1 constituent un autre exemple d'application des remarquables caractéristiques de friction des composites C/C.

Enfin, le carbone est l'élément qui possède la meilleure compatibilité avec le sang, les tissus et les os. Le **caractère biocompatible** des composites C/C, ainsi que des caractéristiques mécaniques adaptées laissent envisager leur utilisation dans le **domaine médical** pour la fabrication de prothèses osseuses (pour les hanches, les chevilles ou les

genoux) et d'implants. Cependant, ces applications sont encore peu développées ; l'emploi d'autres céramiques et alliages, notamment moins coûteux, est toujours préféré à l'utilisation des composites C/C.

Malgré la très large gamme d'application des composites C/C, leur emploi reste encore limité, principalement à cause de coûts et de durées de fabrication trop élevés, qui freinent souvent l'utilisation de ces matériaux à plus large échelle.

I - I. 2. 3/ Méthodes d'élaboration

L'élaboration d'un composite C/C consiste à venir insérer une matrice carbonée entre les fibres qui constituent le renfort du matériau. L'organisation texturale des fibres dans le renfort crée des porosités ouvertes de géométrie variable, qui sont comblées par apport de matrice lors de la densification du matériau. La matrice carbonée est apportée au sein des pores à partir de fluides précurseurs organiques, qui peuvent être soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux. Le choix de la technique de densification dépend principalement de l'application envisagée et donc des propriétés recherchées pour le matériau, ainsi que du type de texture fibreuse utilisée (pores plus ou moins accessibles).

La figure 15 schématise les différents procédés d'élaboration des composites C/C, qui peuvent être associés entre eux suivant de multiples combinaisons [Cavalier, 1998].

Pour l'élaboration des composites C/C par **voie liquide**, deux catégories de précurseurs sont employées : les résines (phénolique, furanique, etc...) et les brais (de pétrole ou de houille). Cette technique de fabrication consiste en l'imprégnation du renfort fibreux par le précurseur organique liquide, qui est ensuite transformé en carbone solide par traitement en température (polymérisation dans le cas des résines et carbonisation).

Dans le cas de l'élaboration par **voie gazeuse** qui constitue le cadre de cette étude, le pyrocarbone constitue la matrice solide. Cette dernière est déposée au sein des pores à partir d'un hydrocarbure ou d'un mélange d'hydrocarbures gazeux porté à haute température (en général, entre environ 800 et 1200°C), selon le principe de CVD, qui repose sur des mécanismes physico-chimiques multiples et complexes, qui seront détaillés par la suite.

Quelle que soit la technique d'élaboration employée (voie liquide ou gazeuse), plusieurs cycles de fabrication s'avèrent nécessaires pour obtenir une densification convenable du renfort (cf. partie I - I. 2. 3. 1/). Une étape finale de graphitisation par traitement à très haute température (THT) est en général réalisée sur le matériau pour améliorer l'organisation du carbone turbostratique formé au sein des porosités.

I - I. 2. 3. 1/ Critères de qualité d'un composite C/C

Dans le cadre de l'élaboration des composites C/C, des critères de qualité du matériau peuvent être définis. Bien que ceux-ci dépendent principalement de l'application envisagée pour le produit, des grandes lignes peuvent être dégagées.

La densification du renfort fibreux doit conduire à un matériau possédant une **porosité résiduelle la plus faible possible**. Une **densification homogène** est également recherchée : il convient de contrôler la **morphologie** ainsi que les **épaisseurs** de matrice carbonée insérée au sein des porosités. Un **rendement optimal** de formation de matrice par rapport à la quantité de précurseur utilisée constitue un autre critère à prendre en considération. Enfin, l'élaboration du matériau doit aussi être la **plus rapide** et la **moins coûteuse** possible.

Par rapport à l'élaboration par voie liquide, la fabrication des composites C/C par voie gazeuse offre plusieurs avantages. La méthode industrielle de CVI la plus répandue est la **technique isotherme-isobare** (I-CVI). Cette technique permet notamment un contrôle fin de la morphologie de la matrice déposée par variations des conditions opératoires, ce qui entraîne pour le matériau composite final des propriétés thermomécaniques souvent plus intéressantes que celles obtenues par voie liquide. Un dépôt de pyrocarbone de type laminaire rugueux (LR) est en général recherché dans l'ensemble de la préforme fibreuse, pour son degré d'anisotropie et sa densité élevés, ainsi que pour son caractère graphitisable. En outre, l'élaboration par voie gazeuse présente une grande flexibilité par rapport à la géométrie des pièces à fabriquer, ainsi qu'une maintenance aisée des équipements.

La fabrication des composites C/C par CVI demeure cependant très lente, entraîne des consommations énergétiques importantes à cause de rendements faibles, ce qui induit des coûts élevés. Néanmoins, les perspectives d'amélioration des procédés d'élaboration par voie gazeuse apparaissent prometteuses par rapport à celles associées à la voie liquide. En effet, de nouvelles techniques de CVI se développent pour palier les inconvénients de la technique de densification par I-CVI (cf. I - I. 2. 3. 3).

Malgré les avantages offerts par l'élaboration par voie gazeuse par I-CVI, satisfaire les différents critères de qualité précédemment énoncés s'avère constituer un problème délicat. Certains de ces critères sont antagonistes ; il est difficile de répondre aux différentes contraintes simultanément même par un jeu approprié des paramètres opératoires. Il est notamment **difficile de réaliser un dépôt à la fois rapide et homogène au sein d'une porosité**. Une meilleure connaissance des mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de la CVD/CVI du pyrocarbone devrait aboutir au meilleur compromis.

I - I. 2. 3. 2/ Principes de la CVD/CVI du pyrocarbone

On notera que les mécanismes physico-chimiques exposés dans cette partie décrivent principalement les procédés de CVD/CVI par la technique isotherme-isobare, qui est la plus utilisée dans l'industrie et qui s'inscrit dans le cadre de la présente étude. Les nouvelles techniques en cours de développement impliquent certaines particularités vis à vis des phénomènes de transport et des réactions chimiques mises en jeu.

- **Généralités sur la CVD du pyrocarbone**

Le procédé de CVD consiste à faire nucléer et croître un dépôt solide au contact d'un substrat massif chaud à partir d'une ou plusieurs espèces apportées sous forme gazeuse. Ce processus global est régi par des considérations d'ordre à la fois thermodynamique et cinétique. Il met en jeu des **processus physico-chimiques** complexes et multiples qui regroupent des **phénomènes de transport** (de matière et d'énergie) ainsi que des **réactions chimiques**.

Les différentes étapes conduisant à la formation d'un dépôt solide par CVD sont classiquement décrites par le modèle présenté à la figure 16 [Pierson 1992 ; Spear, 1982]. Ce modèle regroupe des phénomènes de transport de matière et des réactions chimiques, qui constituent deux processus compétitifs.

Ce modèle très simple constitué de quelques étapes séquentielles ne permet pas de décrire complètement les mécanismes physico-chimiques nettement plus complexes mis en jeu lors de la formation d'un dépôt de pyrocarbone.

En effet, seule la **réaction chimique hétérogène** est prise en compte par ce modèle. Or, dans le cadre de la CVD du pyrocarbone, il faut également prendre en compte l'existence de **réactions chimiques homogènes en phase gazeuse** dans la zone chaude. De nombreuses études, analytiques et théoriques, menées sur la composition de la phase gazeuse (cf. partie I - II) ont montré que le précurseur initial (en général, hydrocarbure ou mélange d'hydrocarbures aliphatiques saturés ou insaturés) se décompose et réagit pour former une multitude d'espèces intermédiaires au cours de réactions radicalaires de déshydrogénation, de polymérisation, de cyclisation... Ces espèces intermédiaires sont des hydrocarbures de type aliphatique et de type polycyclique (HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). L'évolution de la composition de la phase gazeuse, du gaz précurseur vers des espèces aromatiques de plus en plus lourdes, en quantité croissante, est désigné sous le terme de **maturation de la phase gazeuse**. Le degré d'avancement de cette maturation est fonction des paramètres opératoires : pression, température, temps de séjour du gaz dans la zone chaude,

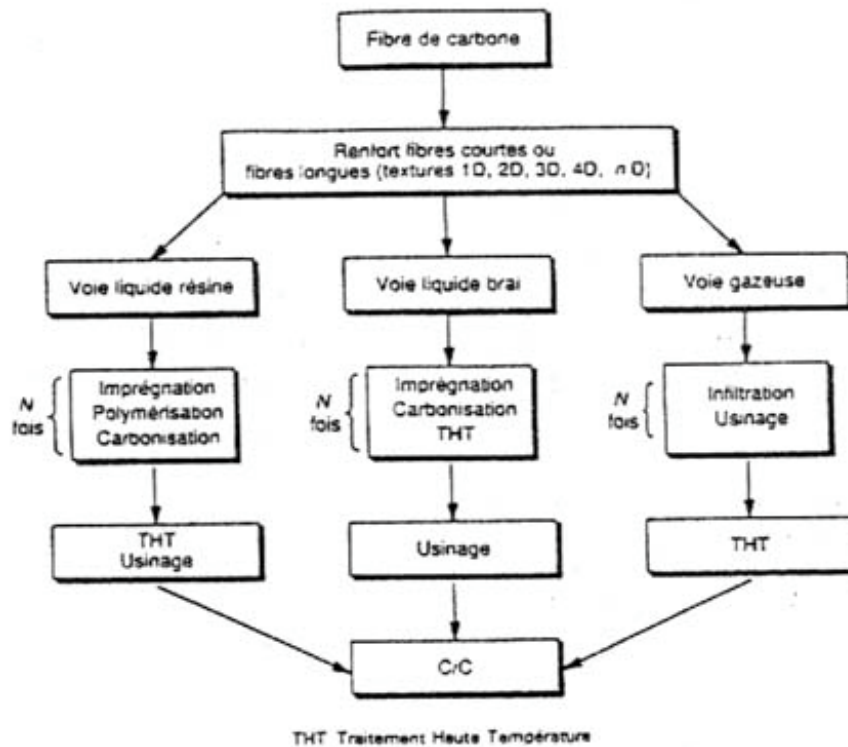


Figure 15 : Schéma récapitulatif des différents procédés d’élaboration des composites C/C [Cavalier, 1998]

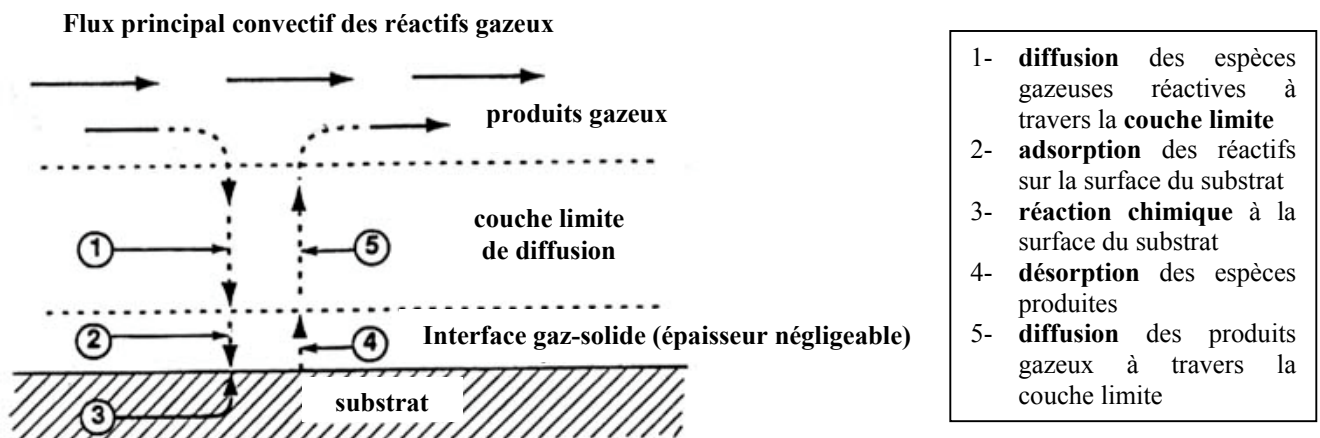


Figure 16 : Les différentes étapes séquentielles de la formation d’un dépôt par CVD

Illustration du modèle de Spear [Pierson, 1992]

rapport S/V (surface accessible pour le dépôt / volume de la zone réactionnelle), etc.... Si la maturation de la phase gazeuse est suffisamment avancée (température, pression ou temps de séjour élevés, rapport S/V faible, etc....), il faut également tenir compte du phénomène de **nucléation en phase homogène** qui conduit à la formation de particules solides de suie, susceptibles de s'incorporer au dépôt de pyrocarbone et d'agir sur sa morphologie.

L'étape hétérogène de formation du pyrocarbone reste quant à elle très mal comprise. Parmi la très grande variété d'espèces gazeuses formées à partir du précurseur initial, la nature des espèces jouant réellement un rôle dans l'étape hétérogène, à savoir la nature des **précurseurs effectifs** du dépôt de pyrocarbone, demeure inconnue et fait l'objet de nombreuses controverses. L'adsorption des réactifs en surface peut se faire par chimisorption ou physisorption ; là encore, des interrogations persistent. **Approfondir la compréhension de l'étape hétérogène constituera donc l'un des objectifs principaux de ce mémoire.**

Enfin, comme énoncé précédemment, il existe des pyrocarbones de morphologies variées, dont la formation respective met très certainement en jeu des mécanismes nettement distincts, notamment en terme de nature des précurseurs effectifs par exemple. La plupart des auteurs (cf. partie I - II) s'accordent à penser que la composition locale de phase gazeuse au voisinage du substrat est principalement à l'origine d'un mécanisme de dépôt donné et donc de la formation d'un pyrocarbone de nature texturale et structurale fixée. Le degré de maturation de la phase gazeuse est régi pour sa part par les conditions opératoires. En définitive, il est indispensable de préciser la nature du pyrocarbone dont les mécanismes de formation tentent d'être expliqués. **La compréhension des mécanismes de formation du pyrocarbone laminaire lisse (LL) et laminaire rugueux (LR) constituera l'essentiel de la présente étude.**

Le processus global de formation d'un dépôt de pyrocarbone par CVD comporte donc de multiples étapes qu'il est difficile d'isoler. Cependant, d'un point de vue **cinétique**, ces étapes étant séquentielles, il est possible de favoriser des étapes par rapport à d'autres par un jeu approprié de conditions opératoires. En effet, la vitesse globale de formation du pyrocarbone est imposée par l'étape la plus lente, à savoir l'étape cinétiquement limitante. Suivant les conditions, deux types de régimes cinétiques sont classiquement distingués (figure 17):

- le **régime de contrôle chimique**, plutôt à basse pression, à basse température et à fort débit (les réactions chimiques, nettement plus lentes que les phénomènes de transports, contrôlent la cinétique de dépôt ; la couche limite de diffusion est fine)

- le **régime de transfert de masse**, plutôt à pression et température élevées, ainsi qu'à faible débit (les réactions chimiques sont beaucoup plus rapides que les phénomènes de transport de matière ; la couche limite de diffusion est épaisse).

Suivant les conditions expérimentales, les régimes de contrôle chimique homogène et hétérogène peuvent être aussi dissociés ; il en va de même pour le régime de transfert de masse par diffusion ou par convection.

- **Dépôt au sein d'un milieu poreux : CVI du pyrocarbone**

En ce qui concerne les réactions chimiques (homogènes et hétérogènes), les mécanismes mis en jeu sont a priori identiques en CVD ou en CVI. Cependant, la composition locale de la phase gazeuse détermine les mécanismes hétérogènes qui induisent la formation d'un pyrocarbone de nature donnée. Or, pour des conditions similaires de température, de pression et de débit dans le milieu libre, celle-ci peut nettement différer entre la périphérie (CVD) et l'intérieur d'une préforme fibreuse (CVI), à cause des phénomènes de transport.

En effet, l'emploi d'un substrat poreux constitué par le renfort fibreux plutôt qu'un substrat massif entraîne des contraintes supplémentaires liées au transport des espèces gazeuses au sein du milieu poreux. En raison de la faible taille des pores, le flux convectif est en général négligeable : le transport des espèces au sein du système de pores se fait essentiellement par **diffusion**. Généralement, ce mode de transport ne permet pas un renouvellement rapide de la phase gazeuse à l'intérieur des porosités, ce qui peut entraîner un appauvrissement local en précurseurs effectifs du dépôt et un enrichissement en sous-produit de réaction (hydrogène). Ces phénomènes peuvent être à l'origine de la formation d'un dépôt non homogène en terme d'épaisseur et de nature dans un réseau poreux. Une baisse des épaisseurs de dépôt ainsi que des transitions de microtexture sont classiquement observées en fonction de la profondeur d'infiltration.

La **vitesse relative des phénomènes de diffusion par rapport à celle des réactions chimiques**, constitue un paramètre cinétique important du procédé d'I-CVI. Si la vitesse des réactions chimiques est trop élevée par rapport à la vitesse de diffusion, le dépôt de pyrocarbone, rapide, se fera principalement en entrée de pore ; ainsi des porosités fermées risquent alors d'être créées par des phénomènes de bouchage, engendrant un matériau insuffisamment dense. Par contre, **si la vitesse de diffusion est nettement plus élevée que la vitesse des réactions chimiques, un dépôt d'épaisseur homogène** pourra être créé dans les pores. L'utilisation d'une pression réduite, la dilution des gaz précurseurs par un gaz neutre (argon, azote, hélium, etc....) ou l'emploi d'une température faible favorise la vitesse de diffusion par rapport à celle des réactions chimiques. Cependant l'utilisation de tels paramètres implique des vitesses de dépôt lentes, ce qui induit des durées de fabrication des matériaux très longues.

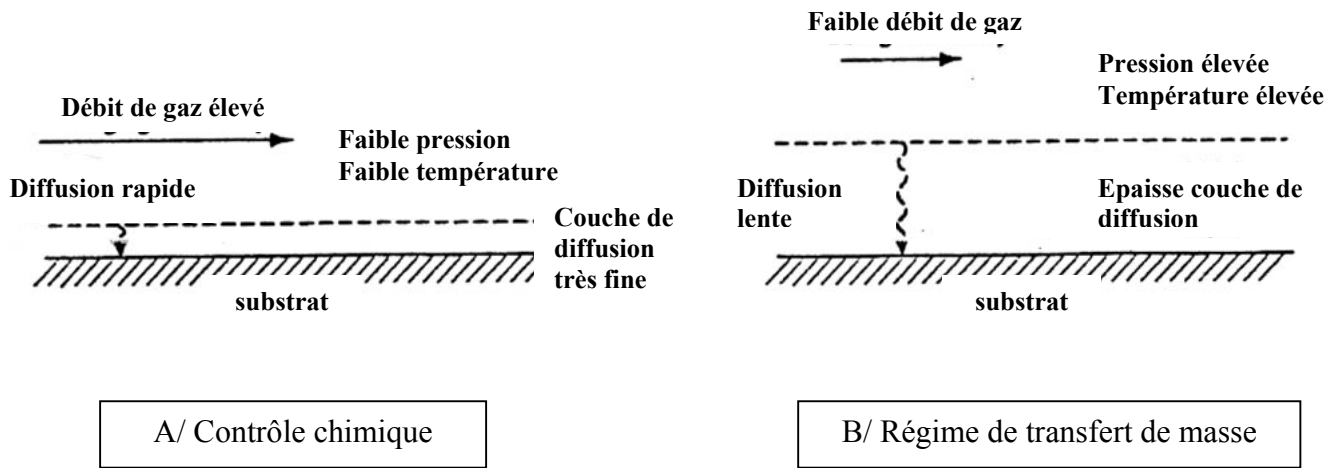


Figure 17 : Principes de la CVD - Considérations cinétiques [Pierson, 1992]

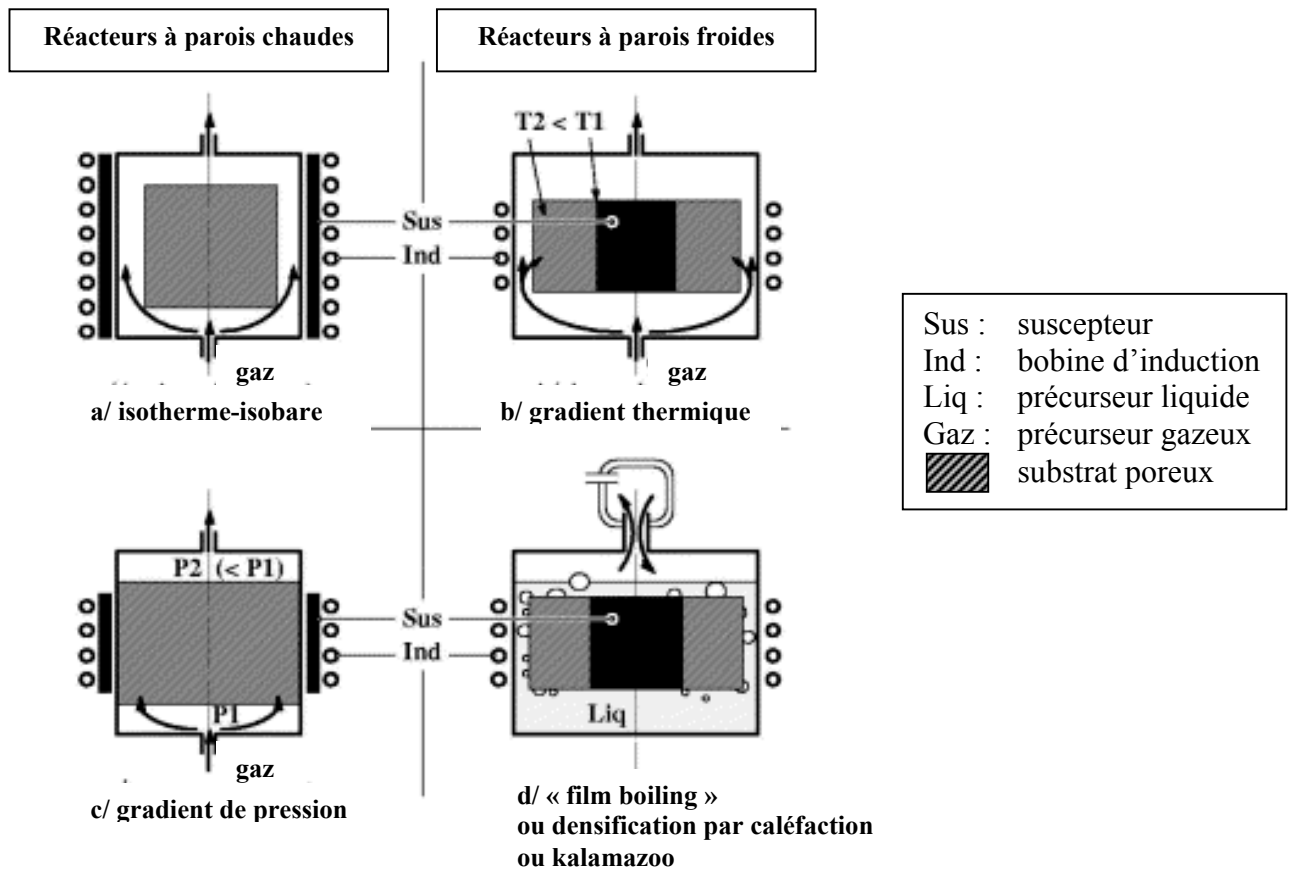


Figure 18 : Schéma des principales techniques de CVI du pyrocarbone [Delhaès, 2002 ; adapté de Kotlensky, 1973]

La difficulté du procédé de CVI réside donc dans le choix de paramètres opératoires dans une gamme réduite, qui permet d'obtenir un dépôt de pyrocarbone le plus homogène possible tout en conservant des durées de densification raisonnables.

I - I. 2. 3. 3/ Les différentes techniques d'élaboration des composites C/C par CVI

La figure 18 schématise les techniques de base existant en CVI du pyrocarbone : la CVI isotherme-isobare (I-CVI), la technique à gradient de pression, le procédé à gradient de température, ainsi que la technique de densification rapide par caléfaction (procédé Kalamazoo ou « film boiling »). Des procédés multiples se développent actuellement : leur principe de fonctionnement s'inspire d'une de ces 4 techniques ou en combine plusieurs.

Un critère de classification fréquemment employé pour distinguer les différentes techniques de CVI repose sur la comparaison des méthodes de chauffage. Les réacteurs à **parois chaudes** et à **parois froides** sont classiquement distingués : ces techniques mettent en jeu des mécanismes réactionnels différents. Dans le cas des réacteurs à parois chaudes (réacteurs isothermes), le chauffage (généralement de type inductif) est externe au réacteur : la préforme, mais également les parois du réacteur et les gaz sont chauffés par rayonnement. Le mélange précurseur gazeux subit donc des réactions de décomposition en phase homogène, plus ou moins avancées, avant d'atteindre la préforme. Dans le cas des réacteurs à parois froides (techniques à gradient de température), le substrat est chauffé en interne par conduction (par des dispositifs inductifs ou résistifs), tandis que les parois restent froides et que le mélange gazeux arrive sans chauffage préalable au voisinage du substrat, sans avoir subi de réactions homogènes.

Comme cela a été précédemment évoqué, la **technique isotherme-isobare** (figure 18a) est la plus ancienne et demeure la plus répandue dans le monde industriel. Un choix adéquat de paramètres opératoires, facilement ajustables, permet de contrôler la morphologie de la matrice déposée et permet d'obtenir des matériaux relativement denses avec des taux de porosité résiduelle assez faibles. De plus, cette technique permet l'emploi de réacteurs de grande taille et la densification simultanée d'un grand nombre de pièces, de géométrie même complexe. Cependant, l'obligation de favoriser la diffusion au sein du milieu poreux pour obtenir des densifications les plus homogènes possibles implique des contraintes sévères sur le choix des paramètres expérimentaux : il est notamment nécessaire de travailler sous pression réduite, ce qui constitue une contrainte d'ordre technique. Ce choix de paramètres entraîne des vitesses de dépôt très faibles (moins de $1\mu\text{m.h}^{-1}$), qui induisent des durées (plusieurs centaines d'heures) et des coûts de fabrication très élevés [Delhaès, 2002]. De plus, malgré un choix judicieux des paramètres opératoires, il convient en général d'effectuer plusieurs cycles de densification (3 à 4), afin de pouvoir éliminer, entre chaque cycle, un

dépôt de surface trop épais qui peut obturer l'entrée des porosités (écroutage). Enfin, les rendements de formation du pyrocarbone restent très faibles (quelques %).

De nouvelles techniques se sont donc développées en laboratoire pour palier ces inconvénients. Cependant, bien qu'une nette augmentation des vitesses de dépôt est en général observée, l'application de ces techniques à l'échelle industrielle est souvent délicate, car elles entraînent des difficultés d'ordre technique, pour l'instant difficilement surmontables. La technique isotherme-isobare demeure donc encore actuellement un procédé de choix dans l'industrie des composites C/C.

Quelques-unes de ces techniques peuvent cependant être évoquées à titre indicatif : les techniques à gradient de température (figure 18b et 18d) dans des réacteurs à parois froides (TG-CVI), dont fait partie le procédé de densification rapide par caléfaction [**Rovillain, 2001**] ; les techniques à gradients de pression (F-CVI) (figure 18c) ; les techniques à la fois à flux forcé et à gradient de température [**Vaidyaraman et al. , 1995 ; Lewis et al. , 1997**] ; des procédés isothermes tels que la CVI catalytique [**Levesque et al. , 1989A et B**], la CVI assistée par plasma [**Mac Allister et Wolf. , 1992**], la CVI pulsée (P-CVI) [**Dupel et al., 1994A et B**].

I-II/ Bibliographie sur les mécanismes de formation du pyrocarbone

I - II. 1/ Principaux travaux précurseurs

Dans les années 50, dans le cadre de **l'industrie électrique** (réalisation de résistances électriques et de microphones), Grisdale s'intéresse notamment à la structure et à l'état de surface de dépôts de pyrocarbone, par des techniques de microscopie et de diffraction électronique. Ces dépôts sont formés dans des réacteurs rotatifs à partir de la pyrolyse d'un mélange gazeux précurseur méthane/azote, aux environs de 1000°C, sous pression atmosphérique. Cette étude aboutit à l'élaboration d'un des premiers modèles sur les mécanismes de formation du pyrocarbone, à savoir la « **théorie des gouttelettes** » [Grisdale et al., 1951 ; Grisdale, 1953], qui permet aussi d'expliquer la formation des particules de noirs de carbone.

Ce modèle s'appuie sur l'observation d'un brouillard au sein des fours de pyrolyse. Ce brouillard est constitué de **gouttelettes sphériques**, dans un état liquide ou « plastique », qui nucléent en phase homogène à partir de molécules d'hydrocarbures gazeux, contenant un faible taux d'hydrogène et possédant des masses molaires suffisamment élevées pour posséder une faible pression de vapeur saturante, même à haute température. Ces complexes seraient formés à la suite de réactions de polymérisation et de déshydrogénation au cours de la pyrolyse progressive du précurseur gazeux initial. Ces gouttelettes, constituées de « cristallites graphitiques », possèdent un degré de viscosité variable qui est fonction de l'état d'avancement de la pyrolyse (gouttelettes d'autant plus rigides que la pyrolyse est avancée). En heurtant les surfaces disponibles et en s'y étalant, les cristallites vont s'orienter préférentiellement parallèlement au substrat et finir par former un dépôt solide de pyrocarbone, dont la **texture sera fonction de l'état de viscosité des gouttelettes** au moment du contact avec le substrat. Les gouttelettes, qui ne rencontrent pas de substrat ou qui ne sont pas suffisamment fluides pour s'étaler sur une surface, servent de germes pour la formation des particules solides de noirs de carbone en phase homogène.

Quelques années plus tard, Tesner s'intéresse également à la compétition entre la formation de particules de suie en phase homogène et la formation d'un dépôt solide de carbone sur les surfaces, classiquement observé dans les fours de pyrolyse d'hydrocarbures sous atmosphère inerte [Tesner, 1959]. Ses conclusions sur les mécanismes de formation de ces deux types de carbone remettent partiellement en cause la théorie de Grisdale, qui repose sur l'observation dans l'atmosphère des fours de pyrolyse d'un brouillard qui disparaît au voisinage immédiat des surfaces chaudes. Tesner considère que ces observations mettent en évidence la **condensation hétérogène directe de molécules d'hydrocarbures lourds gazeux sur le substrat**, et non la consommation de gouttelettes présentes en phase gazeuse, pour former le dépôt carboné. En effet, au voisinage du substrat, d'un point de vue énergétique, la

diffusion des espèces lourdes vers le substrat se trouve favorisée par rapport à leur condensation en phase homogène, conduisant à la formation de gouttelettes. Pour Tesner, **la nucléation en phase homogène de molécules lourdes est un phénomène parasite au dépôt de pyrocarbone** : elle ne conduit qu'à la formation de gouttelettes, qui évoluent vers des particules solides de suie au cours de la pyrolyse.

Dans **l'industrie nucléaire**, les dépôts de pyrocarbone sont notamment utilisés pour revêtir les particules de combustibles dans des réacteurs en lit fluidisé. Dans ce cadre, Bokros s'intéresse à la morphologie des pyrocarbones déposés en fonction des conditions opératoires et propose un mécanisme de formation propre à chaque nature de dépôt [Bokros, 1965 A, 1965 B, 1969]. **Il considère que c'est l'état d'avancement des réactions de pyrolyse qui régit un mécanisme donné et donc un dépôt de pyrocarbone de nature fixée.** Ce degré d'avancement des réactions homogènes est contrôlé par le choix des paramètres opératoires. Bokros travaille à partir d'un mélange méthane/hélium à pression atmosphérique et fait varier les paramètres suivants : température moyenne du lit, pression partielle de méthane, temps de contact du mélange gazeux avec les particules et surface du lit de particules.

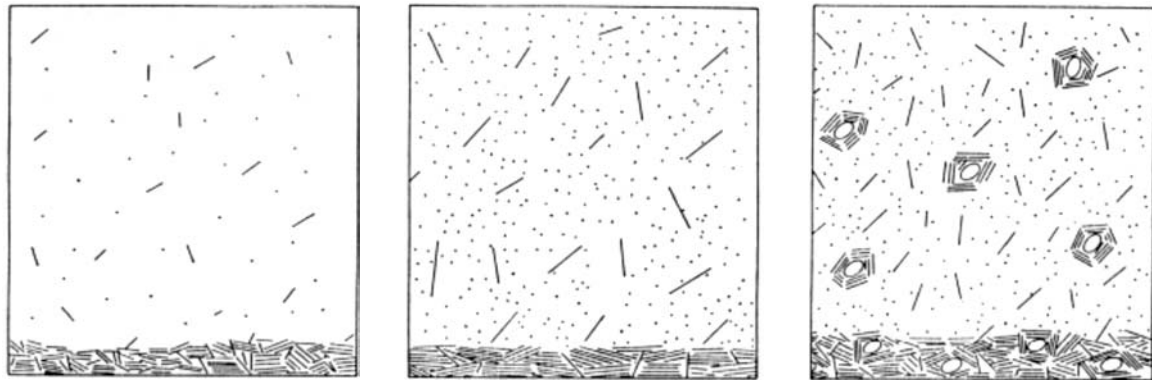
L'observation des dépôts de pyrocarbone en microscopie optique en lumière polarisée lui permet de définir 3 types de microtextures. Il distingue les dépôts formés de grains de taille variable ou de cônes de croissance, les pyrocarbones « **granulaires** » ou « **colonnaires** », et les dépôts, sans grains ou cônes visibles, qu'il divise en 2 catégories : les pyrocarbones « **isotropes** » optiquement inactifs et les pyrocarbones « **laminaires** » qui présentent une croix de Malte plus ou moins contrastée en lumière polarisée. En faisant varier les conditions opératoires, les microtextures transitent en général selon la séquence laminaire, isotrope et granulaire de façon progressive. Le tableau 2 précise les caractéristiques texturales et structurales de ces 3 types de pyrocarbone ainsi que leurs conditions d'obtention.

Pour les variétés de pyrocarbone « basses » températures (laminaires et isotropes), en s'inspirant des conclusions de Grisdale et de Tesner, Bokros propose un modèle de formation, qui met en compétition le **dépôt direct sur le substrat de molécules aromatiques planes et lourdes formées en phase gazeuse** et **l'incorporation au dépôt de gouttelettes**, de degré de viscosité variable, provenant de la nucléation en phase homogène de complexes aromatiques suffisamment lourds (figure 19).

Tant que les conditions opératoires ne permettent pas d'atteindre un degré de pyrolyse tel qu'il y ait sursaturation de la phase gazeuse en espèces lourdes conduisant à de la nucléation en phase homogène, le dépôt de pyrocarbone est de type **laminaire** (surface de lit suffisamment élevée, pression partielle en méthane et temps de contact pas trop élevés).

Auteurs	Cadre de l'étude Conditions	Techniques de caractérisation	Morphologie des pyrocarbones et caractéristiques, transitions observées	Conditions qui favorisent ce type de dépôt
Diefendorf, 1969	- dépôt sur substrats de graphite, non mobile, dans réacteur tubulaire - précurseur : CH ₄ ou C ₂ H ₂ /H ₂ - paramètres étudiés : pression, T (entre 1200°C et 2200°C)	Microscopie optique en lumière polarisée (MOLP)	Quelles que soient les conditions, observation de grains de taille variable en MOLP : - Dépôts « nucléés de façon continue » ou à structure régénérative (grains qui nucléent sur toute l'épaisseur du dépôt) : - PyC « basse température » - PyC « laminaire aromatique » - PyC « isotrope formé à partir de suie » (« isotropic sooty ») - Dépôts « nucléés en surface » (cônes de croissance, qui nucléent en surface et qui traverse l'épaisseur du dépôt)	Diagramme d'existence des différentes microtextures formées à partir du propane en fonction de la pression et de la température (figure 21)
Bokros 1965, 1969	- industrie nucléaire - réacteur à lit fluidisé : dépôt sur particules de combustibles mobiles - précurseur : CH ₄ /He - Pression : P _{atm} - paramètres variables : P _{CH₄} , T (entre 1200 et 1900°C), temps de contact, surface du lit de particules	- MOLP - diffraction des rayons X	- PyC laminaire : - pas de cônes de croissance ou de grains, optiquement actif (MOLP) ; densité plus ou moins élevée; taille des cristallites faible (L _c) ; degré d'orientation préférentielle des cristallites plus ou moins élevée - PyC isotrope : - pas de cônes de croissance ou de grains, optiquement inactif (MOLP) ; faible densité ; taille des cristallites faibles (L _c) ; degré d'orientation préférentielle des cristallites très faibles - PyC granulaire : - présence de grains, anisotropie faible à modérée (MOLP) ; densité élevée, taille des cristallites élevée (L _c) ; degré d'orientation préférentielle élevée au sein des grains	Variétés « basses » températures T augmente P _{CH₄} et temps de contact augmentent surface du lit diminue Variétés « hautes » températures P _{CH₄} très faible, surface du lit faible
Lieberman et Pierson 1974, 1975	- industrie des composites C/C - dépôt dans feutre de fibres de C par CVI dans réacteur à gradient thermique - précurseur : CH ₄ pur ou CH ₄ /Ar ou CH ₄ /He - pression : Patm - paramètres variables : T (1200°C-1450°C), P _{CH₄}	MOLP	- PyC laminaire lisse : pouvoir réflecteur moyen ; croix de Malte peu contrastées, larges et bien définies - PyC laminaire rugueux : pouvoir réflecteur élevé ; croix de Malte plus contrastées et irrégulières (dû à la présence d'une densité élevée de cônes principalement traversants qui nucléent en surface) - PyC isotrope : pouvoir réflecteur quasi nul	T augmente P _{CH₄} diminue

Tableau 2 : Différentes morphologies de pyrocarbone observées, techniques d'étude, caractéristiques structurales et texturales, conditions d'obtention






-  Gouttelettes formées par condensation de polymères de haut poids moléculaire
-  Molécule polymère plane
-  Petits fragments d'hydrocarbure

Figure 19 : Diagramme schématique du dépôt de carbone à 1400°C [Bokros, 1965B]

- (a) faible concentration en méthane et surface de lit élevée : laminaire (faiblement organisé)
- (b) concentration en méthane élevée et surface de lit élevée : laminaire (hautement organisé)
- (c) concentration en méthane élevée et faible surface de lit (ou temps de contact plus élevé) : isotrope

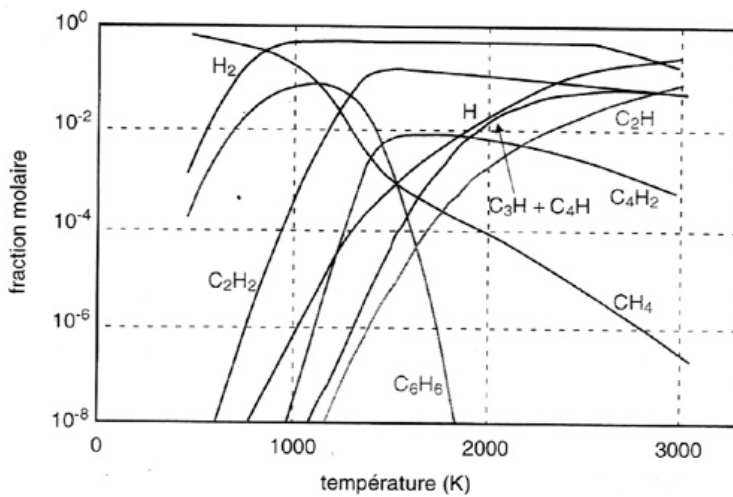


Figure 20 :

Fraction molaire, à l'équilibre thermodynamique des espèces majoritaires présentes en phase gazeuse, formées à partir du méthane, pour une pression de 1kPa (en l'absence de carbone) [Diefendorf, 1969]

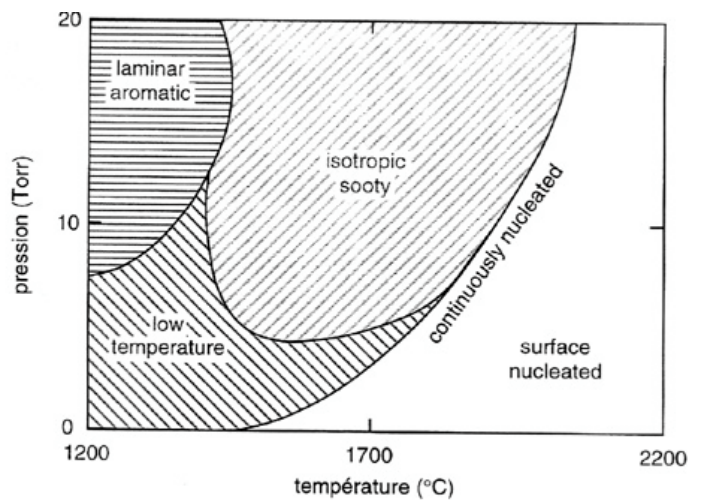


Figure 21 :

Diagramme d'existence des différentes microtextures de pyrocarbone déposé à partir du méthane dans un tube de 12,7mm de diamètre, à 76,2mm de l'entrée de la zone chaude [Diefendorf, 1969]

Ce dépôt est formé exclusivement par **condensation directe de complexes aromatiques plans sur le substrat**, qui s'alignent de façon plus ou moins parallèle entre eux et au substrat au moment du dépôt. Plus les réactions de pyrolyse sont avancées (pression partielle et temps de contact élevés), plus les espèces aromatiques intervenant dans le dépôt sont de tailles importantes et plus elles s'alignent facilement, conduisant ainsi à des dépôts possédant une très bonne orientation préférentielle des cristallites et une densité élevée.

Par contre, si les conditions opératoires entraînent un degré de pyrolyse suffisamment avancé pour permettre la **nucléation en phase homogène de gouttelettes**, celles-ci sont susceptibles de venir **s'incorporer au dépôt**, formé à partir d'espèces aromatiques lourdes, entraînant ainsi une nette baisse du degré d'organisation global et de la densité du pyrocarbone (surface du lit faible, pression partielle ou temps de contact trop élevé). Le dépôt est alors de type **isotrope**.

Enfin, le pyrocarbone « **granulaire** », formé plutôt à « **hautes** » températures, pour des pressions partielles de méthane très faibles, serait engendré par un mécanisme nettement distinct. Bokros propose une **croissance cristalline hétérogène ordonnée**, favorisée par la température, principalement **à partir de petits fragments d'hydrocarbures gazeux**, formés par des réactions de pyrolyse peu avancées. La croissance des plans de graphène en phase hétérogène, plutôt qu'en phase homogène (variétés « basses températures »), conduirait à la formation de domaines cohérents de grandes tailles (L_c élevé), contrairement aux dépôts de type laminaire et isotrope, et impliquerait des vitesses de dépôt relativement lentes.

Plus tard, également dans le cadre du dépôt de pyrocarbone sur des particules de combustible nucléaire, Kaae reprend la théorie de Bokros pour expliquer la formation de pyrocarbones isotropes, observés en MET [Kaae, 1985]. Cependant, contrairement à Bokros, il précise que les particules qui s'incorporent dans le dépôt sont sous forme solide et non sous forme de gouttelettes de viscosité variable.

En 1960, au cours d'une série d'expériences de CVD du pyrocarbone sur des substrats de graphite dans un réacteur tubulaire, Diefendorf s'attache à comprendre l'**étape hétérogène** de formation du pyrocarbone, en fonction du paramètre pression [Diefendorf, 1960]. Là encore, c'est le degré d'avancement des réactions en phase homogène qui contrôle un processus hétérogène donné et donc une structure de pyrocarbone caractéristique. Il propose les trois mécanismes hétérogènes suivants.

(1)- **Aux très basses pressions** des gaz de pyrolyse, la **croissance hétérogène** des plans de graphène se ferait **latéralement, atome par atome, à partir des bords des plans graphitiques ou éventuellement des défauts de surface**. L'auteur insiste sur la difficulté à générer de nouvelles couches.

(2)- Pour des **pressions plus élevées**, lorsque les réactions en phase homogène sont plus avancées, le dépôt se fait parallèlement à la surface. La **nucléation** de nouvelles couches graphitiques serait rendue possible par le **dépôt de larges molécules polyaromatiques**

produites en phase gazeuse. La croissance des couches depuis ces germes se ferait ensuite également de manière latérale, atome par atome. La texture de pyrocarbone ainsi obtenue est hautement ordonnée et le dépôt présente une densité élevée. C'est le caractère non cohérent des étapes de nucléation qui induit une structure de type turbostratique.

(3)- Lorsque la **pression devient suffisamment élevée** pour permettre la formation de **particules de suie** en phase homogène, celles-ci peuvent **s'incorporer dans le dépôt** au cours de sa formation, entraînant ainsi une perturbation de la texture et une chute de la densité.

Contrairement aux autres auteurs, Diefendorf distingue nettement les étapes de nucléation et de croissance, constituant le processus hétérogène. Cependant il ne précise pas la nature des espèces gazeuses, provenant certainement de réactions de pyrolyse très peu avancées, qui induisent la croissance latérale des couches.

Plus tard, en 1969, Diefendorf approfondit la corrélation entre formation des différentes espèces en phase gazeuse et la microtexture des pyrocarbones déposés à partir du précurseur méthane et de mélanges acétylène/hydrogène (tableau 2) [Diefendorf, 1969].

Des **calculs théoriques** lui permettent de définir, à l'**équilibre thermodynamique**, la pression partielle de différentes espèces légères formées en phase gazeuse à partir du précurseur méthane pour une pression de 1kPa (figure 20). Pour une température donnée, ces calculs permettent de définir les espèces les plus stables parmi celles considérées, à savoir des espèces aliphatiques (CH_4 , C_2H_2 , C_4H_2), des espèces radicalaires (C_2H , C_3H , C_4H et H), une espèce aromatique, le benzène, ainsi que l'hydrogène. Cependant, l'auteur insiste sur le rôle prépondérant joué par la **cinétique des réactions homogènes**. Par exemple, même si les espèces aromatiques sont parmi les plus stables au voisinage de 1000°C , elles ne seront pas forcément présentes en phase gazeuse, si les conditions opératoires impliquent des vitesses de formation trop lentes (pression et temps de séjours limités, par exemple). Diefendorf insiste notamment sur la nécessité de bien définir la géométrie du réacteur ainsi que du substrat : la configuration du réacteur constitue effectivement un paramètre important qui peut conditionner le processus de dépôt.

Des observations en microscopie optique en lumière polarisée lui permettent de distinguer 3 types de microtextures de pyrocarbone, toutes constituées de grains de tailles variables qui nucléent sur toute l'épaisseur du dépôt : le **pyrocarbone « basse température »**, le **pyrocarbone « laminaire aromatique »**, le **pyrocarbone « isotrope »** formé à partir de particules de suie (« isotropic sooty »). La figure 21 présente un diagramme d'existence des ces trois types de dépôt formés à partir du précurseur propane, en fonction des facteurs pression et température. Diefendorf insiste sur la nécessité de définir la position dans le réacteur où les observations sont réalisées : en effet, les microtextures des dépôts varient le long du réacteur, suivant le degré d'avancement des réactions en phase homogène. Les caractéristiques de ces trois matériaux ne sont pas définies clairement mais l'auteur précise les

espèces gazeuses qui sont susceptibles d'intervenir dans l'étape hétérogène. Pour le pyrocarbone « basse température », de densité variable (suivant le précurseur), l'auteur donne peu d'informations mais précise qu'il est déposé dans des conditions où les espèces aromatiques, thermodynamiquement stables, n'ont pas eu le temps de se former. Le pyrocarbone « laminaire aromatique », de densité élevée et hautement orienté, serait formé à partir d'espèces aromatiques (à rapprocher certainement du mode de dépôt n°2 précédemment défini). Enfin le pyrocarbone isotrope, de faible densité et de faible orientation préférentielle, correspondrait à l'incorporation au dépôt de particules de suie, formées à partir d'espèces aromatiques (mode de dépôt n°3).

Dans le cadre de **l'élaboration des composites C/C**, Lieberman et Pierson ont étudié la densification de feutres de carbone à partir du précurseur méthane utilisé pur ou dilué avec de l'hydrogène ou de l'argon, à pression atmosphérique, dans un réacteur à gradient thermique [**Lieberman et Pierson, 1974, 1975**]. Ils sont les premiers à s'être intéressés à la corrélation entre conditions d'infiltration et microtextures des pyrocarbones déposés, dans le cadre des matériaux composites C/C.

Selon les conditions opératoires ou suivant la zone de préforme observée (qui subit un gradient thermique), trois types de microtextures sont distingués suivant l'aspect du dépôt en microscopie optique en lumière polarisée (pouvoir réflecteur et aspect des croix de Malte) : par ordre de degré d'anisotropie croissant, à l'échelle d'observation, le **PyC isotrope (ISO)**, **laminaire lisse (LL)** et **laminaire rugueux (LR)** sont différenciés (voir tableau 2 et partie I-I. 1. 3. 2/). Par variation des paramètres opératoires, notamment par augmentation marquée de la température ou diminution progressive de la pression en CH₄, la séquence **LL→LR→ISO** est en général observée. Si la transition de microtexture LL→LR est franche, la transition LR→ISO se fait de manière plus progressive. Il existe effectivement une zone de transition où la texture LR, constituée principalement de cônes de croissance traversants, devient « granuleuse », formée de grains, en nombre croissant et de taille de plus en plus réduite au fur et à mesure que l'on tend vers une texture isotrope. Plus tard, d'autres auteurs ont défini cette texture de transition comme une texture « laminaire granulée » [**Loll et al., 1976, 1977**].

En 1976, en réalisant des dépôts de pyrocarbone dans des préformes fibreuses dans un réacteur isotherme-isobare à partir de méthane dilué, Loll retrouve les trois mêmes types de microtextures précédemment définies, ainsi que les mêmes transitions, en faisant varier les facteurs température et concentration en méthane. Il associe à ces différentes natures de pyrocarbone des propriétés physiques ; il précise notamment le caractère graphitisable de ces matériaux. Le pyrocarbone **isotrope** est **non graphitisable**, tandis que les pyrocarbones **laminaires lisses** et **laminaires rugueux** sont respectivement **partiellement graphitisables** et **graphitisables**.

Comme la plupart des auteurs, Lieberman et Pierson supposent que la composition de la phase gazeuse régit la structure du dépôt de pyrocarbone. Ils considèrent que le méthane

réagit pour former principalement de l'acétylène et du benzène. Les concentrations de ces 2 espèces seraient représentatives de la concentration respective de l'ensemble des espèces acétyléniques et de l'ensemble des espèces aromatiques, présentes en phase gazeuse et considérées comme espèces sources des dépôts de pyrocarbone. La valeur du rapport des concentrations en acétylène et en benzène, $R=[C_2H_2]/[C_6H_6]$, (calculé à l'équilibre thermodynamique suivant les conditions opératoires), contrôlerait la nature du dépôt :

- pour $R < 5$, **dépôt LL**, formé essentiellement à partir d'espèces aromatiques, telles que le benzène, qui prédominent en phase gazeuse
- pour $5 < R < 20$, **dépôt LR**, formé pour des concentrations intermédiaires d'acétylène et de benzène
- pour $R > 20$, **dépôt isotrope**, formé majoritairement à partir d'espèces acétyléniques

En 1984, Tesner étudie les **cinétiques de formation de dépôts de pyrocarbone à partir de différents hydrocarbures précurseurs**, sans s'intéresser à la nature des différents dépôts [Tesner, 1984]. Contrairement à la majorité des auteurs, il considère que dans certaines conditions, les réactions en phase homogène n'ont pas d'influence sur la formation du dépôt. En effet, ses expériences sont réalisées à température aussi basse que possible afin que les réactions de décomposition du précurseur soient très peu avancées. Ainsi, il considère que le **dépôt se forme directement à partir de l'espèce précurseur au cours de réactions hétérogènes**. Il en déduit des lois de cinétiques hétérogènes pour les différents précurseurs testés, en supposant une réaction d'ordre 1 par rapport à ces espèces.

Il classe les différents hydrocarbures en trois groupes selon la valeur de l'énergie d'activation associée à l'étape hétérogène :

- les **hydrocarbures saturés** (méthane, éthane et propane) qui correspondent à des énergies d'activation élevées (272, 268 et 264 kJ.mol⁻¹)
- les **hydrocarbures linéaires insaturés** (éthylène, propylène, butadiène et acétylène) qui correspondent à des énergies d'activation faibles (155, 151, 142 et 138 kJ.mol⁻¹)
- les **hydrocarbures aromatiques** (benzène, naphthalène et anthracène) qui correspondent à des énergies d'activation intermédiaires (230, 222 et 218 kJ.mol⁻¹)

L'ensemble des travaux exposés pose les bases concernant la compréhension des mécanismes de formation du pyrocarbone. Pour la plupart des auteurs, il est indéniable que l'état d'avancement des réactions en phase homogène contrôle le mécanisme hétérogène de formation d'un pyrocarbone de nature fixée. Les différents paramètres opératoires qui régissent la thermodynamique et la cinétique de ces réactions homogènes sont déjà clairement énoncés : nature et concentration du précurseur, température, pression, débit de gaz ou temps de contact, rapport S/V... A part Tesner, les auteurs ont aussi pris soin de définir la nature des pyrocarbures dont ils tentent d'expliquer la formation, ainsi que les conditions opératoires

favorables à leur obtention. Sur ce point, même si des grandes familles de matériaux se distinguent et que les mêmes dénominations sont encore utilisées actuellement, les contradictions sont nombreuses, notamment à cause des différents domaines d'application et de la variété des conditions expérimentales explorées, pas forcément comparables. Classifier les pyrocarbones suivant leurs caractéristiques structurales et texturales constitue donc un problème délicat toujours d'actualité. Enfin, si les étapes homogènes sont relativement bien connues, la compréhension du processus hétérogène reste très qualitative et se limite souvent à la proposition de différents précurseurs effectifs du dépôt, sans vraiment de précisions sur les différentes étapes mises en jeu.

I - II. 2/ Travaux contemporains

I - II. 2. 1/ Travaux à l'ICT (« Institut für Chemische Technik », Karlsruhe)

Depuis une demi-douzaine d'années, Huttinger et al. (ICT) mènent une étude des processus de dépôt et d'infiltration de pyrocarbone à travers d'une part, des approches cinétiques et, d'autre part, des analyses ex-situ de la phase gazeuse (chromatographie en phase gazeuse) pour divers hydrocarbures précurseurs.

Dans leurs premiers travaux sur la CVD du pyrocarbone, ces auteurs insistent fortement sur le **rôle d'inhibiteur de l'hydrogène** pour la plupart des précurseurs étudiés (méthane, éthylène, propylène, acétylène, butadiène) [Becker et Hüttinger, 1998A, B et C]. Ils indiquent, d'autre part, que le **benzène** conduirait directement au pyrocarbone sans formation significative d'intermédiaires réactionnels en phase gazeuse [Becker et Hüttinger, 1998B].

Sur la base d'étude de CVD sur divers substrats nid d'abeille [Antes et al., 1999] et de CVI au sein de feutres de carbone [Benzinger et Hüttinger, 1999C], à partir du précurseur méthane, Huttinger et al. soulignent **l'importance du paramètre S/V**, qui représente le rapport de la surface du substrat accessible au dépôt au volume poreux du substrat. En effet, ce paramètre contrôle la contribution relative des réactions hétérogènes par rapport aux réactions homogènes de maturation de la phase gazeuse. Pour des **rapports S/V faibles** (en CVD, en CVI avec de gros pores ou en début d'infiltration), les **réactions homogènes** sont favorisées et une maturation forte fait évoluer la phase gazeuse vers des **espèces lourdes de type aromatique**. Un dépôt de pyrocarbone de type **Laminaire Lisse (LL)** serait alors formé à partir de ces espèces. Au contraire, pour des **rapports S/V élevés** (en CVI, avec des petits pores ou en fin d'infiltration), les **réactions hétérogènes** sont favorisées et seules les **espèces légères** résultant d'une maturation très limitée réagissent à la surface. La microtexture du pyrocarbone formé est alors de type **Laminaire Rugueux (LR)**.

Très récemment, ces auteurs ont étudié les microtextures de ces matériaux, notamment par microscopie optique en lumière polarisée (avec mesure de l'angle d'extinction A_e) et par Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (avec mesure de l'angle d'orientation OA) [Reznik et Hüttinger, 2002]. Grâce à cette dernière technique, exploitée antérieurement par Bourrat et al. [Bourrat et al., 2002], Reznik et Hüttinger proposent une terminologie spécifique pour quatre types de microtextures de pyrocarbone : **isotrope** (OA = 180°), **faiblement texturé** (OA compris en 80 et 180°), **moyennement texturé** (OA compris entre 50 et 80 °) et **fortement texturé** (OA inférieur à 50°).

Enfin, dans une de leur dernière publication, Hüttinger et al. [Dong et Hüttinger, 2002] discutent les mécanismes réactionnels conduisant à différentes microtextures de pyrocarbone. Ils se basent notamment sur la similitude entre la croissance hétérogène des couches de graphène et la croissance des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) en phase homogène. Une telle similitude avait déjà été utilisée par Frenklach dans le cadre des mécanismes de croissance hétérogène des particules de suie [Frenklach, 1996]. Dans cette discussion, Hüttinger et al. proposent un « modèle » qu'ils appellent « **particle-filler** », dans lequel les HAP seraient les « particules » moléculaires et C_2H_2 (ou de petites espèces linéaires) les « remplisseurs » moléculaires, nécessaires pour remplir l'espace créé par les HAP non totalement condensés. D'après ces auteurs, un rapport optimum C_2H_2/HAP ou « filler »/« particle » est nécessaire pour obtenir un pyrocarbone fortement texturé : si ce rapport est très faible, des sites bateaux (constitués de 4 atomes de carbone) subsisteront et les structures aromatiques ne seront pas suffisamment condensées (présence de défauts) ; au contraire, si ce rapport est très élevé, les sites zig-zag (constitués de 3 atomes de carbone) réagiront avec C_2H_2 pour donner des cycles à 5 atomes de carbone, sources de courbures dans les couches de graphène. Cependant, aucune confrontation expérimentale ne vient alimenter cette discussion.

I - II. 2. 2/ Travaux au LCTS (Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, Bordeaux)

Dans le cadre de l'élaboration des composites C/C, le LCTS s'est engagé depuis plusieurs années dans une série d'études visant à comprendre les mécanismes de formation du pyrocarbone par CVD et CVI, dans le but final de pouvoir optimiser les procédés industriels de fabrication des composites C/C par voie gazeuse. Des approches à la fois expérimentales [Féron, 1998, 1999A et B ; Lavenac, 2000, 2001A et B] et théoriques [Descamps, 1999, 2001 ; Reuge, 2002] ont été menées en parallèle au sein du laboratoire et corrélées entre elles. Notre étude s'inscrit dans la continuité de l'ensemble de ces travaux qu'il convient donc

d'aborder dans ce premier chapitre. Ces derniers feront l'objet d'une description plus précise dans la suite du mémoire pour étayer certaines discussions sur les résultats expérimentaux.

En 1998, Féron s'intéresse principalement à la compréhension des mécanismes chimiques intervenant dans la **CVD du pyrocarbone à partir du précurseur propane pour une pression de 2kPa [Féron, 1998]**. Il fait appel à une méthodologie multi-approche expérimentales. Il corrèle les résultats de 3 types d'études en faisant varier les facteurs température et temps de séjour : une étude cinétique, une étude de la microtexture des dépôts (microscopie optique en lumière polarisée, technique de la mesure de l'angle d'extinction), ainsi qu'une analyse de la phase gazeuse (spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier).

Lorsque la température et le temps de séjour augmentent, il met ainsi en évidence des transitions de régimes cinétiques, qui coïncident avec les transitions microtexturales LL→LR puis LR→LL, qui s'effectuent de façon progressive (figure 22) [Féron et al., 1999A]. Il explique alors la **formation de pyrocarbone par deux modes de dépôt compétitifs** et développe un modèle chimique qualitatif inspiré de celui énoncé par Benzinger et al. [Benzinger et al., 1996A et B]. Ce modèle prend en compte des réactions homogènes et hétérogènes, qui conduisent à la formation de deux types de pyrocarbone de nature différente, PyC_B ou PyC LL et PyC_C ou PyC LR, engendrés respectivement par les modes de dépôt 1 et 2 (schéma 1).

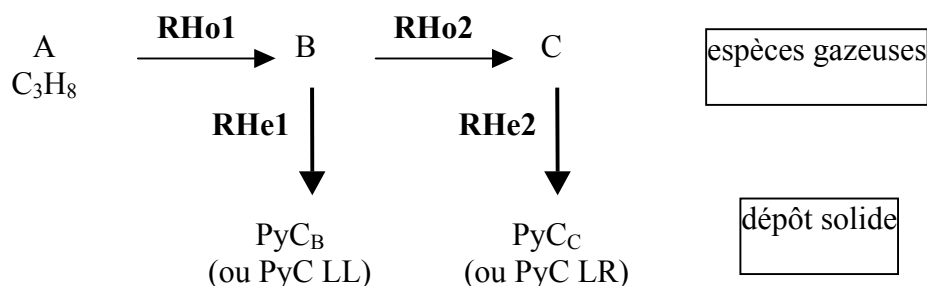


schéma 1

Féron souligne ainsi le **rôle primordial joué par les réactions homogènes** dans les mécanismes de formation d'un pyrocarbone de nature donnée. Les précurseurs effectifs, notés B et C, qui permettent la formation respective des pyrocarbones LL et LR par les réactions hétérogènes RHe1 et RHe2, proviennent des réactions successives de pyrolyse (RHo1 et RHo2) du précurseur gazeux initial. La formation du groupe d'espèces « C » nécessite un degré d'avancement des réactions de pyrolyse plus élevé par rapport au groupe d'espèces « B ». Cette maturation de la phase gazeuse est favorisée par une augmentation de température ou de temps de séjour. A partir des résultats de l'analyse de la composition de la

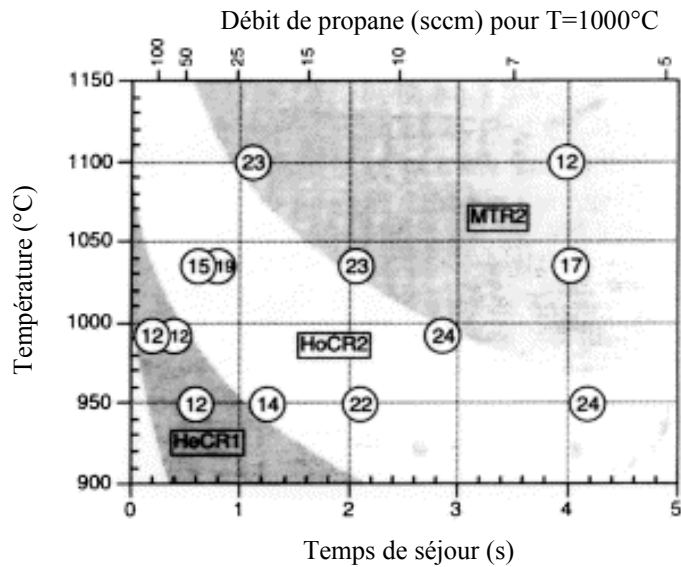


Figure 22 : Diagramme isobare ($P=2\text{kPa}$) délimitant les différents régimes cinétiques de la CVD du pyrocarbone à partir du précurseur propane - Corrélation avec les angles d'extinction (exprimés en $^\circ$) associés aux microtextures des pyrocarbures obtenus dans ces conditions [Féron, 1999A].

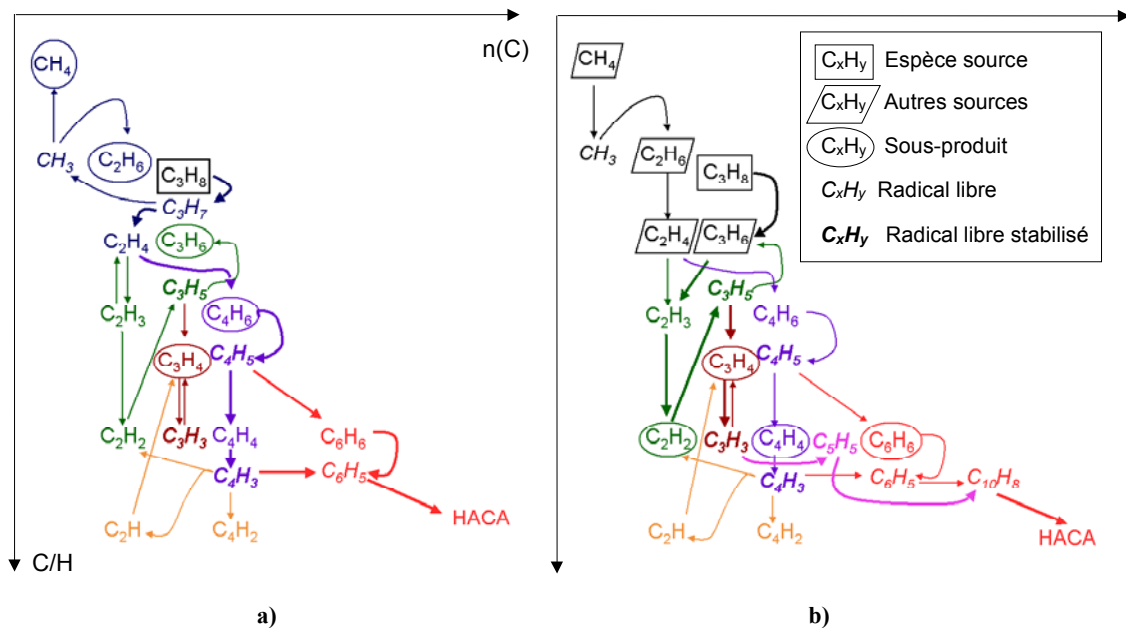


Figure 23 : Voies réactionnelles privilégiées pour la formation du benzène à partir du précurseur propane à $T=1100\text{K}$ (a) et $T=1300\text{K}$ (b) [Descamps, 1999]

phase gazeuse, Féron émet des hypothèses concernant la nature des groupes d'espèces « B » et « C » [Féron et al., 1999B]. Les espèces de type « B » seraient plutôt des **espèces de type aliphatiques** telles que l'**acétylène** ou l'**éthylène**, ou des radicaux relatifs à ces espèces, qui sont formés au cours des premières étapes de la pyrolyse du propane. Des **HAP** sont quant à eux proposés pour les espèces de type « C ». On notera que, quelques années plus tôt, Dupel proposait déjà ces types d'espèces comme précurseurs effectifs des dépôts LL et LR, formés au cours de la pyrolyse du propane ou du méthane, dans un réacteur de CVI pulsée [Dupel et al., 1995]. On notera également que ces hypothèses sont contradictoires avec celles de Lieberman et Pierson, ainsi que celles de Benzinger et Hüttinger, qui proposaient la formation du PyC LR plutôt à partir de petites espèces et la formation du PyC LL plutôt à partir d'espèces lourdes de type aromatique [Lieberman et Pierson, 1974, 1975 ; Benzinger et Hüttinger, 1999C].

Les travaux de Lavenac s'inscrivent dans la continuité des travaux de Féron [Lavenac, 2000, 2001A et B]. Il approfondit la compréhension des mécanismes homogènes et hétérogènes de formation des pyrocarbones LL et LR, en s'intéressant plus particulièrement à la **transition de microtexture LL→LR**, mise en évidence à partir du précurseur **propane**, pour une pression de **2kPa**. Il travaille généralement à une température fixée de **1000°C** et corrèle les résultats de plusieurs approches expérimentales, en faisant varier le **facteur temps de séjour**, qui induit la transition considérée.

En ce qui concerne les **réactions en phase homogène**, le travail de Lavenac présente l'originalité d'approfondir la connaissance de la composition de la phase gazeuse en espèces aromatiques de masses élevées (jusqu'à environ $300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), au moyen d'une analyse ex-situ des espèces lourdes par un couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (CG/SM). Dans les conditions de dépôt LL, les espèces aromatiques présentes sont majoritairement des molécules contenant un nombre impair d'atomes de carbone, non planes, avec présence de carbone de type sp^3 , qu'il nomme « **HPAP** » (Hydrocarbures Partiellement Aromatiques Polycycliques) pour les distinguer des « **HAP** ». Ces dernières sont des molécules totalement aromatiques planes et plutôt compactes ; elles sont présentes majoritairement dans les conditions de dépôt LR et ont des masses plus élevées que dans les conditions de dépôt LL. En accord avec Féron, Lavenac propose comme précurseurs effectifs des dépôts les molécules suivantes: **des petites espèces aliphatiques ou éventuellement des HPAP, résultant d'une maturation peu avancée, pour le dépôt LL, et des HAP plans et compacts, nécessitant une maturation plus poussée, pour le dépôt LR.**

L'originalité principale du travail de Lavenac réside dans l'effort porté sur la compréhension des **processus hétérogènes** de formation des pyrocarbones laminaires, dont il distingue les étapes de nucléation et de croissance.

L'étude des premiers instants de formation du dépôt sur des substrats de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), par MEB et STM (Scanning Tunneling Microscopy ou

microscopie à effet tunnel), apporte des informations sur l'**étape de nucléation**. Dans le cas du dépôt LL, cette dernière est lente, difficile et localisée : la nucléation s'effectue sur les sites réactifs de surface (défauts du substrat, bords de plans graphitiques...). La **chimisorption** d'espèces gazeuses aliphatiques ou éventuellement de HPAP peu maturés réactifs est alors envisagée pour décrire cette étape. Dans le cas du dépôt LR, l'étape de nucléation est rapide, facile et uniforme : elle est indépendante de la densité de sites réactifs en surface. Un processus hétérogène physique plutôt que chimique est proposé: la **physisorption** de HAP de masse relativement élevée.

Enfin, une étude plus approfondie des dépôts en terme de composition et de nanostructure contribue également à améliorer la compréhension des processus hétérogènes, notamment en terme de croissance des couches de graphène. Des analyses ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) révèlent un taux d'hydrogène résiduel plus important dans les dépôts de type LR que dans les dépôts de type LL (3 à 4% au lieu de 1 à 2%). Ceci traduit une **déshydrogénation hétérogène importante pour former le pyrocarbone LL**. Au contraire pour le dépôt LR, la déshydrogénation s'effectue principalement en phase homogène pour former des HAP compacts de taille importante, précurseurs du dépôt et la déshydrogénation hétérogène reste très limitée. Les observations des dépôts en MET aboutissent aux conclusions suivantes. **Dans le cas du dépôt LL, la croissance latérale hétérogène est importante**. Elle s'effectue par chimisorption d'espèces aliphatiques ou éventuellement de HPAP non plans, qui engendre la formation de couches de graphène très étendues, présentant des courbures, qui induisent une désorientation par rapport au substrat. Pour le dépôt LR, l'extension latérale des couches de graphène est nettement plus réduite. Les couches sont planes et s'empilent parallèlement au substrat. L'étape hétérogène de formation du pyrocarbone LR correspondrait donc principalement à l'empilement de HAP plans, de tailles relativement importante, par physisorption. La croissance latérale hétérogène des couches, qui s'accompagne notamment de réactions de déshydrogénation et de recombinaison entre HAP, demeure très réduite.

Au moyen d'une approche purement théorique, Descamps s'est principalement intéressé aux **réactions homogènes mises en jeu lors de la pyrolyse du propane [Descamps, 1999, 2001]**. A partir de données bibliographiques et grâce à des méthodes de réduction de mécanisme, il construit un modèle de chimie complexe qui compte 40 espèces chimiques et 136 réactions. Il propose des voies réactionnelles privilégiées pour la décomposition du propane, puis pour la maturation de la phase gazeuse jusqu'au benzène à partir des espèces aliphatiques et enfin pour la formation des premières espèces polyaromatiques, jusqu'au phénanthrène, $C_{14}H_{10}$ (figure 23). La formation des molécules aromatiques est explicitée par un mécanisme itératif de type HACA (Hydrogen Abstraction, Condensation of Acetylene) initialement proposé par Frenklach [Frenklach et Warnatz., 1987]. La fiabilité de ce modèle pour les espèces légères a pu être vérifiée d'un point de vue

semi-quantitatif : Descamps compare les évolutions des pressions partielles des différentes espèces, en fonction des paramètres temps de séjour et température, avec les évolutions obtenues expérimentalement par spectrométrie IRTF par Lavenac.

Enfin, Descamps tente de corrélérer la composition de la phase gazeuse, obtenue de manière théorique, avec les transitions cinétiques et microtexturales observées par Féron à 2kPa. A température fixée, l'évolution des pressions partielles des premières molécules polyaromatiques, en fonction du facteur temps de séjour, révèle l'existence de temps d'incubation plus ou moins importants, nécessaires à leur formation en proportion non négligeable. **Il s'accorde donc avec Féron et Lavenac pour proposer des HAP comme précurseurs effectifs du dépôt LR.**

Contrairement à Descamps, Reuge part d'un **modèle chimique quantitatif simple réduit à deux espèces gazeuses** pour modéliser le dépôt de pyrocarbone à partir du précurseur propane, en faisant la synthèse des précédents travaux [Reuge, 2002]. Ce modèle s'inspire de celui développé par Féron pour la CVD du pyrocarbone à 2kPa. Il définit des « espèces moyennes » représentatives pour les groupes d'espèces « B » et « C », précurseurs effectifs des dépôts LL et LR : $C_2H_{14/3}$ pour les espèces « B », présumées de type aliphatiques, et l'anthracène, $C_{14}H_{10}$, pour les espèces « C », sensées être des HAP (schéma 2). $C_2H_{14/3}$ est une espèce moyenne qui tient compte des proportions de l'ensemble des espèces aliphatiques en C_1 et C_2 présentes majoritairement en phase gazeuse avec le dihydrogène et provenant de la décomposition du propane, d'après les calculs de Descamps. L'anthracène, HAP le plus lourd considéré par Descamps, est un candidat adapté pour les espèces « C », dans la mesure où son temps d'incubation, à une température fixée, coïncide avec la transition cinétique et microtexturale LL→LR, observée lorsque le temps de séjour augmente.

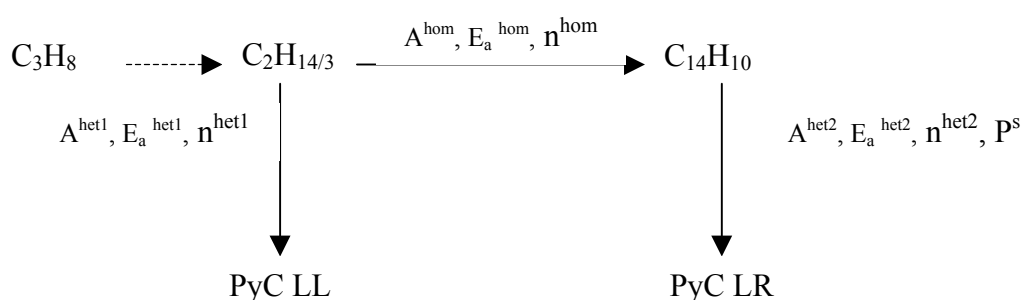


Schéma 2

Il considère une réaction globale homogène, qui conduit à la formation de $C_{14}H_{10}$ à partir de $C_2H_{14/3}$ et deux réactions globales hétérogènes qui conduisent à la formation des pyrocarbones LL et LR. La réaction homogène de décomposition du propane en $C_2H_{14/3}$ n'est pas prise en compte. En effet, d'après les calculs de Descamps, Reuge considère que le

propane arrive entièrement décomposé en 75% de $C_2H_{14/3}$ et 25% de H_2 à son entrée dans la zone chaude. Pour chacune des réactions globales, il tente de quantifier les grandeurs cinétiques correspondantes : énergies d'activation (E_a), facteurs pré-exponentiel (A) et ordres réactionnels (n). Il introduit une grandeur limite, la pression seuil P^s : elle représente la quantité minimale de $C_{14}H_{10}$ nécessaire pour permettre la transition microtexturale LL→LR. La détermination de certains de ces paramètres s'effectue grâce aux données expérimentales cinétiques obtenues par Féron et à partir de certains résultats qui seront présentés dans ce mémoire (cf. chapitre III). Les autres paramètres sont ajustés de telle sorte que les courbes d'évolution de la vitesse de dépôt CVD en fonction du facteur temps du séjour, obtenues expérimentalement par Féron, coïncident avec les courbes théoriques.

Avec des jeux de paramètres adaptés, ce modèle permet de **reproduire correctement la cinétique de la CVD du pyrocarbone à partir du précurseur propane**. Néanmoins, des essais d'infiltration réalisés sur des pores modèles, ont montré que ce modèle nécessite d'être complexifié par l'ajout d'autres espèces gazeuses, pour simuler les phénomènes de CVI (cf. chapitre VI).

I - III/ Objectifs de l'étude

L'élaboration industrielle des composites C/C par voie gazeuse (CVI) met en jeu des processus physico-chimiques complexes, contrôlés par de nombreux paramètres opératoires. Au sein de préformes fibreuses, un dépôt de pyrocarbone homogène et de nature donnée est recherché, ce qui constitue un problème particulièrement délicat. Dans ce cadre, la **compréhension des mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires** constitue un enjeu important. Elle doit effectivement permettre une meilleure maîtrise du procédé industriel.

L'étude bibliographique, loin d'être exhaustive, a montré que les connaissances sur les mécanismes de formation des pyrocarbones restent encore limitées. D'une part, il peut être reproché à certains auteurs de proposer des mécanismes sans préciser la nature des pyrocarbones formés. D'autre part, si les réactions en phase homogène ont généralement fait l'objet d'études détaillées et sont relativement bien comprises, les **mécanismes hétérogènes restent quant à eux encore mal connus**. Les connaissances actuelles demeurent très qualitatives et les auteurs se limitent souvent à proposer différentes natures de précurseurs effectifs des dépôts (espèces légères ou espèces lourdes de type aromatique ou polyaromatique), au vu de la composition de la phase gazeuse.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans la continuité de ceux menés par Féron et Lavenac, qui ont mis en évidence et ont cherché à expliquer la transition

microtexturale d'un pyrocarbone **Laminaire Lisse (LL)** vers un pyrocarbone **Laminaire Rugueux (LR)**, observée par augmentation des facteurs température et temps de séjour, à 2kPa, à partir du propane [Féron et al., 1998, 1999A et B ; Lavenac et al., 2000, 2001A et B].

L'objectif de la présente étude a consisté à d'approfondir la compréhension des mécanismes de formation de ces deux natures du pyrocarbone, le pyrocarbone LR constituant un matériau plus particulièrement recherché par les industriels (notamment pour ces propriétés thermo-mécaniques et tribologiques). La **compréhension de l'étape hétérogène** a constitué plus particulièrement un des buts principaux de ce travail.

Pour se faire, les études ont été menées à partir du **précurseur propane**, dans un **réacteur isotherme-isobare**, identique à celui utilisé par Féron et Lavenac. La température de travail a généralement été fixée à **950°C** : cette température permet effectivement de dissocier nettement différents comportements cinétiques, révélateurs de mécanismes de dépôt distincts [Féron, 1999A]. Les différents paramètres étudiés ont été le **temps de séjour**, la **pression totale** et le **rapport S/V**. Le paramètre pression, non pris en compte par Féron et Lavenac, constitue en effet un facteur susceptible d'influencer les réactions chimiques (homogènes comme hétérogènes) mises en jeu, qui font intervenir une phase gazeuse. Le rapport S/V constitue quant à lui un paramètre susceptible de favoriser les réactions hétérogènes par rapport aux réactions homogènes, lorsque la valeur de ce rapport est suffisamment élevée. Si la **CVD** du pyrocarbone a plus particulièrement été étudiée, la **CVI** a également été abordée dans ce cadre. Enfin, l'exploration de temps de séjour très faibles, qui favorise les réactions hétérogènes, a constitué une autre originalité de ce travail. Le chapitre II décrit le réacteur utilisé, définit les différents paramètres étudiés et rassemble les différentes conditions expérimentales explorées.

Pour répondre aux objectifs fixés, une étude multi-approche expérimentale, similaire à celle employée par Féron, a été menée : une **étude cinétique**, une **analyse de la texture des dépôts** à l'échelle micrométrique et nanométrique (par différentes techniques de microscopie), ainsi qu'une **analyse de la composition de la phase gazeuse** (au moyen de 4 techniques analytiques). Les chapitres III, IV et V présentent respectivement ces études et complètent la compréhension des mécanismes, en corrélant progressivement les résultats de ces différentes approches. Le chapitre VI présente une proposition finale de mécanismes de formation des différentes natures de pyrocarbone mises en évidence et tente d'expliquer les différentes transitions observées entre ces matériaux.

CHAPITRE II : Le réacteur I-CVI et les paramètres opératoires

<u>II - I/ Description du réacteur d'I-CVI</u>	p50
II - I. 1/ Le réacteur	p50
II - I. 2/ Possibilité de couplage à d'autres dispositifs	p50
<u>II - II/ Les paramètres expérimentaux étudiés</u>	p52
II - II. 1/ Le facteur pression, P	p52
II - II. 2/ Le facteur temps de séjour, t_s	p52
II - II. 3/ le facteur température, T	p54
<u>II - II. 3. 1/ Technique d'étalonnage en température utilisée lors des travaux précurseurs</u>	p55
<u>II - II. 3. 2/ Représentativité de la mesure de température</u>	p55
<u>II - II. 3. 3/ Démarche d'étalonnage du facteur température dans la présente étude</u>	p59
II - II. 4/ le facteur S/V	p61
<u>II - III/ Bilan</u>	p63

CHAPITRE II : Le réacteur d'I-CVI et les paramètres opératoires

Les mécanismes de formation d'un pyrocarbone de nature donnée dépendent des conditions expérimentales, qui régissent la pyrolyse de l'hydrocarbure gazeux précurseur. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont effectivement liés au type de réacteur de CVD/CVI utilisé ainsi qu'aux paramètres opératoires employés, qu'il convient donc de décrire précisément.

Les paramètres critiques qui contrôlent les réactions en phase homogène et donc le processus de dépôt de pyrocarbone sont les suivants :

- la nature du gaz précurseur et sa concentration
- la pression totale du mélange gazeux
- la température du mélange gazeux et du substrat
- le temps de séjour du gaz (ou temps de résidence)
- la géométrie du réacteur et du substrat, et notamment le rapport S/V (surface disponible pour le dépôt par rapport au volume occupé par le gaz au cours de sa pyrolyse).

On notera que ces facteurs sont clairement énoncés dès 1969 par Bokros, qui réalise des dépôts de pyrocarbone en lit fluidisé pour l'industrie nucléaire [Bokros, 1969].

Le réacteur utilisé dans la présente étude est de type **isotherme-isobare**.

Parmi les paramètres expérimentaux gouvernant le processus de dépôt, le précurseur employé au cours de l'ensemble du travail est le **propane pur** (C_3H_8). En général, l'ensemble de l'étude a été mené pour une **température fixée de 950°C**. Enfin, il a été choisi de faire varier les paramètres qui suivent : la **pression totale** du mélange gazeux, le **temps de séjour** du gaz, ainsi que le **facteur S/V**.

La démarche choisie pour comprendre les mécanismes de formation du pyrocarbone consiste à corréliser trois types d'étude pour un jeu de paramètres opératoires donnés : une étude des cinétiques de dépôt, une étude de la nature des pyrocarbones formés et une analyse de la composition de la phase gazeuse correspondante. Il est donc indispensable de maîtriser parfaitement ces paramètres afin de réaliser des expériences dans des conditions de pyrolyse comparables et reproductibles. Enfin, cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux d'O. Féron et de J. Lavenac [Féron, 1998, 1999A et B ; Lavenac, 2000, 2001A et B]. Il convient donc de définir clairement les conditions expérimentales employées, là encore dans un souci de reproductibilité. Il s'agit notamment de préciser la signification, la représentativité, les limites de validité ainsi que les méthodes de mesure des différents facteurs opératoires.

Dans ce but, la première partie de ce chapitre s'attachera à décrire le dispositif expérimental utilisé, à savoir le réacteur d'I-CVI. La seconde partie décrira les différents paramètres opératoires étudiés.

II - I/ Description du réacteur d'I-CVI

II - I. 1/ Le réacteur

Le réacteur d'I-CVI utilisé, schématisé en figure 1, est le même que celui employé par O. Féron et J. Lavenac.

Il s'agit d'un réacteur à parois chaudes, constitué principalement d'un tube en verre de silice (longueur : 700mm ; diamètre interne : 34mm), disposé verticalement dans une enceinte en acier inoxydable, qui comprend les éléments chauffants et dont les parois sont refroidies par un circuit d'eau. En cours de manipulation, cette enceinte est parcourue par un flux d'argon.

Le tube est chauffé dans sa partie centrale par un système d'induction radio-fréquence externe au tube. Le dispositif de chauffage comprend un suscepteur annulaire en graphite de 130mm de long, entouré d'une bobine inductrice, parcourue par un courant d'eau et alimentée par un générateur haute fréquence.

L'alimentation en gaz précurseur propane (99,995%) se fait en amont du réacteur. Ce dernier fonctionne sous pression réduite, grâce à une pompe à palettes, située en aval du réacteur. Des pièges cryogéniques refroidis à l'azote liquide, intercalés entre le réacteur et la pompe, permettent de récupérer les hydrocarbures gazeux par condensation.

Les conditions expérimentales utilisées assurent un régime d'écoulement laminaire dans un réacteur de cette géométrie [Langlais et al., 1991].

Les dispositifs permettant le contrôle des paramètres ajustables (pression, température et débit de propane) seront décrits dans la seconde partie.

II - I. 2/ Possibilité de couplage à d'autres dispositifs

Le réacteur d'I-CVI peut être couplé à d'autres dispositifs suivant le type d'étude envisagée :

- couplage à une microbalance pour les études cinétiques (cf. chapitre III)
- couplage à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour l'analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces légères (cf. chapitre V)

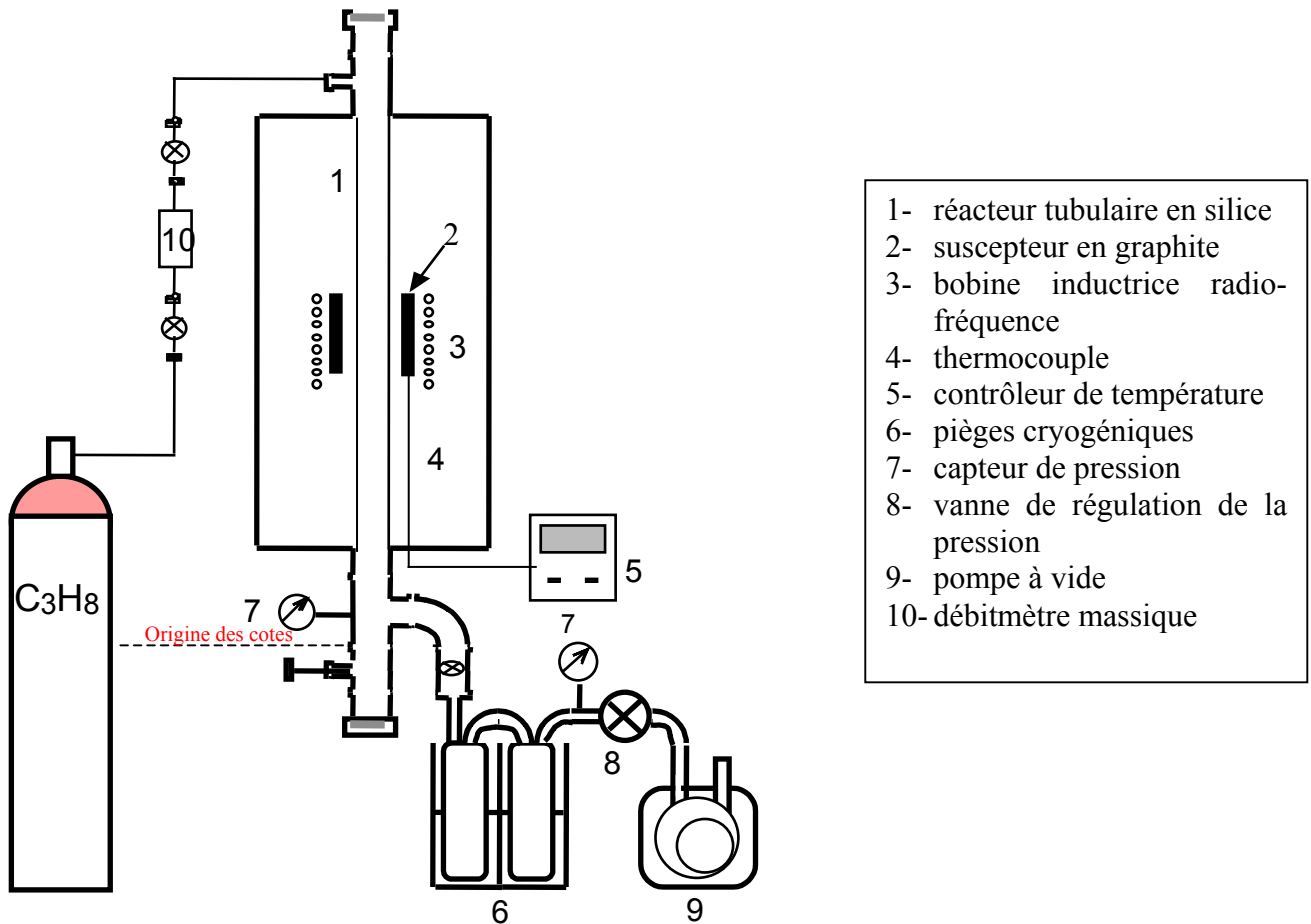


Figure 1 : Schéma du réacteur d'I-CVI

II - II/ Les paramètres expérimentaux étudiés

II - II. 1/ Le facteur pression, P

La mesure du facteur pression s'effectue après les pièges cryogéniques à l'aide d'un capteur¹ qui couvre la gamme de 0 à 13,3kPa (figure 1). Sous flux gazeux, la pression est régulée à la fois à l'intérieur du tube réacteur et à l'intérieur de l'enceinte, au moyen d'une vanne « papillon » motorisée², ceci dans le but d'éviter des différences de pression entre l'intérieur et l'extérieur du tube, susceptibles de créer des contraintes qui le fragiliseraient.

Le fait que le contrôle de la pression ne soit pas effectué au voisinage immédiat du réacteur peut induire de légères différences de pression entre la zone de dépôt et la zone où la mesure est réalisée, à cause de phénomènes de pertes de charge. Un tel positionnement du capteur de pression a été choisi, d'une part, à cause de l'encombrement dû au dispositif d'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie IRTF (chapitre V) et, d'autre part, pour éviter un encrassement du capteur par les goudrons formés en aval. Cette technique n'engendre cependant pas de problèmes notables du fait que toutes les mesures sont effectuées de façon similaire dans les différents cas d'étude, dont les résultats seront comparés. C'est notamment le cas entre la présente étude et celles réalisées par O. Féron et J. Lavenac.

L'étude de l'influence du facteur pression sur la transition cinétique et microtexturale LL→LR, classiquement observée à 2kPa, constitue l'axe principal du travail [Féron, 1998, 1999A].

La gamme de pression étudiée est relativement réduite : $0,5\text{kPa} \leq P \leq 8\text{kPa}$ (étude cinétique et détermination d'ordres réactionnels apparents).

En général, trois pressions sont plus particulièrement comparées au cours des différents types d'études corrélées :

- **P=0,5kPa**
- **P=2kPa**, pression employée dans les travaux d'O. Féron et de J. Lavenac, qui constituent une référence pour les travaux présentés dans ce mémoire
- **P=5kPa**

II - II. 2/ Le facteur temps de séjour, t_s

Le facteur temps de séjour, t_s, est une grandeur moyenne qui représente la durée de passage du mélange gazeux dans la **zone réactionnelle**.

¹ MKS Baratron 127

² MKS 253-A

Cette dernière est également désignée sous le terme de **zone chaude** et sa délimitation reste très arbitraire. Elle correspond approximativement au domaine où un dépôt de pyrocarbone se forme sur les parois du réacteur. Dans la configuration étudiée, la zone chaude a été définie comme une colonne de 100mm de hauteur et de 34mm de diamètre, ce qui correspond à un volume réactionnel, V_r , d'environ 91cm^3 . La détermination de la position de la zone réactionnelle dans le tube sera explicitée dans la partie suivante.

Le temps de séjour est fonction du volume réactionnel et du débit volumique du mélange gazeux dans la zone chaude. Au vu de la complexité des réactions chimiques homogènes et hétérogènes qui ont lieu dans la zone réactionnelle et qui induisent des variations de nombre de moles de gaz notables, il n'est pas possible de déterminer le débit réel du mélange en zone chaude. Ce débit est donc assimilé à celui qu'aurait le précurseur initial (propane) dans la zone chaude s'il ne subissait pas de décomposition (Q). Le temps de séjour a donc été calculé selon la relation suivante :

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

où V_r : volume réactionnel

Q : débit volumique du précurseur en zone chaude s'il ne subissait pas de décomposition

Q° : débit volumique du précurseur exprimé dans les conditions standards (à la pression $P^\circ=101300\text{Pa}$ et à la température $T^\circ=298\text{K}$)

T : température moyenne des gaz dans la zone chaude, exprimée en Kelvin

P : pression du mélange gazeux en zone chaude, exprimée en Pa

Le débit volumique du gaz précurseur en zone chaude est calculé à partir du débit volumique du gaz exprimé dans les conditions standards. Il est donc nécessaire de connaître la pression et la température du gaz en zone chaude. Pour le facteur température, l'approximation suivante est réalisée : la température dans la zone chaude est considérée comme étant à peu près constante et égale à la température moyenne dans cette zone (cf. partie II - II. 3/).

Enfin, le facteur temps de séjour est un paramètre **défini dans le milieu libre**. Cette grandeur reste représentative à condition que le **substrat employé soit non poreux** et que **son volume demeure très inférieur à celui du volume réactionnel**. A l'intérieur d'un milieu poreux, cette définition du temps de séjour n'est plus valable et ce paramètre devient alors difficilement estimable [Delhaès, 2002]. La présente étude, qui s'est principalement

intéressée à la compréhension des mécanismes de CVD du pyrocarbone, sur des substrats de volume réduit (cf. partie II - II. 4/) reste dans les limites de validité du paramètre temps de séjour.

A pression et température fixées, le temps de séjour est imposé par le débit volumique du gaz précurseur. Expérimentalement, le débit de propane est régulé en amont du réacteur au moyen de débitmètres massiques³ (figure 1).

La gamme de temps de séjour explorée dans le présent travail est relativement étendue par rapport aux travaux antérieurs d'O. Féron et de J. Lavenac, notamment du côté des très faibles temps de séjour, afin de diminuer la contribution des réactions homogènes par rapport aux réactions hétérogènes: **t_s compris entre 0,008s** (pour T=950°C et P=0,5kPa) et **8s** (pour T=950°C et P=5kPa). Cette large gamme d'étude a nécessité l'emploi de 3 types de débitmètres massiques couvrant les gammes de débits suivantes : 0-2000sccm, 0-100sccm et 0-5sccm (sccm : cm³.min⁻¹ dans les conditions standards).

II - II. 3/ Le facteur température, T

La maîtrise du facteur température constitue un point particulièrement délicat. Il convient de définir clairement comment la mesure de ce paramètre est effectuée et ce qu'il représente. Le contrôle de ce facteur est essentiel, notamment pour les études cinétiques de CVD du pyrocarbone, sachant que les vitesses de dépôt sont particulièrement sensibles à la température.

La température à l'intérieur du suscepteur en graphite (température de consigne (T_c)) est imposée par un système de régulation : la puissance du générateur radio-fréquence est ajustée par un régulateur de type PID⁴ asservi à un thermocouple⁵, dont l'extrémité débouche au cœur du suscepteur (figure 1).

Pour déterminer la température de consigne nécessaire à l'établissement d'une température fixée dans la zone chaude, des études thermiques préalables s'avèrent nécessaires.

³ Brooks type 5850TR

⁴ Eurotherm

⁵ thermocouple de type K (chromel-alumel)

II - II. 3. 1/ Technique d'étalonnage en température utilisée lors des travaux antérieurs [Féron, 1998 et 1999A]

Un thermocouple dont l'extrémité se déplace le long de l'axe du réacteur, permet de réaliser des profils thermiques dans la zone de tube chauffée par le suscepteur, pour une température de consigne donnée. Ces profils sont réalisés dans des conditions les plus proches possibles des conditions d'études ultérieures : sous flux de propane ($P=2\text{kPa}$), pour des temps de séjours modérés (1 à 2s) et avec un dépôt de pyrocarbone sur le tube, ce qui permet de prendre en compte l'effet d'écrantage du rayonnement thermique issu du suscepteur.

Les profils paraboliques obtenus permettent de définir, **de façon arbitraire**, une **zone chaude de 100mm**. La température dans cette zone est considérée comme **quasi-isotherme** et égale à la température moyenne dans ce domaine ($T=T_{\text{moy}}\pm 25^\circ\text{C}$).

Il a été choisi de positionner les substrats lors des expériences de CVD ou de CVI plutôt en **sortie de zone chaude** afin de prendre en compte l'effet des réactions homogènes sur le processus de dépôt. Les substrats sont positionnés à une cote telle que la température à ce niveau soit égale à la température moyenne sur toute la longueur de la zone chaude, mesurée sur les profils thermiques. **Cette température moyenne mesurée est considérée comme étant égale à la température moyenne des gaz dans la zone chaude et est définie comme représentant la température de dépôt.**

II - II. 3. 2/ Représentativité de la mesure de température – influence du facteur temps de séjour

A température de consigne et pression fixées, O. Féron et J. Lavenac ne se sont pas intéressés à l'influence du facteur temps de séjour, t_s , ou du débit de propane, Q° , sur la thermique du réacteur. Or, le présent travail s'attachera entre autres à étudier le dépôt de pyrocarbone pour des temps de séjour très faibles, correspondant à des débits très élevés. Si la conduction de la chaleur dans la phase gazeuse est suffisamment rapide pour permettre l'établissement d'un champ de température relativement homogène pour des débits modérés, cela n'est certainement plus le cas pour des débits élevés, où d'importants gradients de température peuvent s'établir dans la phase gazeuse entre les parois chaudes et l'axe du réacteur. Il a donc été décidé d'effectuer une étude thermique préalable du réacteur en fonction du paramètre temps de séjour afin de confirmer et d'estimer l'étendue de ce phénomène. Cette étude repose sur des données expérimentales et théoriques.

Le travail de modélisation de la thermique du réacteur utilisé a été réalisé par N. Reuge, au moyen du code Flux-Expert [Reuge, 2002]. Il a tenté de déterminer dans différentes conditions de temps de séjour, la température du gaz qui traverse la zone chaude, ainsi que la température d'un thermocouple placé à contre-courant du flux gazeux ou d'un

substrat cylindrique en graphite, situés sur l'axe du réacteur, à la cote déterminée par O. Féron, *i.e.* en sortie de zone chaude [Féron, 1999A].

La nature de l'ensemble des espèces gazeuses présentes en zone chaude provenant de la décomposition du propane étant impossible à déterminer, et la conductivité thermique du mélange gazeux restant donc inconnue, un mélange gazeux très simplifié constitué de 50% de propane et de 50% de dihydrogène est considéré. Ce mélange est chauffé exclusivement par conduction et convection ; il est transparent au rayonnement. Le régime d'écoulement est de type laminaire. Pour le thermocouple et le substrat, le transfert de chaleur s'effectue uniquement par rayonnement des parois du tube.

Les calculs ont été effectués pour une pression de **2kPa** et pour des temps de séjour de **0,07s** et **0,02s**. La température au niveau des parois, qui sert de conditions aux limites, a été mesurée expérimentalement, à l'aide d'un thermocouple en contact avec les parois, pour une température de consigne fixée de 1053°C.

N. Reuge aboutit aux conclusions suivantes :

- Quels que soient les débits de gaz considérés, **la mesure de température donnée par le thermocouple est fortement influencée par l'effet du rayonnement des parois du tube. Le thermocouple indique une température intermédiaire entre celle du mélange gazeux et celle des parois du tube.** La température du mélange gazeux est d'autant plus faible par rapport à celle des parois du tube que le débit de gaz est élevé.

- **Pour des temps de séjour pas trop faibles** (ou des débits de gaz pas trop élevés), **les températures du thermocouple ou du substrat, des parois, ainsi que du mélange gazeux sont à peu près équivalentes** (pour $t_s=0,07s$, l'écart de température entre le thermocouple et le gaz n'est que de 20°C). Dans ces conditions, **la mesure effectuée expérimentalement à l'aide d'un thermocouple est bien représentative de la température du gaz ou d'un substrat.**

- **Pour des temps de séjour trop faibles** (ou des débits de gaz trop élevés), **la température du gaz est très nettement inférieure à celle indiquée par le thermocouple ou à celle d'un substrat** (pour $t_s=0,02s$, la différence de température atteint 150 à 200°C) (cf. figure 2). Cette dernière est elle-même inférieure à la température au niveau des parois. En effet, lorsque le gaz passe trop rapidement dans la zone chaude, il n'a plus le temps de s'échauffer par conduction autant que ne s'échauffe le thermocouple ou le substrat grâce au rayonnement des parois. De plus, le mélange gazeux vient refroidir l'extrémité du thermocouple et la face supérieure du substrat, qui rencontrent le flux gazeux. Dans ces conditions, **la mesure de température effectuée par le thermocouple n'est donc plus représentative de la température des gaz.**

Ce phénomène a également pu être mis en évidence expérimentalement. La figure 3 montre le schéma du montage permettant de mesurer la température au niveau de la face

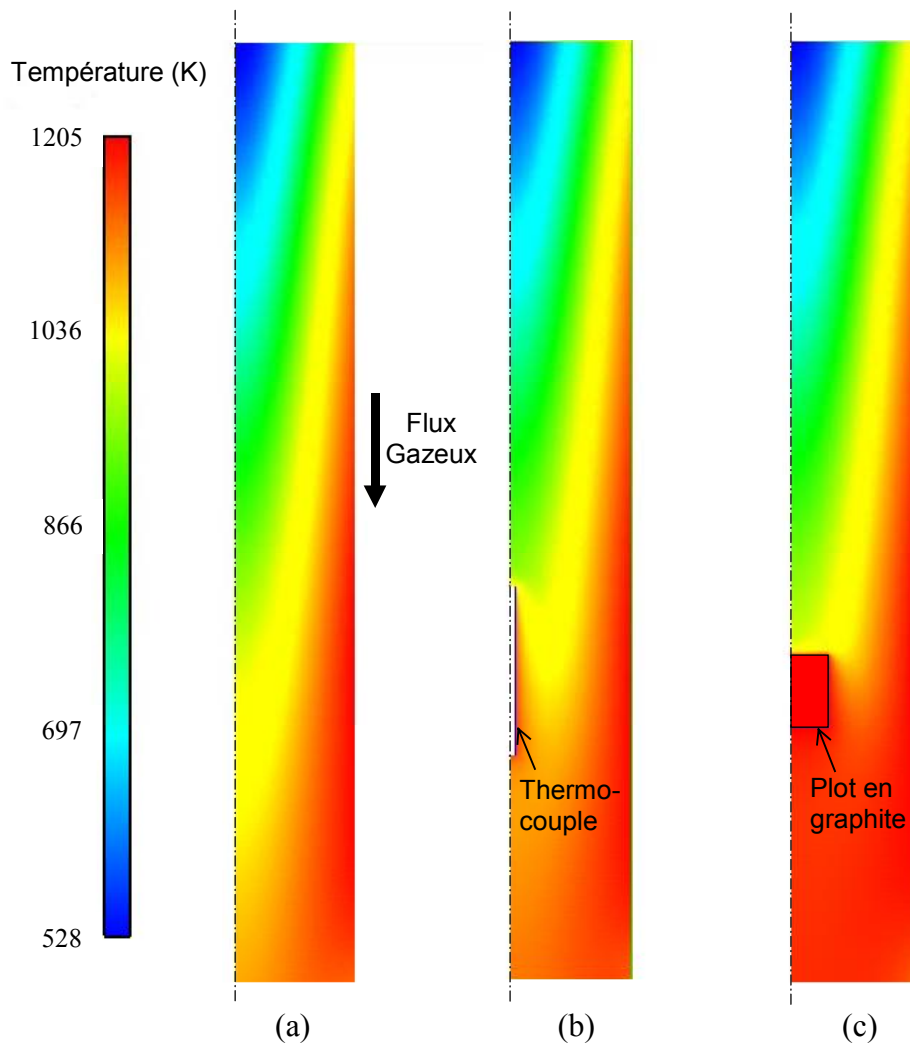


Figure 2 : Modélisation de la thermique du réacteur pour un mélange gazeux composé à 50% de propane et à 50% de dihydrogène, pour une pression de 2kPa, une température de consigne de 1053°C et un **temps de séjour de 0,02s [Reuge, 2002]**

Champ de température du gaz en zone chaude :

a/ réacteur seul ; b/ présence d'un thermocouple en zone chaude ; c/ présence d'un substrat en zone chaude (plot cylindrique en graphite – diamètre : 10mm ; hauteur : 10mm)

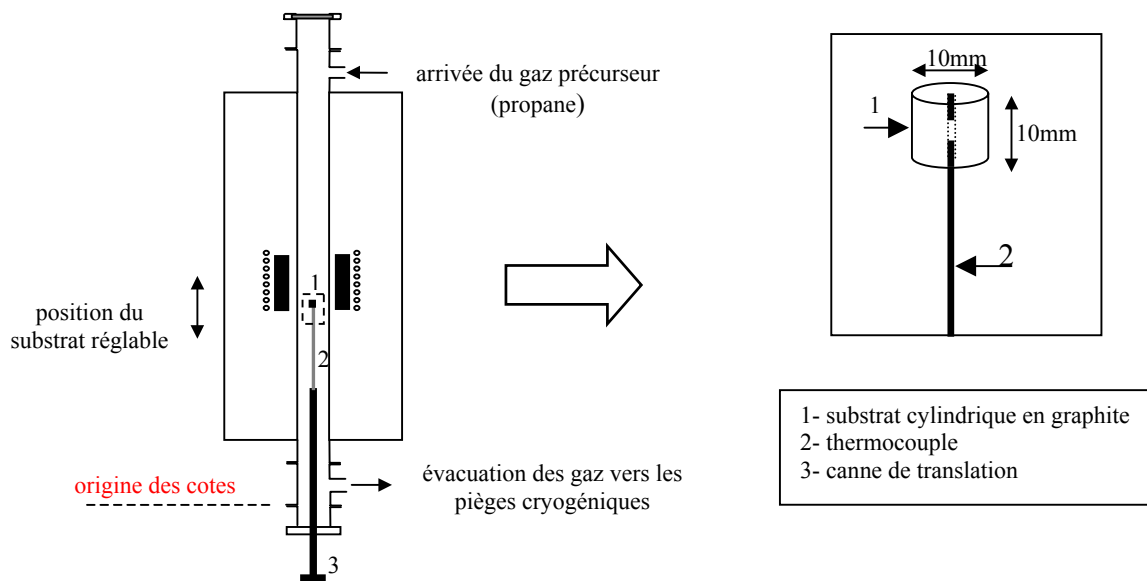


Figure 3 : Schéma du montage permettant l'étalonnage en température dans la présente étude

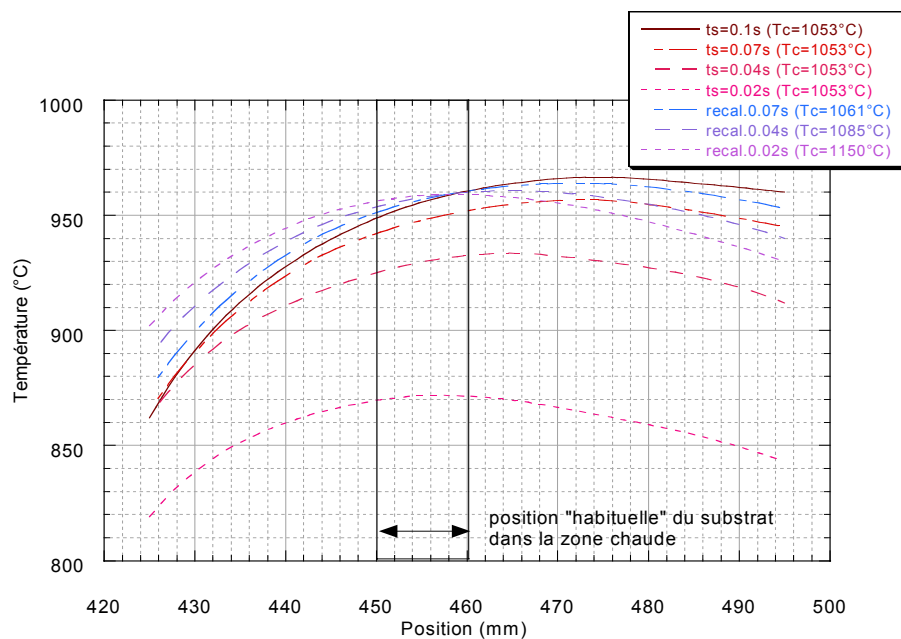


Figure 4 : Influence du temps de séjour sur les profils thermiques obtenus au niveau de la face supérieure du substrat, sous flux de propane, pour une pression de 2kPa et Tc=1053°C.

Corrections de consigne nécessaires pour avoir une température au niveau de la surface du substrat (en position pour les essais de CVD et CVI) indépendante du temps de séjour.

supérieure d'un substrat situé à une cote précise dans le réacteur, au moyen d'un thermocouple débouchant au niveau de cette face et rendu mobile sur l'axe du réacteur grâce à une canne de translation. Pour $T_c=1053^\circ\text{C}$ et $P=2\text{kPa}$, quelle que soit la position du substrat, à partir d'un temps de séjour inférieur à environ 0,07s, la température au niveau du substrat chute, et ceci d'autant plus que le temps de séjour est faible (figure 4). Le substrat se trouve alors effectivement refroidi par le mélange gazeux qui n'a pas eu le temps de s'échauffer à une température voisine de celle des parois, comme c'est le cas pour des temps de séjour plus élevés.

II - II. 3. 3/ Démarche d'étalonnage du facteur température dans la présente étude

Selon le montage précédemment défini, un profil de température est réalisé le long de l'axe du réacteur, sous flux de propane, à une pression fixée (en général, 2kPa), pour une température de consigne donnée, et un **temps de séjour de gaz modéré** (entre 1 et 3s) (figure 5). Contrairement aux études menées par O. Féron et J. Lavenac, la température est par contre mesurée au niveau de la face supérieure d'un substrat (identique à celui utilisé pour les études cinétiques) et non à partir d'un thermocouple seul placé en phase gazeuse. Aux temps de séjours considérés, ceci a peu d'importance car la température mesurée par un thermocouple seul ou un thermocouple débouchant au niveau de la face supérieure du substrat sont à peu près identiques entre elles et à la température du mélange gazeux. Une **zone chaude de 100mm de longueur** est arbitrairement définie et centrée autour de la cote correspondant à la température maximum, comme dans les travaux précurseurs. Une température moyenne est alors calculée au sein de cette zone à partir du profil, assimilable à la température moyenne des gaz ($T=T_{\text{moy}}\pm 30^\circ\text{C}$). Comme O. Féron, les substrats lors des essais ultérieurs sont placés en sortie de zone chaude à une cote égale à la température moyenne dans la zone chaude. Dans le cadre de cette étude, **pour des temps de séjour et des débits modérés, le facteur température représente donc la température au niveau de la face supérieure du substrat placé en sortie de zone chaude ; cette température représente également la température moyenne des gaz en zone chaude.**

Lorsque le substrat est placé en position de dépôt CVD/CVI, il est alors possible de définir la température de consigne à appliquer pour obtenir une température fixée au niveau du substrat.

Une fois la température de consigne définie, l'évolution de la température au niveau du substrat, en position fixée, est étudiée en fonction du paramètre temps de séjour, pour une pression donnée. On définit ainsi la **limite de temps de séjour en dessous de laquelle la température de surface du substrat chute sous l'effet d'un refroidissement du mélange gazeux précédemment mis en évidence**. En dessous de cette limite, il a donc été choisi d'effectuer des **corrections de consigne** (figure 4 et 6). Plus le temps de séjour est faible, plus

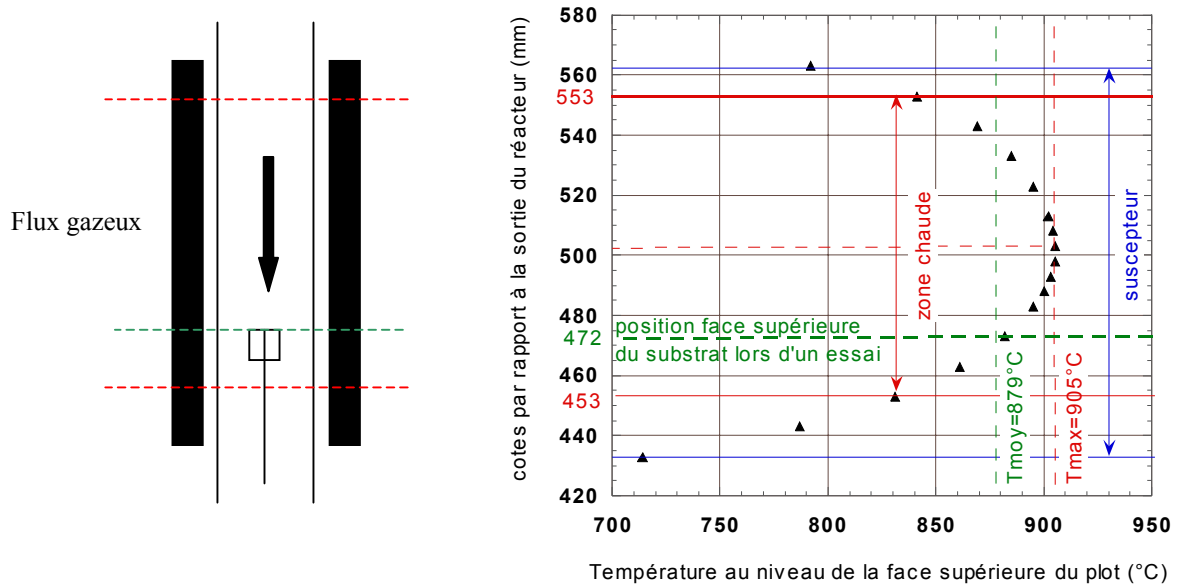


Figure 5 : Technique d'étalonnage en température utilisée dans la présente étude

Profil thermique : mesure de la température au niveau de la face supérieure du substrat en fonction de sa position repérée par rapport à l'origine des cotes (figure 3)

Positionnement de la zone chaude ; détermination de la température moyenne dans la zone chaude ; détermination de la position du substrat lors des essais ultérieurs de CVD et de CVI

Conditions : profil sous flux de propane ; $P=2\text{kPa}$; $T_c=1000^\circ\text{C}$; $Q^\circ=10\text{sccm}$ (t_s de l'ordre de 2s)

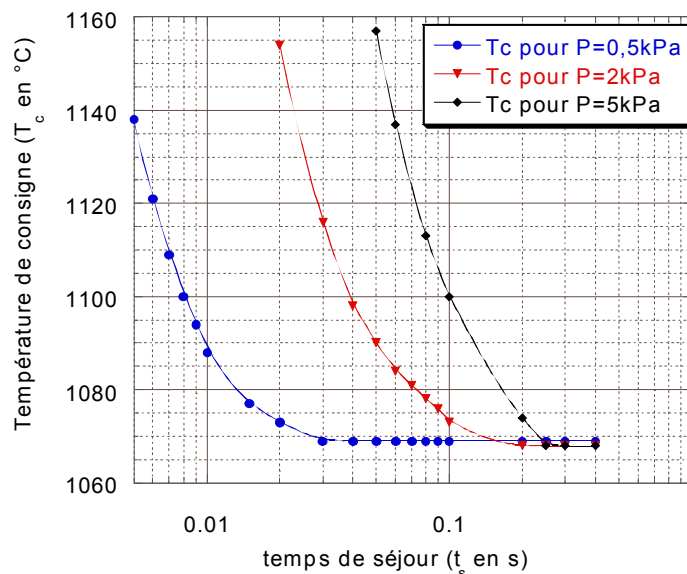


Figure 6 : Corrections de consigne effectuées pour 3 pressions ($P=0,5, 2$ et 5kPa) aux faibles temps de séjour, pour maintenir constante la température au niveau de la face supérieure du substrat à 950°C (substrat placé en position de CVD/CVI).

il est nécessaire d'augmenter la température de consigne afin de **maintenir au moins constante la température du substrat, indépendamment du facteur temps de séjour**. Pour les faibles temps de séjour, malgré ces corrections de consigne, la **température du gaz reste quant à elle indéterminée et inférieure à la température du substrat**, comme l'a montré N. Reuge. On notera que les temps de séjour calculés dans ces conditions sont alors sous-estimés par rapport à leur valeur réelle.

La plupart des études ont été menées pour une température de **950°C**.

La figure 6 montre à titre indicatif les corrections de consignes effectuées pour maintenir constante la température au niveau de la surface du substrat à **950°C**, pour les trois pressions les plus étudiées dans le présent travail :

- pour **P=0,5kPa**, corrections de consigne nécessaire pour environ **$t_s \leq 0,02s$ (ou $Q \geq 325$ sccm)**
- pour **P=2kPa**, corrections de consigne pour environ **$t_s \leq 0,1s$ (ou $Q \geq 260$ sccm)**
- pour **P=5kPa**, corrections de consigne pour environ **$t_s \leq 0,2s$ (ou $Q \geq 325$ sccm)**

A temps de séjour identique, la correction de consigne nécessaire est d'autant plus importante que la pression est élevée. En effet, un gaz est d'autant plus difficile à chauffer qu'il est plus dense. C'est en fait le débit massique qui conditionne l'échauffement du gaz.

Au cours de l'étude cinétique, une plus large gamme de température a été explorée afin de déterminer des énergies d'activation apparentes (cf. chapitre III) : **$900^\circ\text{C} \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$** .

II - II. 4/ Le facteur S/V

Le facteur S/V désigne le **rapport de la surface totale disponible pour le dépôt sur le volume de la zone où le gaz réagit (volume réactionnel)**. Il s'agit d'un facteur déterminant qui permet notamment de dissocier les réactions en phase homogène des réactions en phase hétérogène : **plus le paramètre S/V est élevé, plus les réactions hétérogènes sont favorisées par rapport aux réactions homogènes**.

Le tableau 1 présente les différents types de substrat considérés au cours des expériences de CVD du pyrocarbone, réalisées dans le cadre de ce travail, ainsi que les rapports S/V correspondants. En raison des volumes relativement réduits des substrats employés, le volume réactionnel a été considéré comme constant, quel que soit le substrat utilisé, et égal au volume de la zone chaude ($V_r \approx 90,8\text{cm}^3$).

Des expériences de CVI ont aussi été ponctuellement réalisées dans la présente étude, pour l'analyse de la microtexture des dépôts de pyrocarbone (cf. chapitre IV). Les

Nature du substrat ajouté en zone chaude	Surface du substrat ajouté (cm ²)	Type d'étude correspondante	Surface totale disponible pour le dépôt	Rapport S/V
Absence de substrat ajouté en zone chaude. Dépôt exclusivement sur les parois du réacteur en zone chaude	0cm ²	Analyse de la composition de la phase gazeuse : contribution principalement des réactions homogènes (cf. chapitre V)	$S_T = S_{\text{parois}} \approx 107 \text{cm}^2$	1,18cm ⁻¹
Plot cylindrique en graphite (recouvert de PyC au préalable) (figure 7a)	5cm ²	Etude cinétique : mesure des vitesses de dépôt CVD (cf. chapitre III)	$S_T = S_{\text{plot}} + S_{\text{parois}}$ $S_T \approx 112 \text{cm}^2$	1,23cm ⁻¹
Substrats de type nid d'abeille en alumine (préalablement recouvert de PyC) : S ₁ et S ₂ (figures 7b et 7c)	S ₁ =36cm ²	Analyse de la composition de la phase gazeuse : contribution des réactions hétérogènes (cf. chapitre V)	$S_T = S_1 + S_{\text{parois}}$ $S_T \approx 143 \text{cm}^2$	1,57cm ⁻¹
	S ₂ =264cm ²		$S_T = S_2 + S_{\text{parois}}$ $S_T \approx 371 \text{cm}^2$	4,09cm ⁻¹
Préforme fibreuse	≈ 1560 cm ²	Analyse des microstructures		≈ 17 cm ⁻¹

Tableau 1 : Rapport S/V suivant les différents substrats employés dans les expériences de CVD du pyrocarbone

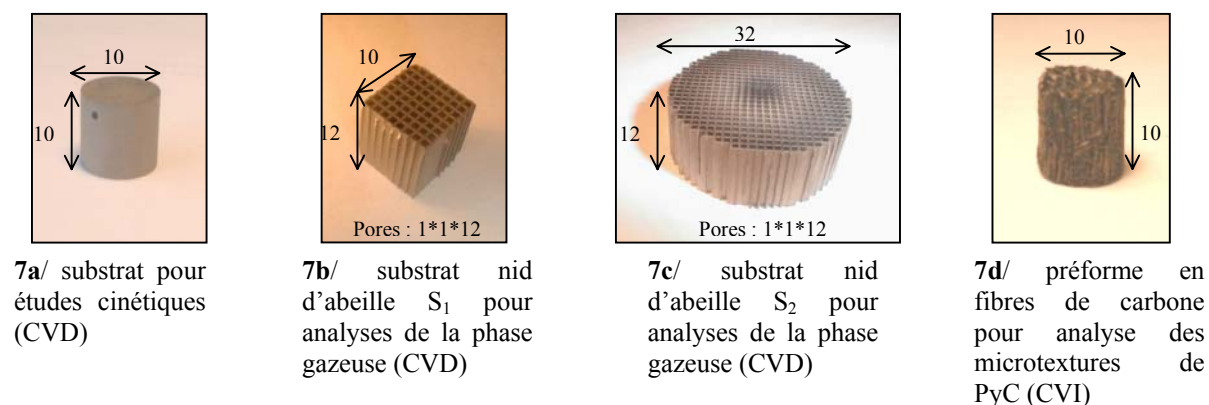


Figure 7 : Photographies des substrats utilisés pour les expériences de CVD et de CVI du pyrocarbone (dimensions exprimées en mm)

préformes de géométrie cylindrique employées (hauteur : 10mm ; diamètre : 10mm) développent un rapport S/V nettement plus élevé que les substrats utilisés en CVD (figure 7d).

II - III/ Bilan

La définition et le contrôle des paramètres opératoires constituent donc souvent un point délicat (température, temps de séjour et pression). Les mesures de ces facteurs ne sont pas absolues mais ce sont leurs valeurs relatives qui présentent un intérêt pour la démarche choisie pour la présente étude, qui se veut comparative.

Les mécanismes réactionnels de la CVD/CVI du pyrocarbone sont régis par le choix des conditions opératoires. Il convient d'être particulièrement prudent lorsqu'il s'agit de comparer les mécanismes de formation du pyrocarbone proposés par différents auteurs : les jeux de paramètres expérimentaux considérés sont souvent distincts ou non comparables, dans la mesure où les définitions et les approximations effectuées diffèrent. La définition de certains facteurs, tels que le temps de séjour ou la température, repose sur des considérations arbitraires (définition d'une zone chaude) ; il devient alors difficile de transposer ces paramètres d'un réacteur à un autre, surtout lorsque leurs géométries ne sont pas comparables.

Une vigilance particulière a donc été portée sur la technique de mesures des paramètres opératoires afin de se placer dans des conditions comparables à celles utilisées par O. Féron et J. Lavenac, dont les travaux constituent une référence pour cette étude.

CHAPITRE III : Etude cinétique

III - I/ Protocole expérimental	p65
III - II/ Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour	p67
III - II. 1/ Conditions étudiées	p67
III - II. 2/ Résultats : courbes $R=f(t_s)$	p68
<u>III - II. 2. 1/ Courbe $R=f(t_s)$ pour $P=2\text{kPa}$ (référence)</u>	p68
<u>III - II. 2. 2/ Courbe $R=f(t_s)$ pour $P=5\text{kPa}$</u>	p71
<u>III - II. 2. 3/ Courbes $R=f(t_s)$ pour $P=0,5\text{kPa}$</u>	p71
<u>III - II. 2. 4/ Comparaison des trois courbes obtenues : influence du facteur pression</u>	p73
III - III/ Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression	p75
III - III. 1/ Conditions étudiées	p75
III - III. 2/ Résultats : courbes $R=f(P)$ et $\ln R=f(\ln P)$	p75
III - IV/ Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température	p77
III - IV. 1/ Conditions étudiées	p77
III - IV. 2/ Résultats : diagrammes d'Arrhénius – $\ln R=f(1/T)$	p78
III - V/ Discussion	p82
III - V. 1/ Rappel du modèle qualitatif développé par O. Féron à 2kPa	p82
III - V. 2/ Comportements cinétiques pour les temps de séjour intermédiaires (domaine 2)	p83
<u>III - V. 2. 1/ Cinétiques de dépôt pour $P=2\text{kPa}$ (référence)</u>	p83
<u>III - V. 2. 2/ Influence du facteur pression sur les cinétiques de dépôt</u>	p85
III - V. 3/ Transitions cinétiques pour les temps de séjour plus élevés (vers les domaines 3 et 4)	p86
<u>III - V. 3. 1/ Transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3</u>	p86
<u>III - V. 3. 2/ Transition cinétique vers le domaine 4</u>	p90
III - V. 4/ Cas particulier des très faibles temps de séjour	p92
III - VI/ Bilan de l'étude cinétique	p93

CHAPITRE III : Etude cinétique

Dans le cadre de l'étude engagée au LCTS sur la compréhension des mécanismes chimiques de formation des pyrocarbones laminaires LL et LR, à partir du précurseur propane, seuls les paramètres température de dépôt et temps de séjour du gaz ont été étudiés au cours d'une méthodologie multi-approche expérimentale (étude cinétique, étude de la microtexture, analyse de la composition de la phase gazeuse...).

Au cours de son étude cinétique réalisée à pression fixée de 2kPa, Féron a délimité différents domaines auxquels il a associé des énergies d'activation apparentes [**Féron, 1998 et 1999A**]. Son modèle chimique élaboré à partir de ces résultats permet d'expliquer les différentes transitions cinétiques observées et de faire correspondre à chacun des domaines un régime cinétique donné. Il met notamment en évidence une transition de régime cinétique qu'il corrèle avec une transition microtexturale LL→LR, lorsque le temps de séjour et la température augmentent.

L'objectif de cette partie est d'étudier l'évolution des régimes cinétiques précédemment définis par Féron en fonction du facteur pression, qui n'a pas été pris en compte jusqu'alors, dans le but d'approfondir la compréhension des mécanismes de dépôt et de tester la viabilité du modèle développé par Féron. Cette étude doit notamment permettre de déterminer des ordres réactionnels apparents par rapport à la pression totale et de suivre l'évolution du processus cinétique, qui accompagne la transition microtexturale LL→LR, en fonction du facteur pression.

Dans ce but, trois types d'étude ont été menés. L'évolution de la vitesse de dépôt du pyrocarbone, à partir du précurseur propane, pour une température voisine de 950°C, a été suivie en faisant varier tour à tour l'un des trois paramètres suivants : le temps de séjour (t_s), la pression totale (P) et la température (T).

III - I/ Protocole expérimental

La mesure de la vitesse de dépôt est réalisée **in-situ au moyen d'une microbalance¹ couplée au réacteur de CVD**, décrit au chapitre précédent (figure 1).

Le substrat est un plot cylindrique en graphite² qui développe une surface relativement réduite de l'ordre de 5cm^2 (cf. chapitre II). Le substrat est suspendu au fléau de la microbalance au moyen d'un fil de tungstène, de masse négligeable par rapport à celle du substrat (diamètre de l'ordre de $50\mu\text{m}$). On considère que la prise de masse mesurée par la microbalance au cours d'une expérience correspond essentiellement à la masse de pyrocarbone déposé sur le substrat. Ce dernier est positionné en sortie de zone chaude afin de prendre en compte l'effet des réactions homogènes sur la vitesse de dépôt. Le positionnement du substrat dans la zone réactionnelle en fonction de la thermique du réacteur a été explicité au chapitre II.

Au cours d'un essai, la prise de masse globale du substrat, due au dépôt de pyrocarbone, est suivie au cours du temps. En CVD, après établissement du régime permanent, la courbe représentant l'évolution de la masse du substrat en fonction de la durée de dépôt est une droite, dont la pente permet d'accéder à la **vitesse moyenne de dépôt, R**, dans les conditions considérées. Cette dernière représente une prise de masse par unité de temps et de surface : elle est exprimée en $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. La mesure de la vitesse de dépôt pour un jeu de paramètres donnés est généralement effectuée au cours d'un essai d'une durée d'environ une demi-heure.

Les substrats massifs en graphite utilisés ne présentent pas une surface parfaitement plane (figure 2). Il convient effectivement d'obstruer les porosités résiduelles de surface avant de pouvoir mesurer des vitesses de dépôt CVD du pyrocarbone. Dans ce but, les substrats sont donc préalablement recouverts d'un dépôt de pyrocarbone pendant plusieurs heures. Toutes les porosités sont considérées comme comblées, lorsque la courbe de prise de masse de l'échantillon au cours du temps devient une droite (vitesse de dépôt constante).

Au cours des études cinétiques, l'évolution de la vitesse de dépôt est suivie en fonction d'un des paramètres opératoires (t_s , T ou P). La campagne d'essais correspondante

¹ Setaram TGA 92

² Substrat de graphite artificiel purifié réalisé par Carbone-Lorraine - ATJ 49B : matériau polycristallin et isotrope

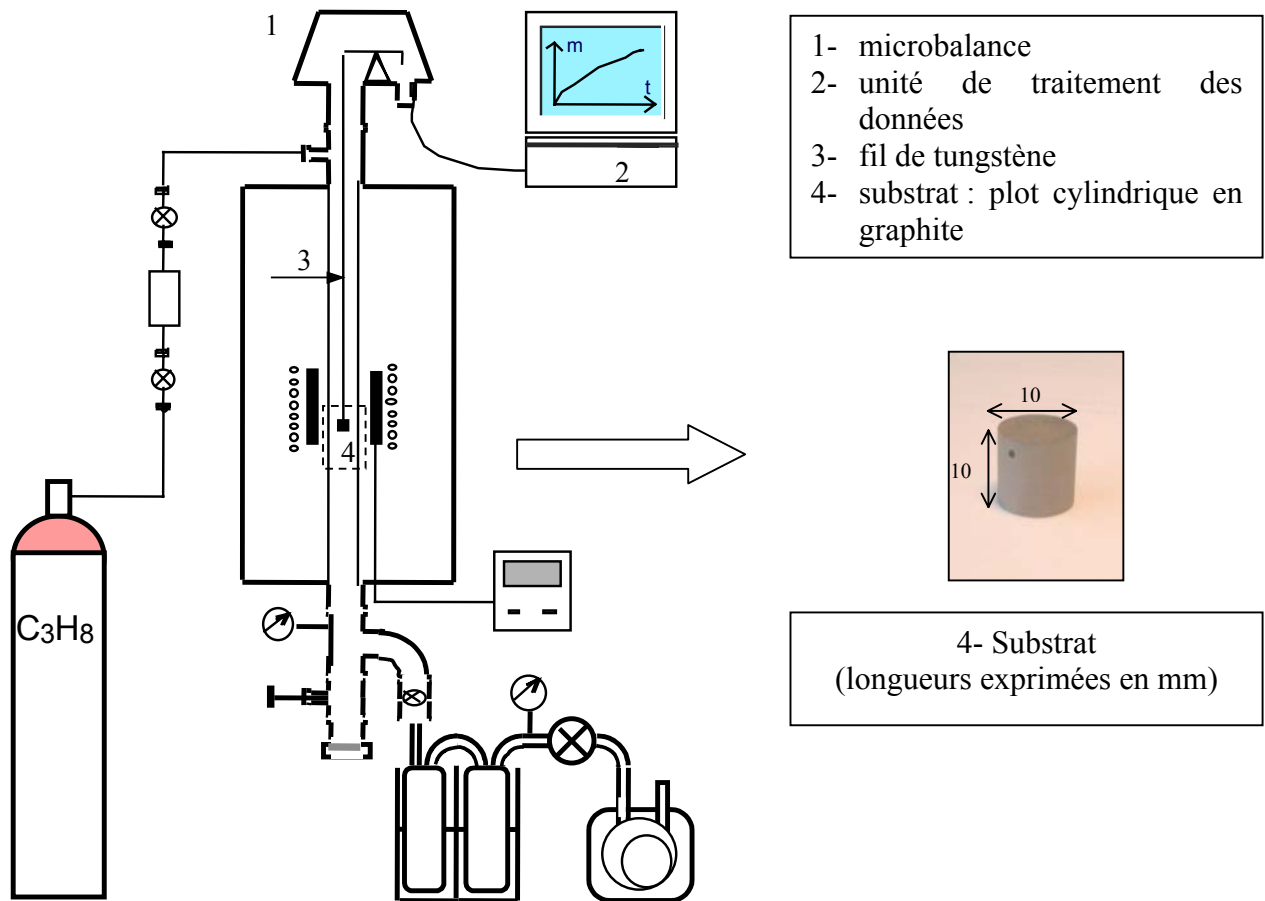


Figure 1 : Schéma du montage pour l'étude cinétique – Couplage du réacteur à une microbalance

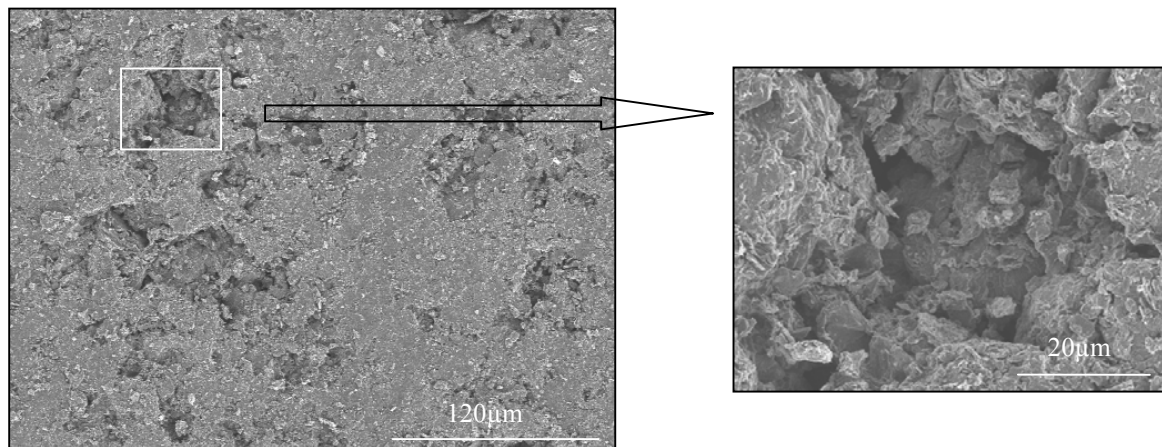


Figure 2 : Aspect de surface du substrat en graphite avant densification par du pyrocarbone préalablement aux études cinétiques (observations MEB)

est en général réalisée sur le même substrat, sur lequel sont superposés des dépôts obtenus dans des conditions différentes. On considère que la morphologie de surface d'un dépôt de nature donnée n'influe pas sur la nature du dépôt suivant et donc sur la vitesse moyenne correspondant à chaque type de dépôt. Dans tous les cas, entre deux dépôts successifs, on attend la fin d'un éventuel régime transitoire (courbe de prise de masse linéaire en fonction du temps).

On notera que la comparaison des valeurs de vitesses de dépôt obtenues pour des conditions identiques mais pour des campagnes d'essais différentes met en évidence une incertitude non négligeable sur ces valeurs. Ceci peut s'expliquer par exemple par des incertitudes sur la mesure de la température ou le positionnement du substrat en zone chaude. Cependant, il convient de faire remarquer que la valeur absolue des vitesses de dépôt ne présente pas forcément un intérêt dans cette étude. Par contre, la variation de vitesse de dépôt en fonction d'un des paramètres opératoires, sur laquelle se porte notre attention, est pour sa part reproductible.

III - II/ Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour

III - II. 1/ Conditions étudiées

L'évolution de la vitesse de dépôt, R , en fonction du facteur temps de séjour a été étudiée pour une température de **950°C** à 3 pressions fixées : **P=0,5, 2 et 5kPa**. Cette étude avait pour objectif de délimiter, en temps de séjour, différents domaines cinétiques comparativement à ceux mis en évidence par O. Féron à 2kPa [**Féron, 1998 et 1999A**].

Dans un souci de reproductibilité, une courbe $R=f(t_s)$ a été réalisée à 2kPa, dans le but d'être comparée à celle obtenue par O. Féron dans les mêmes conditions de température et de pression. On notera cependant que les dépôts d'O. Féron ont été réalisés sur des substrats de même nature que dans la présente étude, mais de géométrie différente (pastilles en graphite de diamètre de 10mm et d'épaisseur de 1mm). Sachant que les vitesses considérées sont des vitesses moyennes rapportées à l'unité de surface, les différentes études restent a priori comparables.

L'évolution des vitesses de dépôt a été étudiée pour une large gamme de temps de séjour ou de débits de propane :

- pour **P=0,5kPa**, **0,008s ≤ t_s ≤ 4s** (soit $798\text{sccm} \geq Q \geq 1,6\text{sccm}$)
- pour **P=2kPa**, **0,09s ≤ t_s ≤ 5s** (soit $284\text{sccm} \geq Q \geq 5,1\text{sccm}$)
- pour **P=5kPa**, **0,05s ≤ t_s ≤ 8s** (soit $1277\text{sccm} \geq Q \geq 8,0\text{sccm}$)

Pour les temps de séjour trop faibles (ou les débits trop élevés), rappelons que nous avons pris soin d'effectuer des **corrections de consigne** afin de maintenir constante la température au niveau de la face supérieure du substrat à 950°C (cf. partie II – II. 3. 3 pour les valeurs des temps de séjour et des débits limites en fonction de la pression d'étude).

III - II. 2/ Résultats : courbes $R=f(t_s)$

III - II. 2. 1/ Courbe $R=f(t_s)$ pour $P=2\text{kPa}$ (référence)

L'étude des vitesses de dépôt en fonction des facteurs température et temps de séjour réalisée à 2kPa a permis à O. Féron de délimiter 4 domaines cinétiques [Féron, 1998 et 1999A] (cf figure 8 du présent chapitre). Pour une température de 950°C, ces 4 domaines se distinguent clairement sur la courbe représentant l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du paramètre temps de séjour, dans la gamme comprise entre 0,1s et 8s étudiée par O. Féron (figure3) :

- Domaine 1 : pour les temps de séjour les plus faibles ($t_s \leq 0,3\text{s}$), la vitesse de dépôt **R croît rapidement avec t_s** . Quand t_s tend vers zéro, R tend également vers zéro.
- Domaine 2 : pour $0,3\text{s} \leq t_s \leq 1\text{s}$, R varie très peu en fonction de t_s . La vitesse au niveau du **palier** est de l'ordre de $1\mu\text{g}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.
- Domaine 3 : pour des temps de séjour plus élevés ($1\text{s} \leq t_s \leq 5\text{s}$), **R augmente en fonction de t_s jusqu'à atteindre une valeur maximum** pour $t_s \approx 5\text{s}$: $R_{\text{max}} \approx 2,35\mu\text{g}.\text{min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$.
- Domaine 4 : pour des temps de séjour supérieurs, la vitesse de dépôt commence légèrement à décroître.

La figure 3 compare la courbe $R=f(t_s)$ obtenue lors de la présente étude pour une température de 950°C et une pression de 2kPa à celle réalisée par O. Féron pour des paramètres opératoires identiques.

A part aux très faibles temps de séjour, une reproductibilité acceptable de l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour peut être constatée d'un point de vue qualitatif. Les mêmes domaines de variation sont mis en évidence (domaine 2, domaine 3 et domaine 4). On notera cependant un léger décalage de la courbe obtenue dans cette étude vers les faibles temps de séjour : la transition cinétique du domaine 2 vers le

domaine 3 se produit pour des temps de séjour plus faibles, ce qui réduit l'étendue du palier et le maximum de vitesse est atteint plus rapidement. Enfin, pour des temps de séjour équivalents, la vitesse de dépôt est légèrement plus élevée dans la présente étude. Le contrôle délicat du facteur température peut expliquer ces différences peu marquées, d'autant que les vitesses de dépôt de pyrocarbone sont fortement dépendantes du facteur température (cf. partie III - IV). Notre étude a très certainement dû être menée pour une température légèrement supérieure à celle d'O. Féron.

Pour les temps de séjour pas trop faibles, les nouvelles délimitations des domaines cinétiques ainsi que les vitesses de dépôt correspondantes sont les suivantes :

- Domaine 2 : $0,2s \leq t_s \leq 0,7s$ et $R_{\text{palier}} \approx 1,2 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Domaine 3 : $0,7s \leq t_s \leq 3,25s$ et $R_{\text{max}} \approx 2,7 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour $t_s \approx 3,25s$
- Domaine 4 : $t_s \geq 3,25s$

Par contre, **pour les temps de séjour les plus faibles**, la courbe $R=f(t_s)$ au cours de la présente étude et celle réalisée par O. Féron se distinguent très nettement. Dans l'étude menée par O. Féron, la vitesse de dépôt augmente lorsque t_s augmente, alors que l'évolution inverse est mise en évidence sur la nouvelle courbe pour $t_s \leq 0,2s$. Ce nouveau domaine de variation de la vitesse de dépôt sera nommé **domaine 1**'.

Cette différence entre les deux courbes n'a pas pu être expliquée. On notera cependant la difficulté rencontrée pour mesurer des vitesses de dépôt, à cette pression, dans cette gamme de temps de séjour correspondant à des débits relativement élevés ($Q^\circ \geq 130 \text{sccm}$). Le substrat se trouve soumis à des oscillations qui se répercutent sur la mesure de la prise de masse apparente. Lorsque l'amplitude de ces oscillations devient trop grande, la mesure d'une vitesse de dépôt représentative n'est plus possible et celle-ci apparaît comme étant quasi-nulle. Nos expérimentations se sont donc limitées à des temps de séjour supérieurs à 0,09s, pour lesquels les courbes de prise de masse sont peu perturbées. Il est possible qu'O. Féron ait rencontré les mêmes difficultés expérimentales et il convient donc de considérer les valeurs des vitesses de dépôts dans cette gamme de temps de séjour avec beaucoup de précaution.

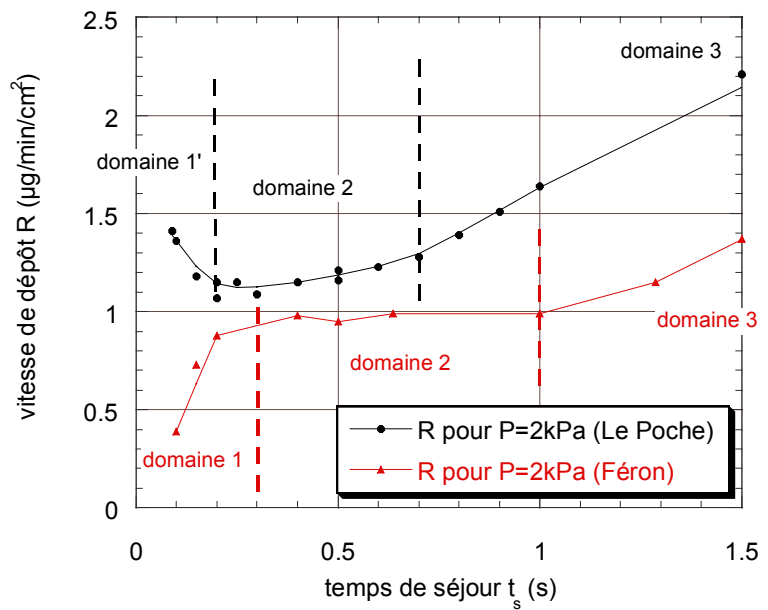
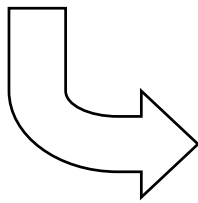
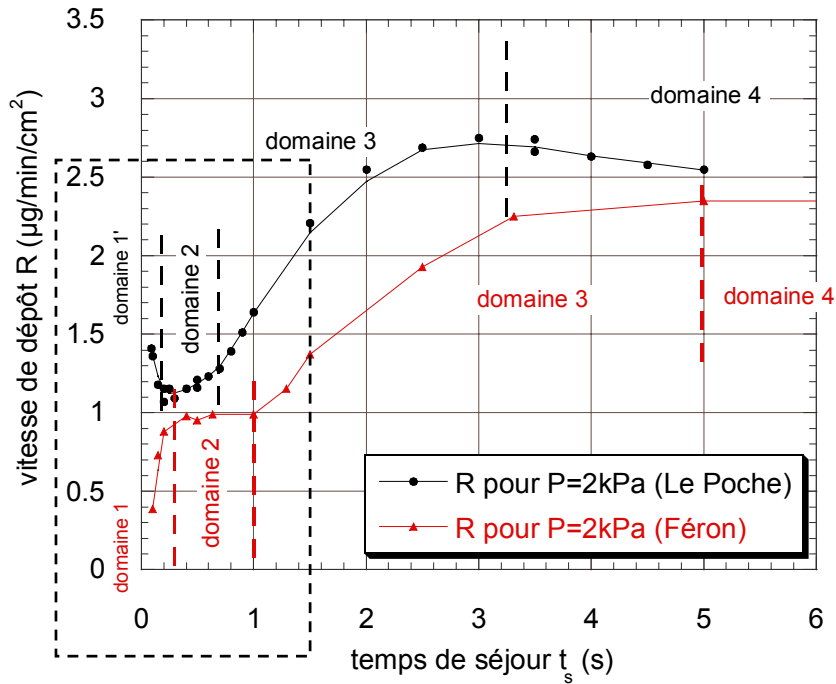


Figure 3 : Etudes cinétiques de la CVD du PyC à partir du précurseur propane pour $T=950^{\circ}\text{C}$

Courbes $R=f(t_s)$ pour $P=2\text{kPa}$

Comparaison des résultats obtenus avec ceux obtenus par O. Féron [Féron, 1998 et 1999A]

III - II. 2. 2/ Courbe $R=f(t_s)$ pour $P=5\text{kPa}$

Pour les temps de séjour suffisamment élevés, comparativement à l'étude menée par O. Féron à 2kPa, 3 domaines similaires de variation de la vitesse de dépôt peuvent être délimités (figure 4a) :

- Domaine 2 : $0,25\text{s} \leq t_s \leq 0,5\text{s}$ et $R_{\text{palier}} \approx 1,6 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Domaine 3 : $0,5\text{s} \leq t_s \leq 6,5\text{s}$ et $R_{\text{max}} \approx 19 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour $t_s \approx 6,5\text{s}$
- Domaine 4 : $t_s \geq 6,5\text{s}$

Pour les temps de séjour les plus faibles, l'étude expérimentale a pu être menée jusqu'à 0,05s, sans rencontrer les problèmes d'oscillations observés à 2kPa. Un **maximum relatif des vitesses de dépôt** a ainsi été mis en évidence pour un temps de séjour de 0,1s. Bien que peu marqué, ce maximum semble être une réelle singularité de la courbe $R=f(t_s)$. En effet, différentes campagnes d'essais ont été réalisées dans cette gamme de temps de séjour. Si elles révèlent une légère incertitude sur les mesures, elles permettent toujours de reproduire cette allure particulière de la courbe. Comparativement aux études menées à 2kPa, deux domaines cinétiques sont alors définis :

- Domaine 1 : pour $t_s \leq 0,1\text{s}$, la vitesse de dépôt R croît avec t_s jusqu'à atteindre le maximum relatif, $R_{\text{max relatif}} \approx 2,1 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. Lorsque t_s tend vers zéro, R tend également vers zéro.
- Domaine 1' : pour $0,1\text{s} \leq t_s \leq 0,25\text{s}$, R décroît en fonction de t_s jusqu'à atteindre le domaine du palier.

II. 2. 3/ Courbes $R=f(t_s)$ pour $P=0,5\text{kPa}$

Les variations de R en fonction du temps de séjour sont relativement peu marquées (figure 4b). Par analogie avec les résultats obtenus à pression plus élevée, 4 domaines sont délimités. Comme pour $P=5\text{kPa}$, un maximum relatif se révèle à très faible temps de séjour ($t_s=0,05\text{s}$).

- Domaine 1 : $t_s \leq 0,05\text{s}$ et $R_{\text{max relatif}} \approx 0,95 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour $t_s=0,1\text{s}$
- Domaine 1' : $0,05\text{s} \leq t_s \leq 0,15\text{s}$

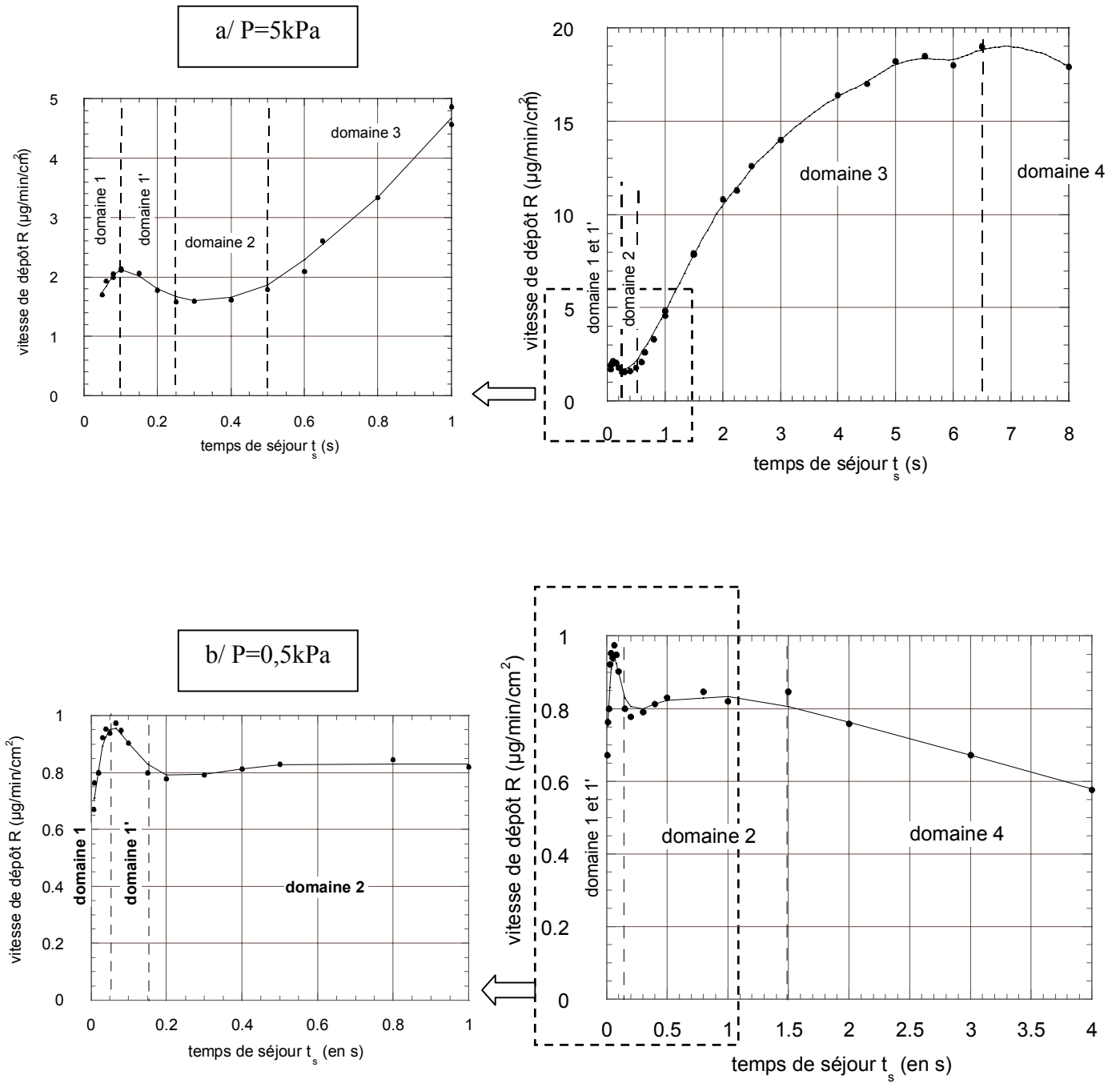


Figure 4 : Etudes cinétiques de la CVD du PyC à partir du précurseur propane pour $T=950^\circ\text{C}$

Courbes $R=f(t_s)$ pour : a/ $P=5\text{kPa}$
 b/ $P=0,5\text{kPa}$

- Domaine 2 : $0,15s \leq t_s \leq 1,5s$ et $R_{\text{palier}} \approx 0,82 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Domaine 4 : $t_s \geq 1,5s$

III - II. 2. 4/ Comparaison des trois courbes obtenues : influence du facteur pression
(figure 5)

Dans la gamme des **temps de séjour les plus faibles**, un **léger maximum relatif des vitesses** a pu être mis en évidence pour les pressions de 0,5kPa et 5kPa. Ce maximum existe certainement aussi pour une pression de 2kPa ; il n'a cependant pas pu être révélé à cause des difficultés expérimentales rencontrées pour explorer une gamme de temps de séjour trop basse à cette pression. Lorsque la pression augmente, le maximum se décale légèrement vers les temps de séjour plus élevés : pour $P=0,5\text{kPa}$, le maximum est atteint pour $t_s=0,05\text{s}$, tandis que pour $P=5\text{kPa}$, il est atteint pour $t_s=0,1\text{s}$.

Pour les temps de séjour intermédiaires, dans le **domaine cinétique 2** correspondant au palier, une **élévation du facteur pression n'influe que très peu sur la valeur des vitesses de dépôt** : lorsque la pression augmente de 0,5kPa à 5kPa, la vitesse de dépôt croît très légèrement de 0,82 à $1,6 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Par contre, **pour des temps de séjour plus élevés** (domaines 3 et 4), l'augmentation du facteur pression s'accompagne d'une croissance notable des vitesses de dépôt.

Pour $P=2\text{kPa}$, une **transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3**, s'accompagnant d'une nette augmentation des vitesses de dépôt, est constatée, lorsque le temps de séjour augmente.

Une augmentation de pression de 2 à 5kPa accentue cette transition cinétique : la vitesse maximum est environ 7 fois plus élevée à 5kPa par rapport à 2kPa ($19 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ au lieu de $2,7 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). De plus, **la transition cinétique se trouve décalée vers les faibles temps de séjour** : pour $P=2\text{kPa}$, transition autour de 0,7s et pour $P=5\text{kPa}$, transition aux environs de 0,5s. Ce décalage a pour conséquence de diminuer nettement l'étendue du palier (domaine 2), lorsque la pression augmente. Une augmentation plus poussée de pression au-dessus de 5kPa aboutirait certainement à une disparition du domaine cinétique 2. On notera qu'une augmentation de température entraîne les mêmes conséquences, comme l'avait mis en évidence O. Féron à 2kPa [**Féron, 1998 et 1999A**] (voir figure 8 du présent chapitre) : une augmentation de température décale la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3 vers les temps de séjour plus faibles et finit par entraîner la disparition du domaine cinétique 2.

Par contre, une **diminution de pression de 2 à 0,5kPa rend impossible cette transition cinétique** : il y a disparition du domaine 3 pour $P=0,5\text{kPa}$.

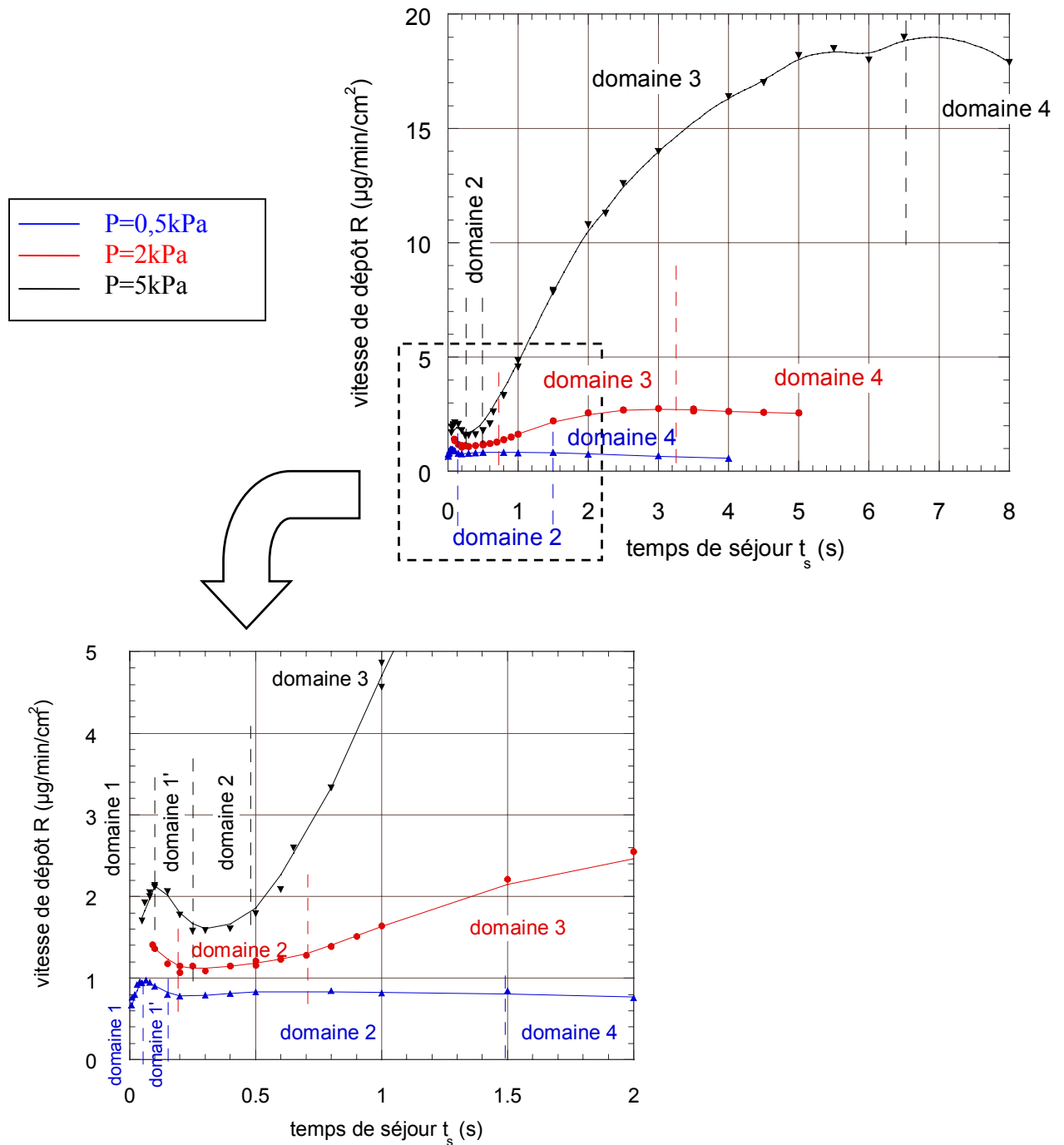


Figure 5 : Etudes cinétiques de la CVD du PyC à partir du précurseur propane pour $T=950^\circ\text{C}$

Courbes $R=f(t_s)$: évolution en fonction du facteur pression ($P=0,5, 2$ et 5kPa)

III - III/ Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression

III - III. 1/ Conditions étudiées

Au cours de l'étude précédente, deux particularités ont pu être mises en évidence sur les courbes $R=f(t_s)$:

- au niveau du palier (domaine 2), la vitesse de dépôt dépend très peu du facteur pression
- pour des temps de séjour plus élevés (domaines 3 pour $P=2$ et 5kPa , domaine 4 pour $P=0,5\text{kPa}$), la pression influe fortement sur les vitesses de dépôt.

Afin de pouvoir quantifier l'influence du facteur pression, deux campagnes ont été menées dans ces deux domaines de temps de séjour. Pour une **température fixée de 950°C** , l'influence de la pression sur la vitesse de dépôt a été étudiée pour 2 temps de séjour : $t_s=0,5\text{s}$ et $t_s=3\text{s}$. La gamme de pression était la suivante : **$0,5\text{kPa} \leq P \leq 8\text{kPa}$**

III - III. 2/ Résultats : courbes $R=f(P)$ et $\ln R=f(\ln P)$ (figures 6)

Les courbes $R=f(P)$ réalisées pour $t_s=0,5\text{s}$ et $t_s=3\text{s}$ confirment les tendances observées sur l'évolution des courbes $R=f(t_s)$ en fonction de la pression.

Pour $t_s=3\text{s}$, la vitesse de dépôt dépend fortement du facteur pression : elle croît de $0,5$ à $21,5\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, lorsque la pression augmente de $0,5\text{kPa}$ à 8kPa . Par contre, pour $t_s=0,5\text{s}$, elle reste quasiment constante quelle que soit la pression (très légère augmentation d'environ 1 à $2\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur toute la gamme de pression étudiée).

Un autre phénomène préalablement observé est aussi mis en évidence par cette étude : la disparition du domaine cinétique 3 sur les courbes $R=f(t_s)$ pour les faibles pressions. Il existe une **pression totale limite d'environ $1,2\text{kPa}$, en-dessous de laquelle la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3 est rendue impossible**, lorsque le temps de séjour augmente. En effet, pour une pression fixée au-dessus de $1,2\text{kPa}$, on constate que $R_{(t_s=0,5\text{s} - \text{domaine } 2)} < R_{(t_s=3\text{s} - \text{domaine } 3)}$, tandis qu'en dessous de $1,2\text{kPa}$, $R_{(t_s=0,5\text{s} - \text{domaine } 2)} > R_{(t_s=3\text{s} - \text{domaine } 4)}$. Ceci met clairement en évidence la disparition de la transition cinétique qui s'accompagne d'une augmentation des vitesses de dépôt en fonction du facteur temps de séjour.

L'étude des courbes $\ln R=f(\ln P)$ à T fixée permet de quantifier l'influence du facteur pression sur la vitesse de dépôt. En effet, lorsque cette courbe est une droite, la pente permet de définir un **ordre réactionnel apparent, n , par rapport à la pression totale** de l'ensemble des espèces présentes dans le réacteur. La vitesse de dépôt suit alors une loi cinétique du type :

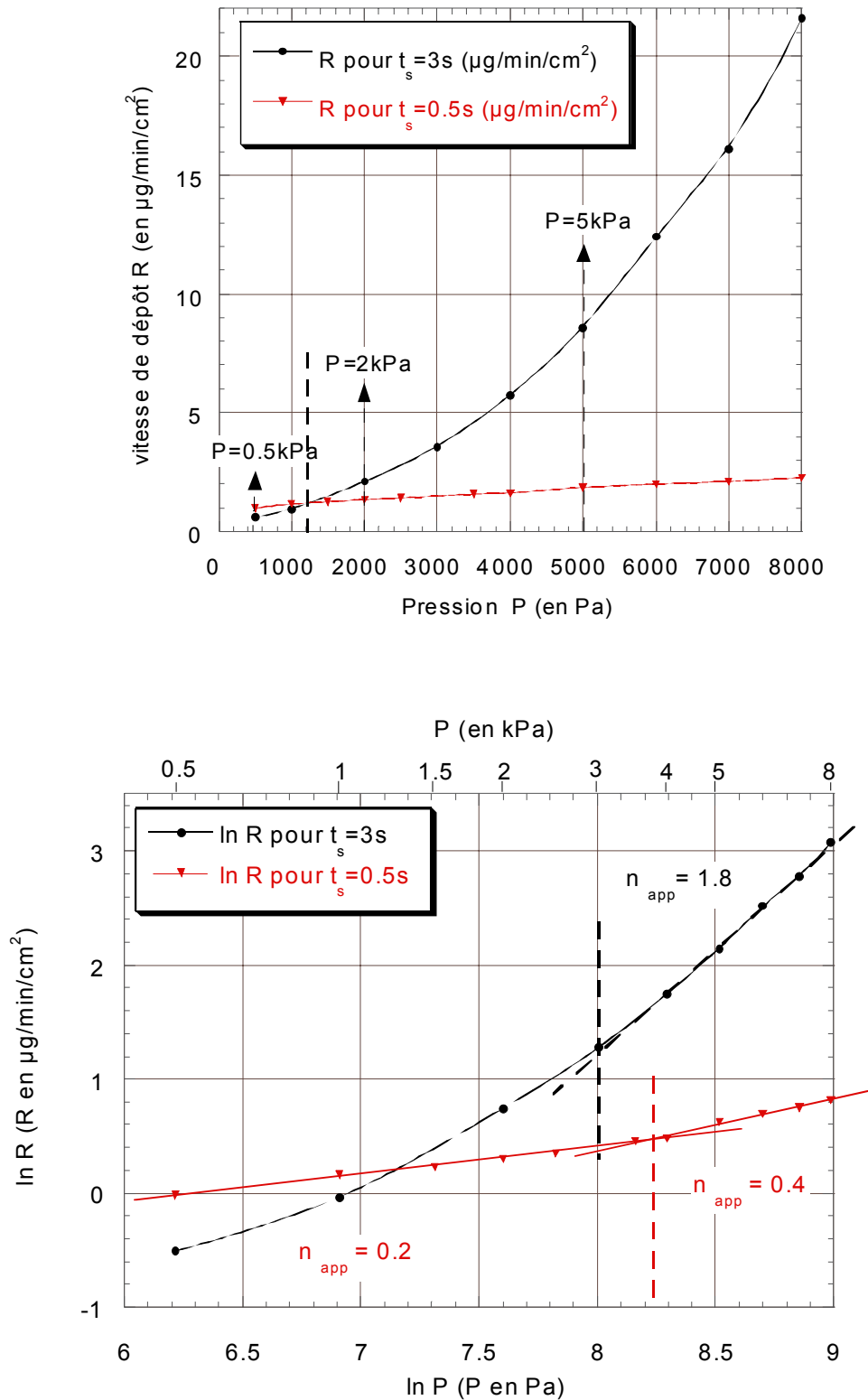


Figure 6 : Etudes cinétiques de la CVD du PyC à partir du précurseur propane pour $T=950^\circ\text{C}$

Courbes $R=f(P)$ et $\ln R=f(\ln P)$: détermination d'ordres réactionnels **apparents** par rapport à la pression totale

$$R = k(T) \times P^n$$

Pour $t_s=3s$, la courbe $\ln R=f(\ln P)$ révèle un ordre réactionnel apparent par rapport à la pression totale pour $P \geq 3kPa$: $n \approx 1,8$ (ordre à associer au **domaine cinétique 3**)

Pour $t_s=0,5s$, les ordres réactionnels déterminés sont très faibles :

- pour $P \leq 3,75kPa$, $n \approx 0,2$

- pour $P \geq 3,75kPa$, $n \approx 0,4$

Ces ordres réactionnels apparents sont à associer au **domaine cinétique 2**.

III - IV/ Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température

III - IV. 1/ Conditions étudiées

Il s'agissait d'associer à certains des domaines précédemment définis à $950^\circ C$ une **énergie d'activation apparente ($E_{a \text{ app}}$)**, dans le but de pouvoir distinguer d'éventuels modes de dépôt régis par des mécanismes différents.

L'influence de la température sur la vitesse de dépôt a été étudiée à pression et temps de séjour fixés. Cinq études ont été menées :

- **pour $P=5kPa$** , l'évolution de R en fonction de T a été suivie pour $t_s=0,5s$ et $t_s=3s$ (qui correspondent respectivement aux domaines 2 et 3 sur les courbes $R=f(t_s)$ à $T=950^\circ C$)

- **pour $P=0,5kPa$** , l'influence de T sur R a été étudiée pour $t_s=0,08s$, $t_s=0,5s$ et $t_s=3s$ (correspondant respectivement aux domaines 1', 2 et 4 sur les courbes $R=f(t_s)$ à $T=950^\circ C$)

La gamme de température étudiée autour de $950^\circ C$ était la suivante :

$$900^\circ C \leq T \leq 1000^\circ C$$

Les énergies d'activations obtenues pour $P=0,5$ et $5kPa$, pour les différents domaines cinétiques, ont ensuite été comparées à celles obtenues par O. Féron à $2kPa$.

III - IV. 2/ Résultats : diagrammes d'Arrhénius – $\ln R=f(1/T)$

L'influence du facteur température sur la vitesse de dépôt est présentée sous la forme de diagrammes d'Arrhénius : courbes $\ln R=f(1/T)$. Les courbes obtenues sont des droites dont les pentes permettent de déterminer les énergies d'activation apparentes ($E_{a \text{ app}}$) correspondant aux différents domaines cinétiques précédemment définis (figure 7). En effet, dans ce cas, la vitesse de dépôt peut s'exprimer sous la forme d'une loi cinétique de type :

$$R = k(T) \times P_1^a \times P_2^b \dots$$

$$\text{et } k(T) = A \times \exp(-E_{a \text{ app}}/RT)$$

Avec P_1, P_2 : pressions partielles en espèces gazeuses précurseurs du dépôt

k : constante de vitesse

A : facteur pré-exponentiel

R : constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

A pression et temps de séjour fixés, $\ln R = \text{constante} - E_{a \text{ app}}/RT$

Le tableau 1 regroupe l'ensemble des énergies d'activation apparentes déterminées pour $P=5 \text{ kPa}$ et $P=0,5 \text{ kPa}$. Il mentionne également celles obtenues par O. Féron lors des études menées pour $P=2 \text{ kPa}$ (figure 8). Les grandeurs sont déterminées avec une précision d'environ $\pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La courbe d'Arrhénius obtenue pour $P=5 \text{ kPa}$ et $t_s=0,5 \text{ s}$ présente un changement de pente aux alentours de $T=955^\circ \text{C}$. **A pression fixée, il est effectivement possible de transiter d'un domaine cinétique à un autre** (ici domaine 2 vers domaine 3) **en augmentant soit le temps de séjour** (cf. courbes $R=f(t_s)$), **soit la température**. Une telle transition avait également été observée par O. Féron (figure 8) pour $P=2 \text{ kPa}$ et $t_s=0,6 \text{ s}$ au voisinage de 990°C .

La comparaison des différentes énergies d'activation apparentes aboutit aux observations suivantes :

- **L'énergie d'activation apparente associée au domaine 2 dépend très peu du facteur pression**. Bien que les énergies soient très voisines, une légère augmentation peut être constatée lorsque la pression augmente ($170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \leq E_{a \text{ app}} \leq 200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- Pour une pression fixée, **l'énergie associée au domaine 3 est relativement élevée et dépend du facteur temps de séjour**. De plus, elle **augmente nettement lorsque la pression passe de 2 à 5 kPa**.

- Pour $P=0,5 \text{ kPa}$, l'étude de l'influence du facteur température n'a pas révélé de différences en ce qui concerne les énergies d'activation associées aux domaines 1' et 2. La seule distinction observée concerne le domaine 4 où l'énergie d'activation est nettement plus faible que dans les domaines 1' et 2.

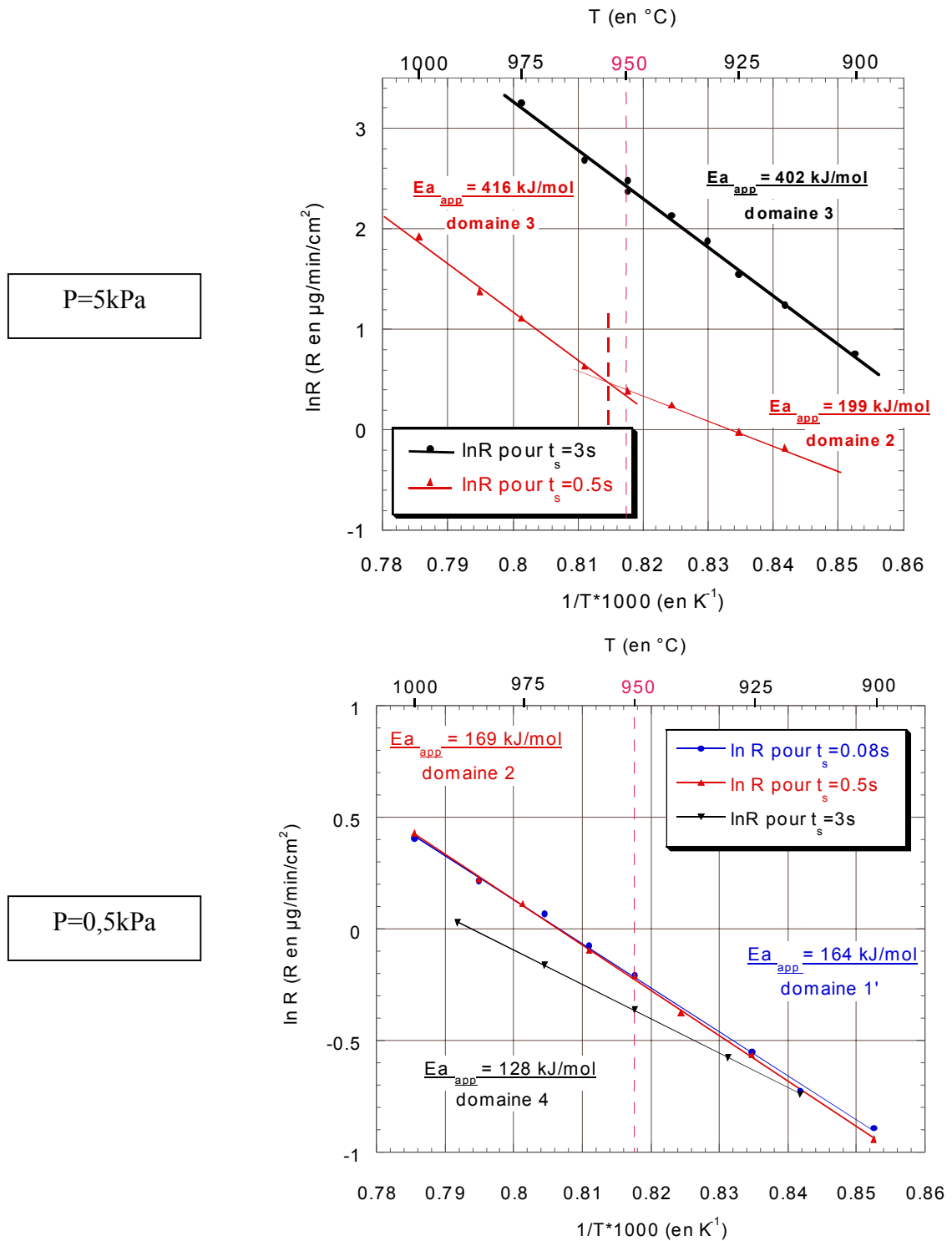


Figure 7 : Etude cinétique de la CVD du PyC à partir du précurseur propane
Diagrammes d'Arrhénius, $\ln R=f(1/T)$: détermination d'énergies d'activation apparentes
 a/ pour $P=5kPa$; $t_s=0,5$ et $3s$
 b/ pour $P=0,5kPa$; $t_s=0,08s, 0,5$ et $3s$

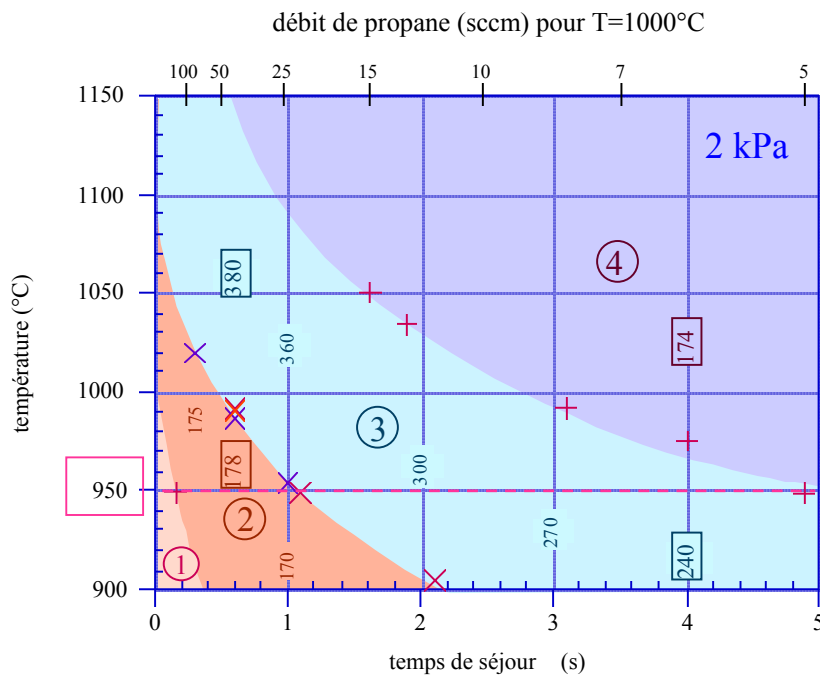


Figure 8 : Etude cinétique à partir du précurseur propane pour **P=2kPa** [Féron, 1998 et 1999A]

Diagramme isobare donnant les **limites des différents domaines cinétiques** en fonction des facteurs temps de séjour et température, ainsi que les **énergies d'activation apparentes** correspondantes (exprimées en kJ.mol^{-1}).

	Domaine 1'	Domaine 2	Domaine 3	Domaine 4
P=0,5kPa (figure 7b)	$Ea_{app} \approx 160 \text{kJ.mol}^{-1}$ (pour $t_s = 0,08\text{s}$)	$Ea_{app} \approx 170 \text{kJ.mol}^{-1}$ (pour $t_s = 0,5\text{s}$)	×	$Ea_{app} \approx 130 \text{kJ.mol}^{-1}$ (pour $t_s = 3\text{s}$)
P=2kPa (figure 8) [Féron, 1998 et 1999A]	?	$Ea_{app} \approx 180 \text{kJ.mol}^{-1}$ (pour $t_s = 0,6\text{s}$)	$Ea_{app} \approx 380 \text{kJ.mol}^{-1}$ (pour $t_s = 0,6\text{s}$) ----- $Ea_{app} \approx 270 \text{kJ.mol}^{-1}$ (pour $t_s = 3\text{s}$)	$Ea_{app} \approx 170 \text{kJ.mol}^{-1}$ (pour $t_s = 4\text{s}$)
P=5kPa (figure 7a)	?	$Ea_{app} \approx 200 \text{kJ.mol}^{-1}$ (pour $t_s = 0,5\text{s}$)	$Ea_{app} \approx 420 \text{kJ.mol}^{-1}$ (pour $t_s = 0,5\text{s}$) ----- $Ea_{app} \approx 400 \text{kJ.mol}^{-1}$ (pour $t_s = 3\text{s}$)	?

Tableau 1 : Etude cinétique de la CVD du PyC à partir du précurseur propane pour des températures voisines de 950°C

Bilan des énergies d'activation apparentes déterminées pour différents domaines cinétiques – **Influence du facteur pression : P=0,5, 2 et 5kPa**

Dénomination des domaines cinétiques et évolution des courbes $R=f(t_s)$	Pressions étudiées			Ordre apparent (par rapport à la pression totale)
	$P=0,5\text{kPa}$	$P=2\text{kPa}$	$P=5\text{kPa}$	
Domaine 1 Augmentation de R lorsque t_s augmente	$t_s \leq 0,05\text{s}$?	$t_s \leq 0,1\text{s}$	
		pas de mesures de vitesses possibles pour $t_s \leq 0,09\text{s}$		
Domaine 1' Légère diminution de R en fonction de t_s . Existence de ce domaine due à la présence d'un maximum relatif à faibles t_s	$0,05\text{s} \leq t_s \leq 0,15\text{s}$ maximum relatif pour $t_s=0,05\text{s}$: $R \approx 0,95 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ $E_{a \text{ app}} \approx 160 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pour $t_s=0,08\text{s}$)	$? \leq t_s \leq 0,2\text{s}$ Pas de maximum relatif mis en évidence. Pas de données en terme d'énergie d'activation apparente.	$0,1\text{s} \leq t_s \leq 0,25\text{s}$ maximum relatif pour $t_s=0,1\text{s}$: $R \approx 2,1 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ Pas de données en terme d'énergie d'activation apparente	
Domaine 2 Palier : R quasi indépendante de t_s	$0,15\text{s} \leq t_s \leq 1,5\text{s}$ $R \approx 0,82 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ $E_{a \text{ app}} \approx 170 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pour $t_s=0,5\text{s}$)	$0,2\text{s} \leq t_s \leq 0,7\text{s}$ $R \approx 1,2 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ $E_{a \text{ app}} \approx 180 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pour $t_s=0,6\text{s}$) [Féron, 1998 et 1999A]	$0,25\text{s} \leq t_s \leq 0,5\text{s}$ $R \approx 1,6 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ $E_{a \text{ app}} \approx 200 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pour $t_s=0,5\text{s}$)	$0,2 \leq n_{\text{app}} \leq 0,4$
Domaine 3 Forte augmentation de R en fonction de t_s jusqu'à une valeur maximum	×	$0,7\text{s} \leq t_s \leq 3,25\text{s}$ maximum pour $t_s=3,5\text{s}$: $R_{\text{max}} \approx 2,7 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ $270 \leq E_{a \text{ app}} \leq 380 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pour $0,6\text{s} \leq t_s \leq 3\text{s}$) [Féron, 1998 et 1999A]	$0,5\text{s} \leq t_s \leq 6,5\text{s}$ maximum pour $t_s=6,5\text{s}$: $R_{\text{max}} \approx 19 \mu\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ $400 \leq E_{a \text{ app}} \leq 420 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pour $0,5\text{s} \leq t_s \leq 3\text{s}$)	$n_{\text{app}} \approx 1,8$ pour $P \geq 3\text{kPa}$
Domaine 4 Début de diminution de R en fonction de t_s	$1,5\text{s} \leq t_s$ $E_{a \text{ app}} \approx 130 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pour $t_s=3\text{s}$)	$3,25\text{s} \leq t_s$ $E_{a \text{ app}} \approx 170 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pour $t_s=4\text{s}$) [Féron, 1998 et 1999A]	$6,5\text{s} \leq t_s$ Pas d'énergie d'activation déterminée	

Tableau 2 : Bilan des études cinétiques de la CVD du PyC à partir du précurseur propane pour une température voisine de 950°C
Influence du facteur pression

Le tableau 2 présente la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus lors de la présente étude cinétique, ainsi que ceux obtenus par O. Féron à 2kPa. Il présente les différents domaines cinétiques révélés pour une température voisine de 950°C, pour les 3 pressions considérées (0,5, 2 et 5kPa), leurs délimitations en fonction du facteur temps de séjour, ainsi que les ordres réactionnels et les énergies d'activation apparentes associés à ces domaines.

Ces résultats seront discutés dans la partie suivante, principalement en terme d'influence du facteur pression. On notera que ces expériences ont permis de fournir des paramètres cinétiques utiles à la modélisation de la CVD du pyrocarbone à partir du précurseur propane [Reuge, 2002]. Ces paramètres seront également explicités dans la discussion.

III - V/ Discussion

III - V. 1/ Rappel du modèle chimique qualitatif développé par O. Féron à 2kPa

L'étude cinétique menée à 2kPa par Féron, corrélée à une étude de la microtexture des dépôts, avait permis d'élaborer le modèle chimique qualitatif suivant pour expliquer la formation des pyrocarbones laminaires à partir du propane (cf. partie I – II. 2. 2) [Féron, 1998 et 1999A].

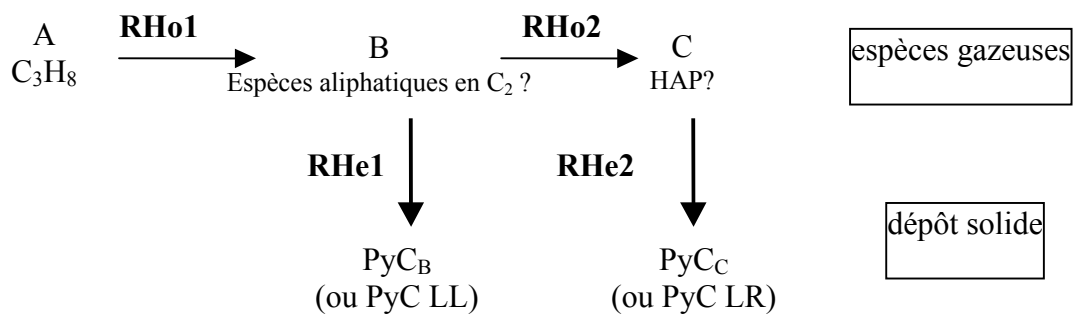


schéma 1

Deux modes de dépôts compétitifs (mode 1 et 2) conduisent respectivement à la formation des pyrocarbones LL et LR. Dans ce cas, le mode le plus rapide va contrôler la cinétique globale de dépôt et la nature du pyrocarbone formé. Par contre, pour un mode de dépôt donné, constitué d'étapes homogènes et hétérogènes successives, l'étape la plus lente, dite cinétiquement limitante, impose la vitesse de réaction globale, mesurée expérimentalement.

Les différents domaines cinétiques précédemment définis, auxquels ont été associées des énergies d'activation apparentes élevées, correspondent à différents régimes de contrôle chimique, qui permettent d'expliquer la forme des courbes $R=f(t_s)$ obtenues à 950°C. Ces différents régimes cinétiques seront explicités dans la suite de la discussion.

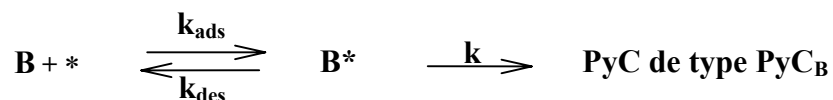
III - V. 2/ Comportements cinétiques pour les temps de séjour intermédiaires (domaine 2)

III - V. 2. 1/ Cinétiques de dépôt pour P=2kPa (référence)

Pour P=2kPa et T=950°C, dans le domaine 2, un pyrocarbone de type LL est formé selon le mode de dépôt 1, éventuellement à partir d'espèces aliphatiques en C₂, provenant de réactions de pyrolyse du propane peu avancées [Féron, 1998 et 1999A]. Dans ce domaine, la vitesse de dépôt R ne varie quasiment pas en fonction du facteur temps de séjour. Pour Féron, la cinétique de dépôt ne peut donc pas être contrôlée par les réactions en phase homogène, qui induisent des variations de composition de la phase gazeuse au voisinage du substrat, lorsque le temps de séjour augmente. Il considère donc que c'est l'étape hétérogène, RHe1, qui impose la vitesse de dépôt et il nomme ce régime cinétique RChel. Par contre, il n'explique pas pourquoi un palier de vitesse est obtenu pour la gamme de temps de séjour considérée.

D'après Lavenac, les étapes de nucléation et de croissance latérale du dépôt LL s'effectuent par **chimisorption** sur les sites réactifs de surface d'espèces aliphatiques (notées B sur le schéma 1) présentes en phase gazeuse [Lavenac, 2000 et 2001B ; Bouchard, 1999]. Un **modèle de Langmuir** peut donc être utilisé pour décrire l'étape hétérogène RHe1 et tenter d'expliquer le plateau obtenu sur la courbe $R=f(t_s)$.

Considérons les étapes suivantes pour décrire le processus hétérogène régissant le mode de dépôt 1, comprenant les étapes d'adsorption et de désorption de l'espèce précurseur du dépôt, ainsi que la réaction chimique de formation du dépôt de pyrocarbone solide :



Avec B : précurseur ultime gazeux du dépôt de pyrocarbone de type PyC_B
 * : site réactif disponible en surface
 B* : précurseur adsorbé en surface du substrat

k_{ads} : constante cinétique de la réaction d'adsorption

k_{des} : constante cinétique de la réaction de désorption

k : constante cinétique de la réaction chimique hétérogène

On remarquera que ce modèle de Langmuir est très simplifié : il ne prend en compte qu'une seule espèce source pour le dépôt de pyrocarbone et l'étape chimique hétérogène de formation du carbone est très générale (cela peut être notamment une déshydrogénation qui régénère les sites réactifs, par exemple).

Les vitesses d'adsorption, de désorption et de la réaction chimique hétérogène s'expriment de la manière suivante :

$$R_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} P_B (1 - \theta_B)$$

$$R_{\text{des}} = k_{\text{des}} \theta_B$$

$$R_{\text{hét}} = k(T) \times \theta_B$$

où θ_B représente le taux de recouvrement des sites réactionnels en surface de substrat par l'espèce B. Il s'agit du rapport entre le nombre de molécules B adsorbées sur la surface et le nombre total de sites présents en surface.

Le modèle de Langmuir suppose que tous les sites de surface sont énergétiquement équivalents et que le recouvrement moléculaire maximum correspond à une monocouche : $\theta_B \leq 1$.

L'équilibre d'adsorption est supposé atteint : la vitesse de désorption est donc égale à la vitesse d'adsorption ($k_{\text{ads}} P_B (1 - \theta_B) = k_{\text{des}} \theta_B$). Le taux de recouvrement peut alors s'exprimer en fonction de la pression partielle en espèce B au voisinage du substrat :

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B}$$

où $K_B = k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$ est la constante d'équilibre d'absorption de l'espèce B.

Le taux de recouvrement en l'espèce B est une fonction croissante de la pression partielle en cette espèce au voisinage du substrat ; c'est donc également le cas pour la vitesse globale de dépôt qui est supposée égale à la vitesse de réaction chimique hétérogène (étape cinétiquement limitante).

Par contre, lorsque la pression partielle en B devient suffisamment élevée, le taux de recouvrement en B tend vers 1. Il y a alors saturation des sites réactionnels de surface et la vitesse de dépôt ne dépend plus de la pression partielle en B, mais elle ne dépend plus que du facteur température : $R_{\text{globale}} \approx k(T)$.

Dans le domaine cinétique 2, dans la gamme de temps de séjour considérée, la maturation de la phase gazeuse serait suffisamment avancée pour produire l'espèce B en quantité suffisante pour **saturer les sites réactionnels de surface**.

Murphy et Carroll ont étudié les cinétiques de dépôt du pyrocarbone à partir du précurseur acétylène dilué dans l'hydrogène ou l'hélium à pression atmosphérique [**Murphy et Carroll, 1992**]. Comme pour le propane, ils mettent en évidence un palier de vitesse de dépôt en fonction du facteur temps de séjour, à température et pression fixées. Ils considèrent que l'acétylène conduit à la formation du dépôt de pyrocarbone, (dont ils ne précisent pas la nature) par chimisorption. L'étape hétérogène serait d'ordre 0 par rapport à l'acétylène, ce qu'ils expliquent par une saturation des sites réactionnels de surface. Ces conclusions viennent donc à l'appui de nos hypothèses.

Dans le domaine 2, **l'énergie d'activation apparente de $180\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** déterminée expérimentalement peut donc être **associée au processus hétérogène de formation du pyrocarbone LL**. On notera que cette énergie est utilisée par Reuge pour compléter son modèle chimique en terme de paramètres cinétiques [**Reuge, 2002**] : il attribue lui aussi cette énergie, qu'il nomme E_a^{het1} , au processus hétérogène global correspondant au mode de dépôt 1 (voir détail du modèle en partie I - II. 2. 2). Parmi les étapes constituant le processus hétérogène global, **Féron propose d'attribuer cette énergie d'activation à l'étape de désorption de l'hydrogène** [**Féron, 1999A**], cinétiquement limitante, comme l'avaient présumé Becker et Hüttinger, pour le dépôt de pyrocarbone à 1000°C et 2kPa , à partir des précurseurs éthylène et acétylène [**Becker et Hüttinger, 1998A**]. De plus, Lavenac a montré que la déshydrogénation hétérogène est un phénomène prépondérant dans la formation du pyrocarbone LL.

III - V. 2. 2/ Influence du facteur pression sur les cinétiques de dépôt (domaine 2)

Dans le domaine 2, **l'énergie d'activation apparente** mesurée est quasi-indépendante de la pression totale, donc de l'état d'avancement des réactions en phase homogène ($170 \leq E_{a,\text{app}} \leq 200\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour P compris entre 0,5 et 5kPa). Ce résultat confirme le fait que cette énergie puisse être attribuée à une étape hétérogène, qui impose les cinétiques de dépôt, plutôt qu'à une étape homogène. De plus, on envisage alors que des mécanismes hétérogènes identiques sont mis en jeu pour former le dépôt de pyrocarbone dans ce domaine cinétique, quelle que soit la pression étudiée. On s'attend notamment à former un pyrocarbone de même nature, à savoir un pyrocarbone de type LL, à partir du même groupe d'espèces précurseurs, B, indépendamment du facteur pression. La nature des pyrocarbones formés pour une température de 950°C et des pressions de 0,5 et 5kPa, dans le domaine cinétique 2, sera déterminée au chapitre IV.

En fait, l'énergie d'activation apparente croît légèrement en fonction de la pression totale. Différentes explications peuvent être envisagées. On peut imaginer que les réactions en phase homogène influencent très légèrement la valeur de l'énergie d'activation apparente et qu'elles sont responsables de cette tendance. Il est aussi possible que cette faible augmentation ne soit due qu'au processus hétérogène et notamment à l'étape de désorption des espèces produites, à savoir l'hydrogène. La désorption serait d'autant plus difficile (d'un point de vue thermodynamique), lorsque la pression augmente, dans la mesure où la concentration des espèces gazeuses est plus importante au voisinage du substrat. Cependant une température suffisamment élevée permet une vitesse de dépôt légèrement plus grande à 5kPa qu'à 0,5kPa.

A température fixée de 950°C, dans le domaine 2, la **vitesse de dépôt** sur le palier ne varie quasiment pas en fonction de la pression totale (en fait, R augmente très légèrement avec la pression totale). Un ordre apparent très faible a effectivement été déterminé expérimentalement pour ce domaine cinétique : $0,2 \leq n_{app} \leq 0,4$.

Ceci peut s'expliquer suivant les hypothèses énoncées à 2kPa. Il a été précédemment supposé que **l'étape hétérogène du mode de dépôt 1**, qui impose la vitesse de dépôt globale, **possède un ordre nul par rapport à l'espèce précurseur du dépôt, B, lorsque sa concentration est suffisante pour saturer les sites réactifs en surface de substrat**. Une variation de la pression totale influe sur le degré d'avancement de la maturation de la phase gazeuse donc sur la pression partielle en B, qui reste cependant assez importante, dans la gamme de pression étudiée, pour ne pas influencer sur la vitesse de la réaction hétérogène donc sur la vitesse de la réaction globale. Dans son modèle chimique quantitatif, Reuge attribue donc également un ordre nul par rapport à l'espèce $C_2H_{14/3}$ (représentative de l'espèce B) pour l'étape hétérogène RHet 1 (cf. partie I – II. 2. 2) [Reuge, 2002].

En fait, l'ordre apparent mesuré dans le domaine 2 n'est pas tout à fait nul. Même si l'étape hétérogène constitue le processus limitant par rapport aux réactions en phase homogène, la valeur de l'ordre apparent peut néanmoins intégrer une contribution faible des processus homogènes ou bien être liée à une désorption d'hydrogène plus ou moins facile selon la pression (énergie d'activation plus élevée à 5 kPa qu'à 0,5 kPa).

III - V. 3/ Transitions cinétiques pour les temps de séjours plus élevés (vers les domaines 3 et 4)

III - V. 3. 1/ Transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3 par augmentation du temps de séjour

- **P=2kPa (référence)**

Pour $P=2\text{kPa}$ et $T=950^\circ\text{C}$, **une transition cinétique se produit du domaine 2 (palier) vers le domaine 3, caractérisée par une augmentation marquée de la vitesse de dépôt, lorsque le temps de séjour augmente. Féron a corrélé cette transition cinétique à une transition de microtexture progressive d'un pyrocarbone LL vers un pyrocarbone LR.** Lorsque le temps de séjour croît, le degré d'avancement de la pyrolyse du propane devient de plus en plus élevé. Par rapport au domaine cinétique 2, dans le domaine cinétique 3, **les espèces C précurseurs du dépôt LR, supposées être des HAP,** apparaissent en proportions non négligeables et sont présentes en quantité d'autant plus importante, que le temps de séjour augmente. Les espèces B de type aliphatique demeurent cependant des espèces prédominantes en phase gazeuse, quelles que soient les conditions [Féron et al., 1999 A ; Lavenac et al., 2001 B]. Par augmentation du temps de séjour, **le mode de dépôt 2 à partir d'espèces de type C,** apparaît donc sans pour autant exclure le mode de dépôt 1 à partir d'espèces de type B. Un pyrocarbone avec une microtexture de transition est alors formé dans un premier temps ; il fait intervenir les deux types d'espèces précurseurs. **Le mode 2 est nettement plus efficace que le mode 1 : le pyrocarbone, formé à partir d'espèces lourdes de type HAP, qui sont sensées se physisorber en surface, est déposé beaucoup plus rapidement que celui formé à partir d'espèces légères qui se chimisorbent** [Lavenac et al., 2001 B]. Lorsque la concentration en C devient suffisamment élevée, le mode de dépôt 2, nettement plus rapide, devient prédominant et un pyrocarbone de type LR est alors déposé, pour des temps de séjour assez élevés.

Reuge définit clairement l'**existence d'une pression seuil en espèces de type C**, au-dessus de laquelle le mode de dépôt 2 commence à apparaître (cf. partie I – II. 2. 2). A pression fixée, cette pression seuil correspond à un degré d'avancement de la maturation de la phase gazeuse bien défini, qui se traduit par un temps de séjour ou une température donnés, délimitant la transition entre les domaines cinétiques 2 et 3. En dessous de cette pression seuil en espèces de type C, le dépôt de pyrocarbone se fait exclusivement par le mode 1. Selon Reuge, à température fixée, l'existence d'un palier des vitesses de dépôt d'étendue donnée en fonction du temps de séjour, dans le domaine 2, devient alors envisageable.

Lavenac évoque aussi l'existence d'un seuil de concentration en « germes » du dépôt LR, à savoir les HAP, pour expliquer la transition microtexturale LL→LR. Cette concentration suffisamment élevée en HAP serait nécessaire pour recouvrir suffisamment rapidement la surface de dépôt par physisorption et limiter le mode de croissance latéral par chimisorption, relativement lent, conduisant au dépôt LL.

A température fixée, dans le **domaine 3**, où le mode de dépôt 2 apparaît, la vitesse de dépôt augmente très nettement en fonction du temps de séjour. Féron considère que la vitesse de dépôt est fonction du degré d'avancement de la pyrolyse du propane et que **le processus**

homogène de maturation des espèces B vers les espèces C, RHo2, contrôle donc la cinétique de dépôt. Il nomme ainsi le régime de contrôle chimique correspondant RCHo2. Cette hypothèse est compatible avec la physisorption rapide de HAP pour décrire le processus hétérogène du mode de dépôt 2 [Lavenac et al., 2001 B]. Cette étape hétérogène ne limite donc pas les vitesses de dépôt globales.

Les énergies d'activation apparentes associées au domaine 3 par Féron sont très élevées, ce qui traduit une forte dépendance de la vitesse de dépôt avec la température. De plus, ces énergies sont fonction du facteur temps de séjour ($E_{a,app}$ comprises entre 240 et 380kJ.mol⁻¹), contrairement au domaine 2. Ceci confirme le fait que l'avancement de la maturation de la phase gazeuse et donc les processus homogènes contrôlent les cinétiques de dépôt. Les énergies apparentes obtenues sont donc **attribuables à des réactions en phase homogène.**

Reuge tente d'attribuer plusieurs valeurs d'énergie d'activation pour l'étape hétérogène du mode 2 conduisant à la formation d'un pyrocarbone LR : une valeur faible de 10kJ.mol⁻¹ et une valeur élevée de 230kJ.mol⁻¹. Quelle que soit la valeur choisie, il obtient un recalage correct entre les courbes $R=f(t_s)$ théoriques et celles expérimentales obtenues par Féron. C'est une preuve supplémentaire que l'étape hétérogène n'influe pas ou peu sur les cinétiques globales de dépôt. Reuge précise cependant obtenir un meilleur recalage entre les courbes pour une faible valeur de l'énergie d'activation du processus hétérogène (10kJ.mol⁻¹). Ceci est encore une fois compatible avec la physisorption de HAP en surface pour former le dépôt LR, processus faiblement activé thermiquement. Enfin, quelle que soit la valeur choisie pour l'énergie d'activation de l'étape hétérogène, les valeurs déduites pour l'énergie d'activation du processus homogène sont nécessairement élevées (entre 300 et 400kJ.mol⁻¹), ce qui conforte l'hypothèse émise par Féron.

Le processus homogène de maturation des espèces B aliphatiques vers les espèces C de type HAP met en jeu un grand nombre de réactions chimiques successives. L'énergie globale d'activation élevée peut avoir plusieurs origines. Soit une des réactions homogènes, qui possède une énergie d'activation élevée, est particulièrement lente dans la chaîne réactionnelle [Féron et al., 1999 A]. Soit on considère un processus itératif, par exemple de type HACA, qui conduit à la formation des HAP précurseurs. Chaque étape correspond à des vitesses et des énergies d'activation voisines (45kJ.mol⁻¹ pour l'étape d'addition d'acétylène). L'énergie d'activation apparente, correspondant au processus homogène global, prend en compte l'ensemble des énergies de chaque étape, ce qui peut conduire à une valeur élevée [Reuge, 2002].

- **Influence du facteur pression**

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à **l'influence du facteur pression sur la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3**, engendrée par une augmentation du temps de séjour, à température fixée de 950°C.

Lorsque la pression augmente de 2 à 5kPa, la transition cinétique est, d'une part, décalée vers les temps de séjour plus faibles et d'autre part, accentuée. La vitesse de dépôt au niveau du domaine 2 est effectivement quasi-indépendante du facteur pression tandis que, dans le domaine 3, elle est nettement plus élevée à 5kPa par rapport à 2kPa.

Admettons que la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3, caractérisée par une nette augmentation des vitesses de dépôt, est représentative d'une transition microtexturale progressive LL→LR, quelle que soit la pression. On s'attend donc à former un pyrocarbone de type LR à 5kPa comme à 2kPa. La microtexture des dépôts formés dans le domaine 3 à 5kPa fera l'objet d'une étude au chapitre IV. De plus, si l'on considère que les mêmes précurseurs effectifs C, de type HAP, interviennent pour former le dépôt LR indépendamment de la pression totale, l'évolution de la transition cinétique est alors explicable. **A 5 kPa, la maturation de la phase gazeuse serait *a priori* plus avancée qu'à 2 kPa** : les espèces C seraient donc formées plus rapidement en phase gazeuse et, pour un temps de séjour fixé, elles seraient formées en quantité plus importante. Notamment, la pression seuil en espèces de type C, définie à 2kPa, serait donc atteinte plus rapidement à 5kPa, expliquant ainsi le décalage en temps de séjour observé pour la transition cinétique, qui induit une nette réduction de l'étendue du domaine 2. De plus, la vitesse de dépôt dans le domaine 3 dépend certainement de la concentration en espèces de type C au voisinage du substrat (ordre par rapport à l'espèce C positif), qui est déterminée par la vitesse des réactions en phase homogène. Pour un temps de séjour fixé, elle est donc plus élevée à 5kPa par rapport à 2kPa.

Par contre, **lorsque la pression diminue de 2 à 0,5kPa**, la vitesse de dépôt varie peu avec le temps de séjour. La **transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3 par augmentation du temps de séjour disparaît**. Ce phénomène met clairement en évidence l'existence de la **pression seuil en espèces de type C** nécessaire à la transition cinétique et microtexturale. A 0,5kPa, les HAP précurseurs ultimes du dépôt LR ne seraient pas formés ou du moins pas en quantité suffisante. La maturation suffisamment avancée de la phase gazeuse serait rendue impossible du fait de la faible concentration en espèces de type B, qui seraient consommées en grande partie par le processus hétérogène du mode de dépôt 1, qui conduit à la formation d'un pyrocarbone LL. L'étude de la microtexture des dépôts à cette pression devrait donc montrer l'impossibilité de transiter d'un pyrocarbone LL vers un pyrocarbone LR, par augmentation du temps de séjour (cf. chapitre IV).

Enfin, l'étude de l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale, pour $t_s=0,5s$ et $t_s=3s$, pour une température de $950^\circ C$, a permis de définir une pression totale limite d'environ $1,2kPa$ en dessous de laquelle la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3 disparaît. Cette pression totale définit un degré d'avancement donné de la maturation de la phase gazeuse, notamment une pression partielle en espèces de type C fixée. Cette étude apporte donc une preuve expérimentale supplémentaire de l'existence d'une pression seuil en espèces de type C pour permettre la transition considérée.

Intéressons-nous maintenant à l'évolution des grandeurs cinétiques au sein du domaine 3 en fonction du facteur pression.

Dans le domaine 3 à $950^\circ C$, la vitesse de dépôt présente une forte dépendance vis à vis de la pression totale : pour $P \geq 3kPa$, un ordre réactionnel proche de 2 a été mis en évidence ($n_{app} \approx 1,8$). Ceci confirme donc le fait que, dans ce domaine, les étapes homogènes contrôlent la cinétique globale de dépôt par rapport aux étapes hétérogènes. **L'ordre réactionnel apparent peut donc être attribué au processus global de maturation homogène des espèces B, de type aliphatique, vers les espèces C, de type HAP.** Cet ordre est en accord avec le caractère généralement bimoléculaire des différentes réactions d'addition homogènes mises en jeu. Au vu des résultats expérimentaux et conformément à ce raisonnement, Reuge attribue dans son modèle chimique quantitatif un ordre réactionnel de 1,8 au processus homogène, cinétiquement limitant, qui conduit à la formation du phénanthrène, source du dépôt LR, à partir de l'espèce moyenne $C_2H_{14/3}$, source du dépôt LL [Reuge, 2002]. En ce qui concerne les **énergies d'activation apparentes**, ces dernières sont aussi fortement dépendantes de la pression totale, donc de l'état d'avancement de la maturation de la phase gazeuse. Elles sont également attribuables au processus global homogène qui conduit à la formation des espèces C à partir des espèces B.

III - V. 3. 2/ Transition cinétique vers le domaine 4 par augmentation du temps de séjour

La transition cinétique du domaine 3 vers le domaine 4, révélée par une augmentation du temps de séjour, se traduit par une diminution des vitesses de dépôt après passage par un maximum des vitesses. Cette transition, mise en évidence par Féron à $2kPa$ pour différentes températures, existe mais reste peu visible sur la courbe $R=f(t_s)$ réalisée à $5kPa$ et $950^\circ C$, car les expériences se sont limitées à des temps de séjour pas suffisamment élevés.

Pour $P=2kPa$, Féron propose des explications à cette transition. Dans le domaine 4, la décroissance de la vitesse de dépôt, lorsque le débit de gaz diminue, semble traduire un

régime de transfert de masse plutôt qu'un régime de contrôle chimique. Cependant, l'énergie d'activation apparente relativement élevée, de $174\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, associée à ce domaine, réfute cette hypothèse, car un tel régime cinétique n'est pas ou très peu activé thermiquement [Delhaès, 2002]. Cette énergie est comparable à celle précédemment attribuée au processus hétérogène du mode de dépôt 1. De plus, il s'avère que, pour des temps de séjour suffisamment élevés, une **nouvelle transition progressive LR→LL** se produit. Pour des temps de séjour très élevés, le mode de dépôt 1 semble donc prédominer de nouveau par rapport au mode de dépôt 2. Féron explique ce phénomène par un **appauvrissement progressif de la phase gazeuse en espèces de type C, au voisinage du substrat**, lorsque le temps de séjour augmente. Dans le domaine 4, qui correspond à des débits relativement faibles, les espèces passent suffisamment lentement en zone chaude pour être consommées en grande partie en formant un dépôt de pyrocarbone LR, sur les parois du réacteur, avant d'atteindre le substrat, situé en sortie de zone chaude. Lorsque la concentration en espèces de type C au voisinage du substrat chute jusqu'à devenir inférieure à la pression seuil précédemment définie, les espèces de type B toujours majoritaires en phase gazeuse, conduisent alors de nouveau à la formation d'un pyrocarbone LL, qui induit des vitesses de dépôt plus lentes.

Cette explication est compatible avec le décalage en temps de séjour du maximum des vitesses, lorsque la pression augmente de 2 à 5kPa : la transition du domaine 3 vers le domaine 4 est plus tardive à 5kPa par rapport à 2kPa. En effet, pour un temps de séjour fixé, la phase gazeuse comporterait plus d'espèces de type C à 5kPa, retardant ainsi le phénomène d'appauvrissement.

Pour P=0,5 kPa, une transition du domaine 2 vers un domaine 4 a été mise en évidence par augmentation du temps de séjour. Comme à pression plus élevée, cette transition s'accompagne d'une chute des vitesses de dépôt, lorsque le temps de séjour augmente. Pour P=0,5kPa, la maturation de la phase gazeuse ne serait pas suffisamment avancée pour former assez d'espèces C conduisant au dépôt LR (à vérifier par une étude de la microtexture dans ces conditions) : dans la gamme de temps de séjour considérée, le dépôt de pyrocarbone se ferait exclusivement par le mode 1. **Un phénomène d'appauvrissement de la phase gazeuse, mais cette fois en espèces de type B**, pourrait expliquer cette transition. La consommation des espèces B par le dépôt sur les parois en amont du substrat, ferait chuter la concentration en espèces B au voisinage du substrat, rendant ainsi impossible la saturation des sites réactionnels de surface. Dans le domaine 4, la vitesse de dépôt redevient alors dépendante de la concentration en espèces de type B, qui diminue lorsque le temps de séjour augmente.

La transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 4 s'accompagne d'une baisse notable de l'énergie d'activation apparente associée à ces domaines ($170\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le domaine 2 et $130\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le domaine 4). A priori, les mécanismes réactionnels mis en jeu dans ces deux domaines sont comparables. Cependant, il est possible de supposer que

dans le domaine 4, les cinétiques de dépôt ne sont plus seulement contrôlées par les réactions chimiques, mais aussi par les phénomènes de transfert de masse (dans cette gamme de temps de séjour, les débits sont relativement faibles).

III - V. 4/ Cas particulier des très faibles temps de séjour (domaine 1 et 1')

L'étude de la vitesse de dépôt pour des temps de séjour très faibles à 950°C, ainsi que des corrections adaptées sur la thermique du réacteur pour maintenir constante la température en surface de substrat, ont permis de révéler la présence d'un **léger maximum relatif des vitesses**, qui n'avait pas été mis en évidence jusqu'alors. Ce maximum semble exister quelle que soit la pression étudiée, même s'il n'a pas pu être observé à 2kPa, en raison de problèmes techniques. Il délimite 2 domaines cinétiques 1 et 1', qui correspondent respectivement à une augmentation puis une chute des vitesses de dépôt, lorsque le temps de séjour augmente.

Le modèle développé par Féron ne permet pas d'expliquer ces évolutions sur les courbes $R=f(t_s)$. Il semble nécessaire d'introduire un **nouveau précurseur ultime, B'**, qui conduirait à la formation d'un pyrocarbone par un **nouveau mode de dépôt 1'**. La nature de ce pyrocarbone reste encore à préciser et ce dernier fera donc l'objet d'une étude approfondie au chapitre IV. **La formation de ce précurseur nécessiterait une maturation moins avancée de la phase gazeuse par rapport à la formation des espèces B, supposées être des espèces aliphatiques éventuellement en C₂.** Dans le domaine 1, la vitesse de dépôt tend vers zéro, lorsque le temps de séjour tend vers zéro. Si le propane ne peut donc pas constituer un précurseur direct du dépôt, la ou les espèces B' seraient cependant **produites dans les tous premiers instants de la maturation de la phase gazeuse, au cours des toutes premières étapes de décomposition du propane.** La vitesse de dépôt serait fonction de la concentration en B' au voisinage du substrat, fixée notamment par les réactions en phase homogène. **Cette concentration passerait par un maximum à très faible temps de séjour** : B' serait formée très rapidement puis consommée pour conduire à la formation d'espèces plus maturées.

L'énergie d'activation apparente de l'ordre de 160kJ.mol⁻¹, déterminée à 0,5kPa, pour un temps de séjour voisin de celui correspondant au maximum relatif, est comparable à celle associée au domaine 2, attribuée au processus hétérogène de formation du pyrocarbone LL. Ceci laisse supposer des **mécanismes de formation du nouveau pyrocarbone, selon le mode 1', relativement proches de ceux qui conduisent à la formation du pyrocarbone LL, selon le mode 1.** Les vitesses de dépôt, relativement faibles, de ces 2 modes de dépôt sont d'ailleurs voisines.

III - VI/ Bilan de l'étude cinétique

Cette étude a permis de valider et de compléter le modèle qualitatif développé par Féron pour des pressions différentes de 2kPa, à 950°C, à condition que les temps de séjour ne soient pas trop faibles.

L'évolution de la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3, par augmentation du temps de séjour, observée à 2kPa par Féron, a été étudiée en fonction du facteur pression : si à 5kPa, la transition cinétique se trouve accentuée, à 0,5kPa, cette dernière est rendue impossible. Ces évolutions ont pu être expliquées à partir du modèle de Féron.

Cette étude a également permis d'apporter des preuves expérimentales de l'existence d'une pression seuil en espèces de type C sources du dépôt LR, nécessaire à la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3, correspondant a priori à la transition microtexturale LL→LR.

Enfin, le modèle qualitatif a pu être complété par l'apport de grandeurs cinétiques utiles à la modélisation, notamment en terme d'ordres réactionnels [Reuge, 2002].

Par contre, le modèle de Féron s'avère insuffisant pour expliquer les comportements cinétiques observés à très faibles temps de séjour. Il convient de le compléter par l'ajout d'un nouveau groupe d'espèces précurseurs effectifs, B', résultant d'une maturation très limitée de la phase gazeuse et qui conduit à du pyrocarbone selon un nouveau mode de dépôt 1'.

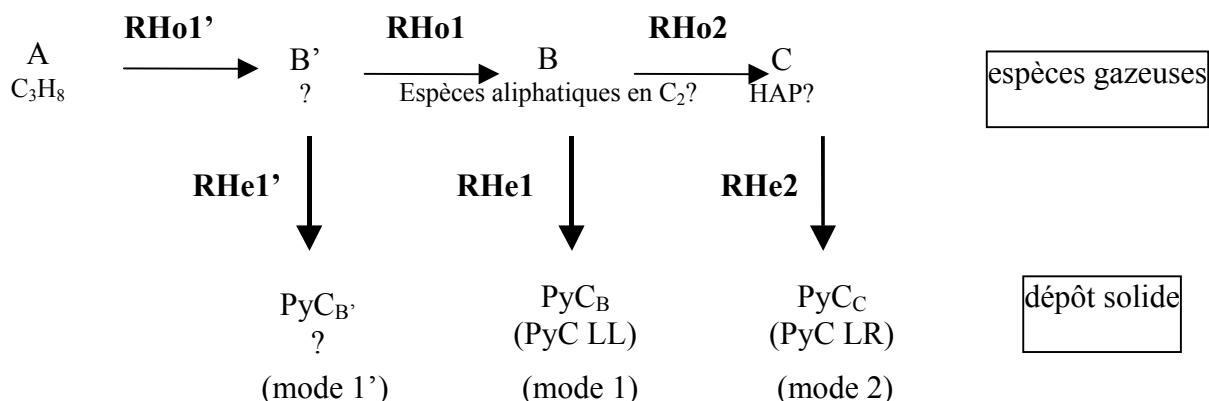


schéma 2 : Mécanismes chimiques homogènes et hétérogènes mis en jeu lors de la formation du pyrocarbone à température fixée de 950°C, pour des pressions de 0,5, 2 et 5 kPa, sous l'effet d'une augmentation du facteur temps de séjour

La discussion menée sur les différents comportements cinétiques observés repose néanmoins sur des hypothèses qu'il convient de vérifier.

On s'interroge notamment sur la possibilité de corrélérer la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3 avec la transition microtexturale progressive LL→LR, quelle que soit la pression étudiée. L'étude de la structure et de la texture des pyrocarbones déposés dans les différents domaines cinétiques définis à 0,5 et 5kPa fera donc l'objet du chapitre IV. Cette étude devrait également permettre de définir la nature du pyrocarbone déposé à très faibles temps de séjour suivant le mode 1'.

Enfin, les explications proposées au cours de la discussion supposent une maturation de la phase gazeuse d'autant plus avancée que la pression totale est élevée. Cette hypothèse demande à être vérifiée par une analyse de la composition de la phase gazeuse en fonction du facteur pression, qui sera étudiée au chapitre V. En outre, cette étude aura pour objectif de préciser la nature des espèces gazeuses précurseurs ultimes des dépôts de pyrocarbone selon les 3 modes considérés.

CHAPITRE IV : Etude de la nature des pyrocarbones - Etudes structurales et texturales -

<u>IV - I/ Etude de la texture des dépôts à l'échelle micrométrique et submicrométrique</u>	p96
IV - I. 1/ Protocole expérimental : techniques d'analyse et échantillonnage	p96
<u>IV - I. 1. 1/ Application du MOLP à l'étude des dépôts de pyrocarbone : rappels bibliographiques</u>	p96
<u>IV - I. 1. 2/ Echantillonnage : technique et conditions de réalisation des dépôts</u>	p104
IV - I. 2/ Etude de la nature des dépôts obtenus par CVD	p107
<u>IV - I. 2. 1/ Observations et mesures du degré d'anisotropie par MOLP</u>	p108
<u>IV - I. 2. 2/ Observations par MEB à l'échelle micrométrique et submicrométrique</u>	p113
<u>IV - I. 2. 3/ Tentative de dénomination des différents pyrocarbones obtenus par CVD par rapport à la bibliographie</u>	p118
IV - I. 3/ Evolution de la nature des dépôts en CVI, observés en MOLP	p126
<u>IV - II/ Etude des dépôts obtenus par CVD à l'échelle nanométrique : texture et structure</u>	p133
IV - II. 1/ Protocole expérimental : techniques d'analyse et échantillonnage	p133
<u>IV - II. 1. 1/ Application du MET à l'étude des dépôts de pyrocarbone</u>	p133
<u>IV - II. 1. 2/ Echantillonnage : technique et conditions de réalisation des dépôts</u>	p135
IV - II. 2/ Résultats	p136
<u>IV - II. 2. 1/ Observations qualitatives (clichés MET et MEB)</u>	p136
<u>IV - II. 2. 2/ Mesure quantitative du paramètre structural et textural, L₂</u>	p142
<u>IV - III/ Discussion</u>	p144
IV - III. 1/ Corrélation des résultats de caractérisation structurale et texturale avec l'étude cinétique – Approfondissement de la compréhension des mécanismes	p144
IV - III. 2/ Comparaison des transitions observées avec celles décrites dans la littérature	p154
<u>IV - IV/ Bilan</u>	p156

CHAPITRE IV : Etude de la nature des pyrocarbones - Etudes structurales et texturales -
--

L'objectif de la présente étude est de caractériser la nature des différents pyrocarbones formés dans chacun des domaines cinétiques précédemment mis en évidence à 0,5, 2 et 5kPa. Il s'agit de comparer ces résultats avec ceux obtenus par O. Féron, qui corrèle la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3 avec une transition progressive de microtexture d'un pyrocarbone de type laminaire lisse (LL) vers un pyrocarbone de type laminaire rugueux (LR), notamment lorsque le temps de séjour augmente. La caractérisation des pyrocarbones formés pour des très faibles temps de séjour, dans les domaines cinétiques 1 et 1', nouvellement mis en évidence, constitue un autre objectif de l'étude détaillée au cours de ce chapitre.

Le pyrocarbone est un matériau complexe, qu'il convient de caractériser d'un point de vue textural et structural à différentes échelles d'observation. Dans ce but, trois techniques de microscopie ont été employées :

- la **microscopie optique en lumière polarisée (MOLP)** et la **microscopie électronique à balayage (MEB)**, qui permettent une caractérisation à l'échelle micrométrique et submicrométrique et qui feront l'objet de la première partie de ce chapitre
- la **microscopie électronique à transmission (MET)**, qui permet une caractérisation à l'échelle nanométrique et qui constituera la deuxième partie de ce chapitre.

L'emploi de ces différentes techniques implique certaines contraintes sur la préparation des échantillons, qui sont à l'origine de deux séries distinctes d'échantillonnage. Les dépôts de pyrocarbone étudiés en MOLP et en MEB ont été réalisés dans des préformes fibreuses de carbone. Ces études apportent à la fois des informations sur la texture du pyrocarbone déposé par CVD, mais aussi par CVI. Par contre, les dépôts de pyrocarbone étudiés par MET ont été réalisés sur un autre type de substrat exclusivement par CVD. Cette technique permet d'accéder à la nanostructure et à la nanotexture des pyrocarbones.

Enfin, l'ensemble de ces résultats sera corrélé avec la précédente étude cinétique dans la troisième partie de ce chapitre. Les différentes transitions de nature de pyrocarbone observées seront également comparées avec certaines des transitions décrites dans la littérature.

IV - I/ Etude de la texture des dépôts à l'échelle micrométrique et submicrométrique**IV - I. 1/ Protocole expérimental : techniques d'analyse et échantillonnage**

La microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) constitue la plus ancienne et la plus courante des techniques d'observation des dépôts de pyrocarbone. Initialement utilisée notamment pour caractériser la microtexture des dépôts de pyrocarbone sur des particules sphériques de combustibles nucléaires [Bokros, 1969], elle est depuis couramment employée pour la caractérisation des dépôts de pyrocarbone au sein de préformes fibreuses dans l'industrie des composites C/C. L'observation des microtextures des dépôts par MOLP est d'ailleurs à l'origine des différentes dénominations et classifications des natures variées de pyrocarbone existantes.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode complémentaire d'étude des dépôts de pyrocarbone dans les matériaux composites, notamment par observation qualitative des fractographies. L'observation des surfaces de fracture des dépôts de pyrocarbone sur fibres en coupe transverse est caractéristique de la texture du pyrocarbone considéré [Reznik et al., 2001].

IV - I. 1. 1/ Application du MOLP à l'étude des dépôts de pyrocarbone : rappels bibliographiques

L'étude des pyrocarbones par MOLP, sur des coupes polies, apporte des informations qualitatives et quantitatives sur la texture ou le degré d'anisotropie du matériau à l'échelle micrométrique, à savoir la manière dont s'orientent les « cristallites » ou les « domaines cohérents » par rapport au substrat et les uns par rapport aux autres (cf. partie I - I. 1. 3. 1).

- **Observations qualitatives et terminologie :**

A l'origine, l'aspect du dépôt de pyrocarbone, en coupe polie, observé en MOLP constituait, à lui seul, un critère de classification de ce type de matériau.

A l'échelle micrométrique, la croissance d'un dépôt de pyrocarbone sur un substrat entraîne la formation de **figures de croissance** [Bokros, 1969] ou de **textures de croissance** [Rappeneau et Tombrel, 1965] de géométrie et de taille variables. La description de ces figures constituait un des critères de classification des différents pyrocarbones formés par CVD.

Dans une synthèse bibliographique, Bokros décrit les figures de croissance observées dans les **dépôts de pyrocarbone, obtenus par CVD, dans des réacteurs à lit fluidisé** et réalisés pour revêtir des particules de combustibles nucléaires [Bokros, 1969]. Le pyrocarbone, déposé sur ces **particules mobiles**, peut présenter ou non des figures de croissance à l'échelle d'observation, ce qui constitue un critère de classification des différents types de pyrocarbone (cf. partie I - II). Bokros utilise principalement le terme de **grains** pour décrire ces figures, notamment lorsque celles-ci sont de taille relativement réduite et orientées de façon plus ou moins aléatoire dans l'épaisseur du dépôt : les pyrocarbones possédant ce type de figure de croissance sont dits « **granulaires** ». Lorsque les figures de croissance ont une taille plus importante, une forme plus allongée et sont plus ou moins alignées avec la direction de croissance du dépôt (généralement perpendiculaire au substrat), Bokros emploie le terme de « **grains colonnaires** » et les pyrocarbones correspondants présentent alors une texture dite « **colonnaire** ».

Tombrel et Rappeneau décrivent de façon approfondie les textures de croissance présentes dans les **dépôts de pyrocarbone obtenus par CVD sur substrat fixe dans les réacteurs de pyrolyse** [Tombrel et Rappeneau, 1965].

Les figures de croissance observées, de forme plutôt allongées, sont désignées par les termes suivants : faisceaux, fibres ou **cônes de croissance**, qui est le terme le plus utilisé actuellement. La présence de défauts au niveau de la surface du substrat ou au sein du dépôt de pyrocarbone lui-même constitue des « germes » pour la formation de ces figures lors de la croissance du dépôt. A cette échelle, celle-ci s'effectue sous la forme d'un empilement de couches successives plus ou moins parallèles à la surface du substrat et du défaut.

Le schéma de la figure 1 modélise la géométrie et la taille de ces cônes, qui est notamment fonction de la taille des défauts à l'origine de la formation de ces cônes (l'angle d'ouverture du cône (2α) est d'autant plus élevé que la taille du défaut est élevée) [Coffin, 1964]. La croissance d'un dépôt de pyrocarbone sur la surface d'un substrat possédant un « germe » isolé engendre la formation d'une surface de raccordement entre les fronts de croissance successifs, respectivement parallèles au substrat et au « germe ». Cette surface de raccordement est un parabolôïde de révolution (ce qui correspond à une parabole en vue en coupe), qui délimite le cône de croissance (zone 1 à 2 sur le schéma). Lorsque la surface du substrat possède une densité de « germes » trop importante, les fronts de croissances issus des divers centres viennent rapidement en contact, limitant ainsi leur extension latérale. Les faisceaux de croissance prennent alors une allure cylindrique ou prismatique (zone 3 à 4 sur le schéma).

Deux types de textures de croissance sont en général distingués suivant l'origine des cônes ou faisceaux de croissance.

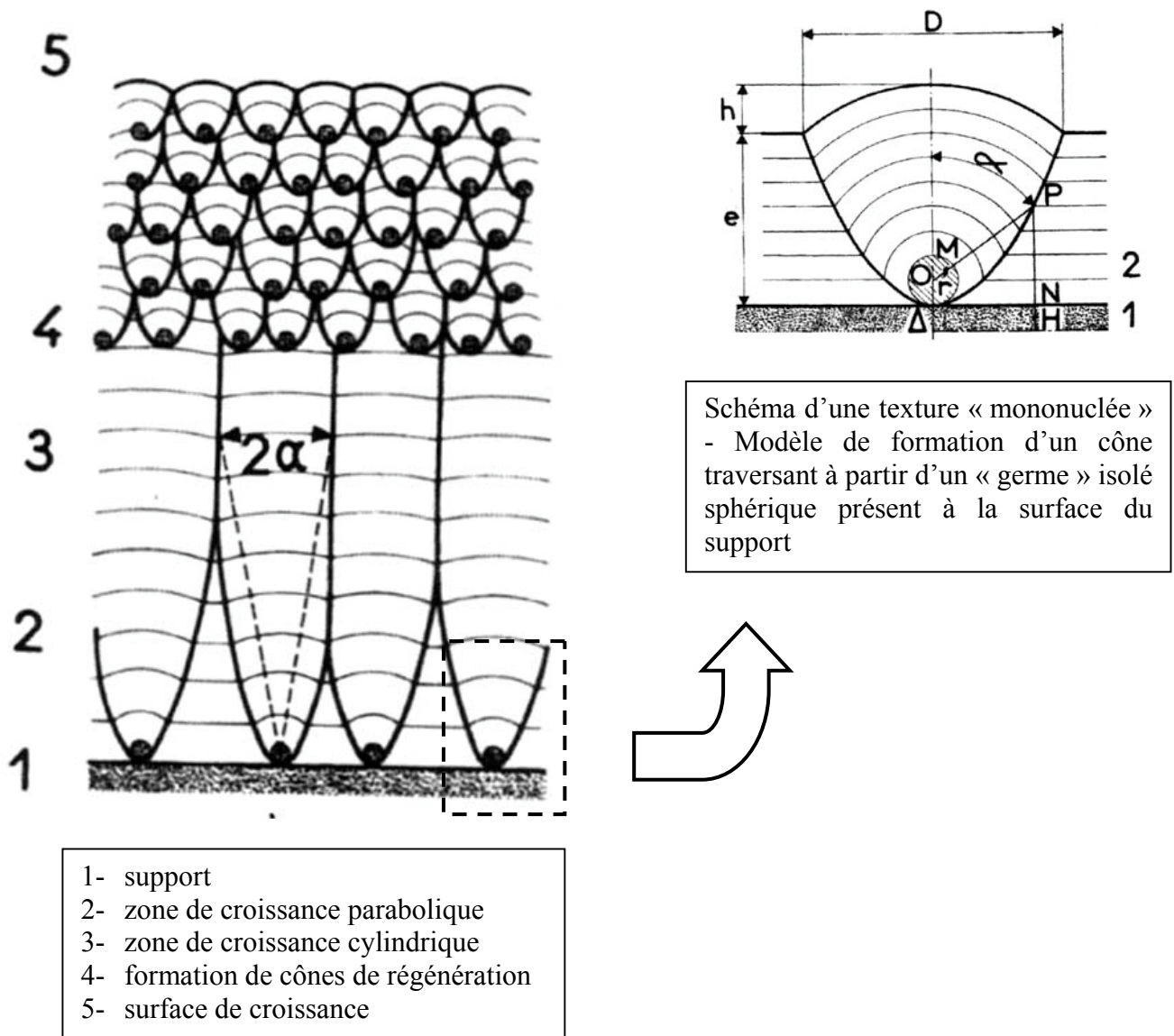


Figure 1 : Schématisation de la formation de textures de croissance « mononuclées » et « polynuclées » ou régénératives (extrait de [Rappeneau et Tombrel, 1965] d'après [Coffin, 1964]).

Les cônes peuvent être formés à partir de défauts présents au niveau de la surface du substrat et traverser toute l'épaisseur du dépôt. Ces défauts peuvent être des particules étrangères au dépôt, ainsi que des accidents ou des aspérités de surface de tailles variables. Ces textures, qui prennent naissance au niveau du substrat, sont dites « **mononuclées** » (« singularly nucleated », « surface nucleated », etc...) (figure 1 : zone 1 à 3 du schéma). Le terme de **cône traversant** est également utilisé pour désigner ce type de figure de croissance.

Les faisceaux de croissance peuvent aussi être formés à partir de défauts localisés dans toute l'épaisseur du dépôt. Ces défauts peuvent être créés spontanément au cours de la croissance du dépôt. Il peut aussi s'agir de particules étrangères, apportées par la phase gazeuse et incorporées dans le dépôt en cours de croissance. Les cônes initiaux sont alors interrompus et remplacés par de nouveaux. La texture est alors dite « **polynucléée** » (ou « continuously nucleated ») ou « **régénérative** » (figure 1 : zone 4 à 5 du schéma).

Ces deux modes distincts de formation des figures de croissance constituaient un critère de classification de la microtexture des dépôts de pyrocarbone, obtenus par CVD, sur substrat fixe, dans les fours de pyrolyse (cf. partie I – II, figure 21 [Diefendorf, 1969]). Comparativement, parmi les différents types de dépôt de pyrocarbone formés dans les réacteurs à lit fluidisé pour l'industrie nucléaire, ceux révélant des figures de croissance en MOLP auraient des textures plutôt de type régénératives [Bokros, 1969].

Enfin, il convient de distinguer différentes échelles d'observation pour décrire la texture des pyrocarbones par MOLP. Une **texture primaire** (à l'échelle micrométrique), ainsi qu'une **texture secondaire ou sous-texture** (à l'échelle submicrométrique) peuvent être distinguées dans certains cas. Ceci révèle la très grande complexité des dépôts de pyrocarbone, qui peuvent présenter des textures très variées. La dénomination des différentes classes de pyrocarbone dans la littérature se base souvent sur l'aspect des textures primaires en MOLP.

Cette terminologie, initialement utilisée pour désigner les textures de croissance pour les dépôts de pyrocarbone obtenus par CVD, peut aussi être employée pour décrire les textures des pyrocarbones, formés par CVI de renforts fibreux et constituant les matrices des matériaux composites.

Outre la description des figures de croissance, les **caractéristiques optiques qualitatives** du dépôt de pyrocarbone, observé en coupe polie en MOLP, constituent des critères de classification et de dénominations des pyrocarbones et permettent d'estimer le degré d'anisotropie des matériaux.

Supposons que le dépôt de pyrocarbone présente une géométrie de type sphérique ou cylindrique autour du substrat et que ce matériau possède un degré d'orientation préférentielle des cristallites (parallèlement au substrat) suffisamment élevé. Ceci est effectivement le cas pour une certaine catégorie de dépôts de pyrocarbone, réalisés sur

particules sphériques, dans l'industrie nucléaire, et sur fibres, dans l'industrie des matériaux composites. En MOLP, sur une coupe polie, le dépôt de pyrocarbone autour d'une fibre observée en coupe transverse ou autour d'une particule sphérique, présente alors une **croix d'extinction à 4 branches**, en forme de **croix de Malte**, lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés avec un angle de 90° (figure 2). L'extinction s'effectue sur les axes correspondants aux directions respectives du polariseur et de l'analyseur. L'obtention de cette figure optique s'explique par le **caractère biréfringent du matériau**, qui présente une anisotropie du pouvoir réflecteur, due à une orientation préférentielle de ses domaines cohérents autour du substrat, à l'échelle considérée. La théorie optique permettant d'expliquer la présence de ces croix est détaillée notamment par Bourrat et al., dans le cadre de la caractérisation du degré d'anisotropie du pyrocarbone, utilisé comme matrice dans les composites C/C [Bourrat et al., 2000]. Dans cette position respective du polariseur et de l'analyseur, la luminosité et le contraste de la croix sont d'autant plus importants, que le pouvoir réflecteur est élevé et anisotrope, c'est à dire que le degré d'anisotropie du pyrocarbone est élevé. Les pyrocarbones présentant une croix de Malte, visible en MOLP, révélatrice d'un degré d'orientation préférentielle plus ou moins marqué, sont en général qualifiés de **pyrocarbones laminaires**. Par contre, les dépôts qui ne présentent pas de croix de Malte visibles en MOLP et qui possèdent un pouvoir réflecteur quasi-nul, sont qualifiés d'**isotrope**. Cette absence de croix visible révèle une distribution quasi-aléatoire des domaines cohérents les uns par rapport aux autres et par rapport au substrat, à l'échelle d'observation du microscope optique.

En définitive, à l'origine, dans le cadre de l'industrie nucléaire et de l'industrie des composites C/C, la seule description qualitative de l'aspect des figures de croissance, ainsi que des propriétés optiques, suffisait à classer les pyrocarbones dans différentes catégories, désignées par des appellations représentatives des observations faites en MOLP.

A titre d'exemple, en 1969, dans sa bibliographie sur les pyrocarbones obtenus par CVD dans les réacteurs à lit fluidisé, pour l'industrie nucléaire, Bokros classe les différents matériaux en 3 catégories, précédemment définies par Gray et Cathcart [Bokros, 1969 ; Gray et Cathcart, 1966]. Il distingue les pyrocarbones présentant ou non des figures de croissance visibles à l'échelle d'observation. Les pyrocarbones qui en possèdent sont dénommés suivant la forme de ces figures : les pyrocarbones « granulaires » et « colonnaires ». Les pyrocarbones ne présentant pas de figures de croissance, sont dénommés suivant leur caractéristiques optiques, lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés : les pyrocarbones « laminaires », qui présentent une croix de Malte, sont distingués des pyrocarbones « isotropes », au pouvoir réflecteur quasi-nul, sans croix de Malte visible.

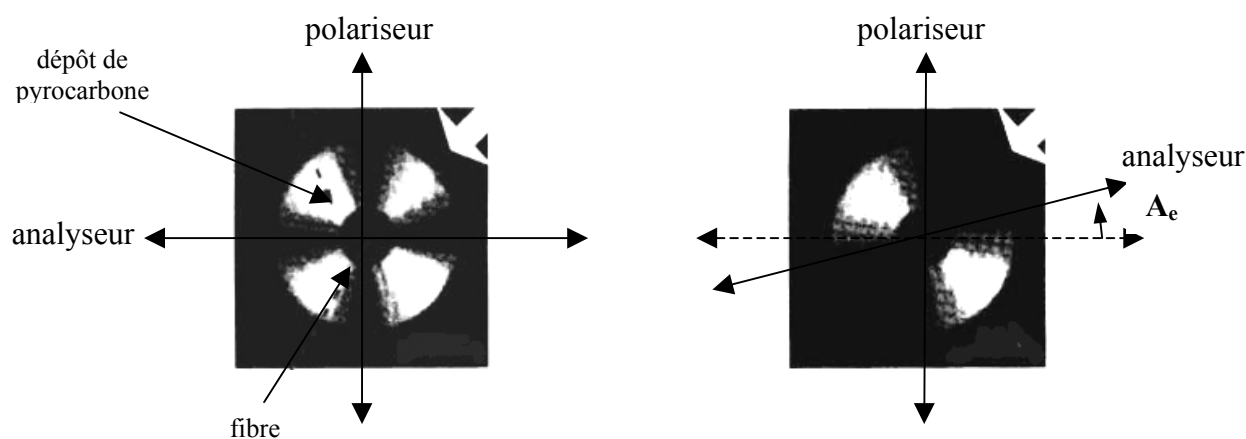


Figure 2 : Technique de mesure de l'angle d'extinction, A_e , pour des pyrocarbones laminaires déposés sur fibres, observés en MOLP

Dénominations des différents PyC, classés selon les transitions rencontrées	<i>Laminaire Lisse (LL)</i> [Lieberman et Pierson, 1974] [Granoff, 1974]	<i>transition</i>	<i>Laminaire Rugueux (LR)</i> [Lieberman et Pierson, 1974] [Granoff, 1974]	<i>Laminaire granulé</i> [Loll, 1976, 1977] ou <i>Laminaire sombre</i> [Delhaès, 1997] [Granoff, 1974]	<i>Isotrope (ISO)</i> [Lieberman et Pierson, 1974] [Granoff, 1974]
Observations qualitatives (figures de croissance et propriétés optiques)	Croix de Malte lisse (pas ou peu de figures de croissance), peu contrastée, faible pouvoir réflecteur		Croix de Malte d'aspect rugueux (forte densité en cônes de croissance traversant : « block-like growth features »), très contrastée, pouvoir réflecteur élevé	Texture granuleuse, croix de Malte très faiblement contrastée, très faible pouvoir réflecteur	Pas de croix de Malte visible, pouvoir réflecteur quasi-nul
Angles d'extinction selon les auteurs :					
[Golecki, 1995]	10 à 12°	13 à 15°	19-23°		0°
[Dupel, 1995] [Bourrat et al., 2000] [Delhaès, 2002]	12 à 18°		$A_e > 18^\circ$	4 à 12°	$A_e < 4^\circ$
[Féron, 1998, 1999A]	10 à 13	14 à 18°	19 à 24°		

Tableau 1 : Classification des pyrocarbones, observés par MOLP, dans l'industrie des matériaux composites, selon les transitions décrites dans la littérature

A la même époque, au moyen de la même technique de caractérisation, une classification se développe en parallèle pour désigner les différentes natures de pyrocarbone obtenues par CVI, dans le cadre de **l'industrie des matériaux composites C/C [Lieberman et Pierson, 1974 ; Granoff, 1974]**. Les matrices de pyrocarbone sont distinguées, dans un premier temps, selon leurs caractéristiques optiques qualitatives, lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés : les laminaires (avec croix de Malte) et les isotropes (au pouvoir réflecteur quasi-nul et sans croix visible). Parmi les pyrocarbones laminaires, 2 catégories sont distinguées suivant l'aspect des croix de Malte (rugueuses ou lisses), dû à la présence ou non de cônes de croissance en densité importante. Le tableau I rassemble les caractéristiques qualitatives principales en MOLP des 3 catégories de pyrocarbone, les plus couramment obtenus par CVI dans l'industrie des matériaux composites : les pyrocarbones **laminaire lisse (LL)**, **laminaire rugueux (LR)** et **isotrope (ISO)**. Certains auteurs ont introduit plus tardivement une 4^{ème} catégorie de pyrocarbone, située entre le pyrocarbone LR et ISO dans les transitions microtexturales rencontrées : le pyrocarbone « laminaire granulé » [Loll, 1976 et 1977] ou « laminaire sombre » [Delhaès, 1997], constitué de grains de plus en plus petits et de pouvoir réflecteur de plus en plus faible, lorsque l'on tend vers la microtexture ISO.

Il convient de constater que, si des termes identiques sont employés pour décrire les pyrocarbones obtenus par CVD dans l'industrie nucléaire et ceux obtenus par CVI dans l'industrie des C/C, il faut être très prudent quant à la comparaison de ces 2 classifications. A titre d'exemple, on aurait tort de considérer le pyrocarbone « LR » comme appartenant à la catégorie des « laminaires » de Bokros. En effet, contrairement au PyC « LR », les « laminaires » de Bokros ne possèdent pas de figures de croissance primaires visibles en MOLP. Selon la classification de Bokros, le « rugueux » des composites appartiendrait plutôt à la catégorie des « granulaires – colonnaires ». Par contre, le PyC « LL » pourrait être classé dans la catégorie des « laminaires » de Bokros [Granoff, 1974].

- **Mesure quantitative du degré d'anisotropie : technique de l'angle d'extinction**

Dans le cadre des matériaux composites, la technique de la mesure de **l'angle d'extinction, A_e** , s'est développée pour quantifier le degré d'anisotropie du pouvoir réflecteur des matériaux carbonés. Initialement introduite par Diefendorf et Tokarsky, notamment pour l'étude de fibres de carbone [Diefendorf et Tokarsky, 1971], cette technique est depuis couramment utilisée pour décrire de façon quantitative le degré d'anisotropie des matrices de pyrocarbones.

Comme décrit précédemment, en MOLP, lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés à 90°, le dépôt de pyrocarbone sur une fibre observée en coupe transversale se présente

sous la forme d'un croix de Malte. La rotation de l'analyseur par rapport au polariseur d'un angle, A_e , va entraîner l'extinction de 2 des cadrans situés à 45° du polariseur, précédemment « éclairés » (cf. schéma de la figure 2). **Cet angle est associé au rapport apparent d'anisotropie du pouvoir réflecteur du matériau**, selon la relation suivante [Bourrat et al., 2000]:

$$R_o/R_e = \tan^2(45+A_e)$$

Où R_o et R_e désigne respectivement les pouvoirs réflecteurs moyens du pyrocarbone dans les directions ordinaire (parallèlement aux plans de graphène) et extraordinaire (perpendiculairement aux plans de graphène).

Cet angle est d'autant plus élevé que le rapport d'anisotropie de réflectance est élevé, donc que le pyrocarbone présente un caractère anisotrope marqué. En théorie, la valeur maximale de cet angle correspondrait à celle d'un monocristal de graphite et serait d'environ 16° . Or, dans la pratique, pour le pyrocarbone, les mesures s'échelonnent entre environ 0 et 25° . Cet écart à la théorie peut s'expliquer par le caractère particulièrement subjectif de l'appréciation de l'angle d'extinction par l'expérimentateur. Il est délicat de repérer de façon précise l'angle correspondant à l'extinction et l'œil humain a tendance à le surestimer. La valeur attribuée à un angle d'extinction est fonction de l'expérimentateur. De plus, pour un expérimentateur donné, la précision sur la mesure est d'environ 1 à 2° . Malgré tout, cette technique reste viable pour comparer les degrés d'anisotropies respectifs de plusieurs types de pyrocarbone.

Dans les années 70, la classification introduite notamment par Lieberman et Pierson pour distinguer les différentes microtextures de pyrocarbone, servant de matrice dans les matériaux composites, reposait sur l'aspect des dépôts en MOLP. Depuis, de nombreux auteurs ont attribué, de manière arbitraire et empirique, une gamme d'angle d'extinction correspondant à chacune des catégories de microtexture, initialement décrites de façon qualitative (tableau I). Pour certains auteurs, l'angle d'extinction est devenu aujourd'hui un critère de caractérisation à part entière des pyrocarbones. Cependant, ceci est susceptible d'entraîner certaines dérives, lorsque les matériaux sont associés à une dénomination donnée sur le seul critère de l'angle d'extinction, en oubliant l'apparence du matériau observé en MOLP. En effet, 2 pyrocarbones présentant des textures de croissance distinctes peuvent posséder le même degré d'anisotropie à l'échelle du microscope optique.

IV - I. 1. 2/ Echantillonnage : technique et conditions de réalisation des dépôts

Pour les domaines cinétiques précédemment définis (chapitre III), il s'agissait de caractériser la nature des dépôts correspondants obtenus par CVD. En raison des contraintes géométriques nécessaires à l'observation de croix de Malte en MOLP, il a été choisi de densifier des **préformes fibreuses** de carbone par CVI, au lieu de réaliser des dépôts de pyrocarbone sur substrat massif par CVD. Le dépôt de pyrocarbone sur fibre offre effectivement l'avantage de présenter une symétrie cylindrique autour du substrat, adaptée à l'observation de croix de Malte.

Il a été considéré que la microtexture des dépôts obtenus en périphérie de préforme, sur les fibres externes, est comparable à celle de dépôts réalisés en CVD dans les mêmes conditions. En effet, en « surface » de préforme, la composition locale de la phase gazeuse, qui régit a priori la nature du dépôt, n'est quasiment pas influencée par des phénomènes liés à l'infiltration. Les travaux de J. Lavenac confirment d'ailleurs cette hypothèse : les microtextures de pyrocarbones déposés à partir du propane sur substrat plan, sur mèche (fibres externes) ou en périphérie de préforme fibreuse, dans des conditions identiques de température, de pression et de temps de séjour, sont comparables en terme de valeur d'angle d'extinction [**Lavenac, 2000**]. En outre, l'emploi de préformes fibreuses, en tant que substrat poreux, apporte des informations complémentaires intéressantes concernant l'I-CVI du pyrocarbone. L'évolution de la microtexture d'un dépôt en fonction de la profondeur d'infiltration peut notamment permettre d'approfondir la compréhension des mécanismes de formation d'un pyrocarbone de nature donnée.

Les études menées sur la cinétique de la CVD du pyrocarbone (chapitre III), avaient été réalisées sur des substrats non poreux : il s'agissait de cylindres en graphite préalablement recouverts d'un dépôt de pyrocarbone (hauteur : 1cm ; diamètre : 1cm). Dans un souci de reproductibilité (notamment pour être dans les mêmes conditions d'écoulement gazeux), des préformes fibreuses de carbone ex-PAN, de même géométrie et de mêmes dimensions, ont été utilisées pour l'étude microtexturale. Chaque préforme cylindrique correspond à un empilement dans le sens de la hauteur de tissus fibreux 2D, aiguilleté dans cette même direction. La figure 3 montre une vue en coupe de l'organisation spatiale des fibres. L'emploi de ce type de préforme permet d'observer les dépôts de pyrocarbone en MOLP, sur des fibres à la fois en coupe transverse et longitudinale : les dépôts sur les fibres en coupe transverse rendent possible l'observation des croix de Malte, tandis que les dépôts sur les fibres en coupe longitudinale permettent une meilleure observation des figures de croissance.

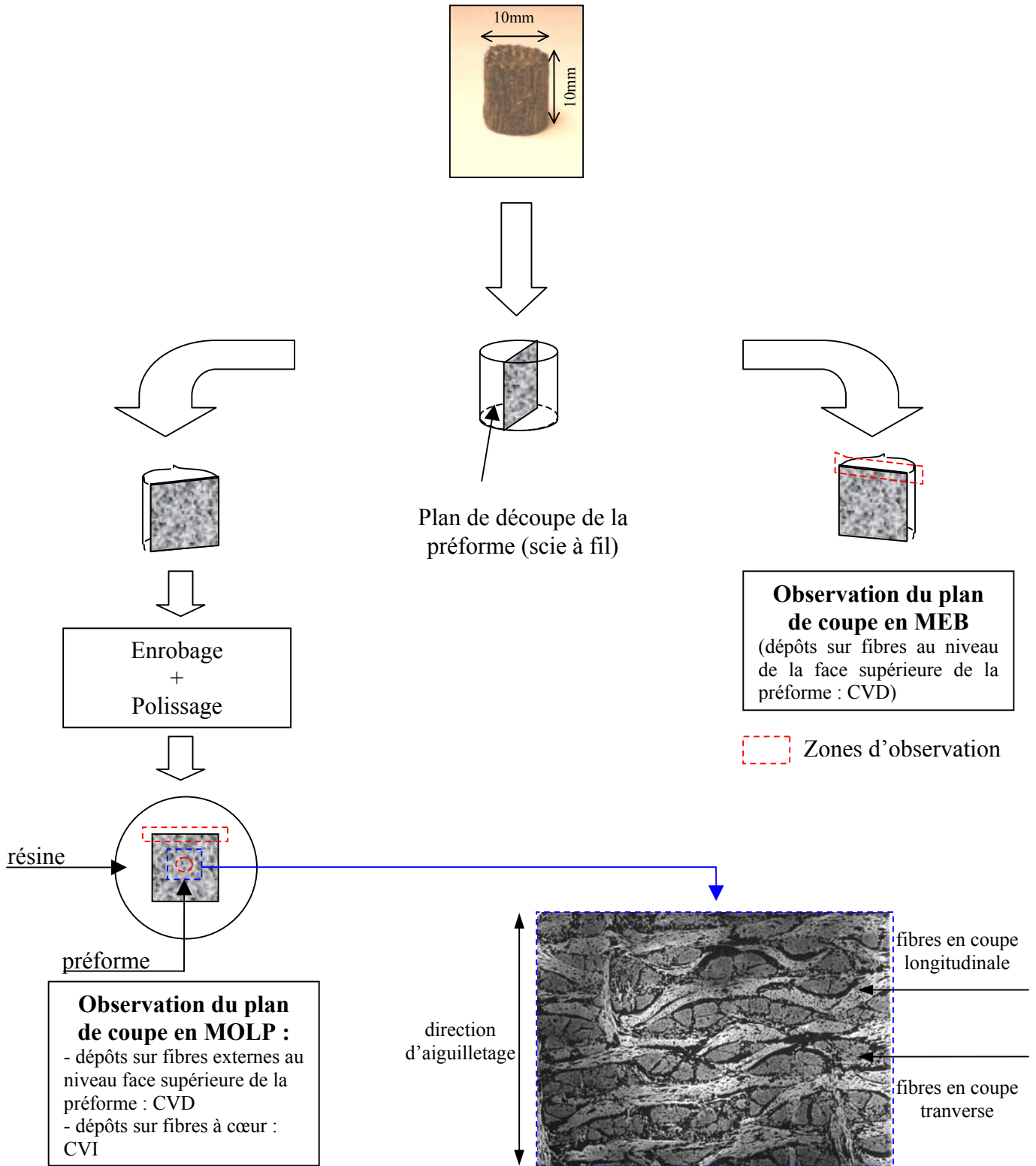


Figure 3 : Préparation des préformes après densification pour observations en MOLP et MEB

Visualisation en coupe de l'agencement des fibres dans les préformes (MOLP)

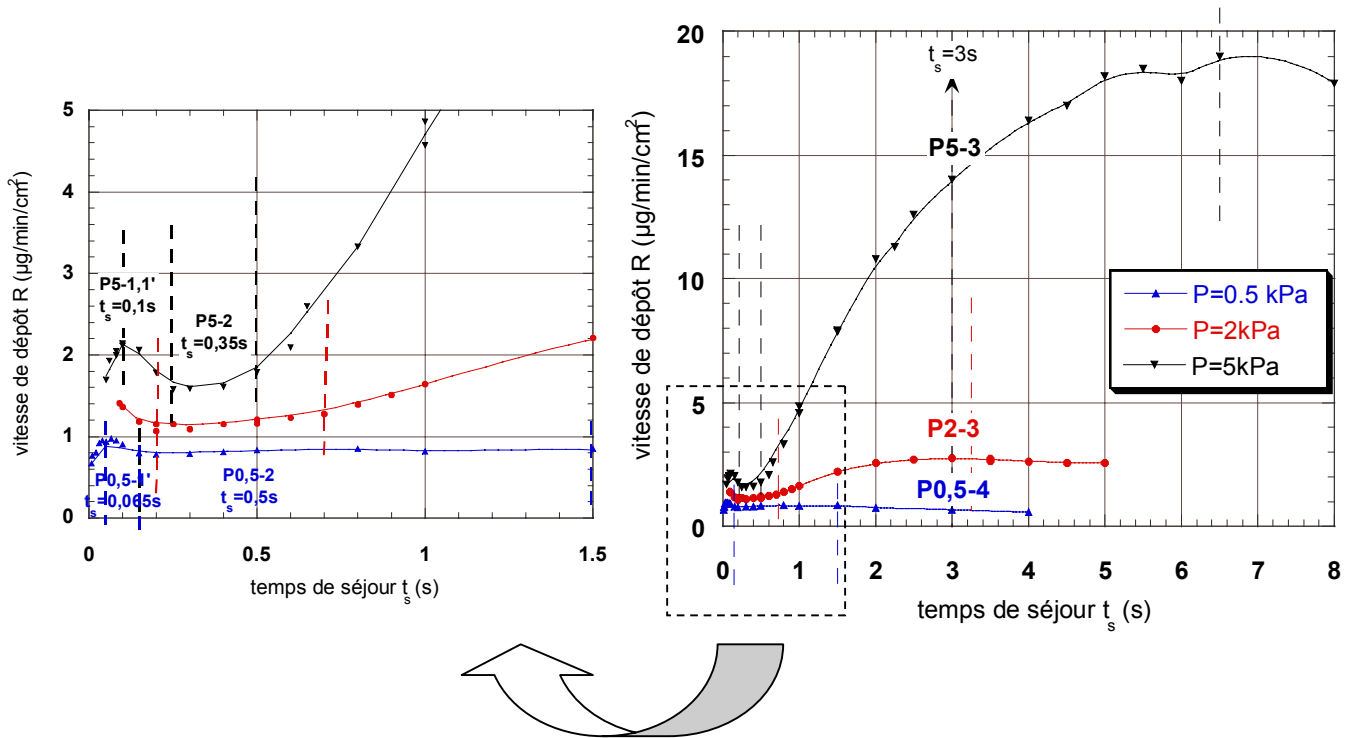


Figure 4 : Conditions de densification des préformes

Corrélation avec l'étude cinétique : évolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de séjour ($R=f(t_s)$) pour $T=950^\circ\text{C}$ et $P=0,5, 2$ et 5kPa , pour la CVD du pyrocarbone à partir du précurseur propane

Préformes	Conditions d'élaboration	Domaines cinétiques correspondants	Durée de l'infiltration	Techniques de caractérisation
P5-1,1'	$t_s=0,1\text{s}$	Transition entre domaine 1 et 1'	28h30	MOLP et MEB
P5-2	$t_s=0,35\text{s}$	Domaine 2	18h	MOLP et MEB
P5-3	$t_s=3\text{s}$	Domaine 3	15h	MOLP et MEB
P2-3	$t_s=3\text{s}$	Domaine 3	14h30	MOLP et MEB
P0,5-1'	$t_s=0,065\text{s}$	Domaine 1'	22h	MOLP
P0,5-2	$t_s=0,5\text{s}$	Domaine 2	23h45	MOLP et MEB
P0,5-4	$t_s=3\text{s}$	Domaine 4	25h	MOLP et MEB

Tableau 2 : Conditions de densification des préformes et domaines cinétiques correspondants en CVD du pyrocarbone à partir du précurseur propane à 950°C

7 préformes ont été densifiées à 950°C, à partir du propane, avec différents jeux de paramètres opératoires (pression et temps de séjour), correspondant à un domaine cinétique défini en CVD, dans le but d'y associer une microtexture de pyrocarbone. Le tableau 2 rassemble les conditions de pression et de temps de séjour utilisées pour la densification de chacune des préformes, les domaines cinétiques correspondants, ainsi que les durées d'infiltration. On notera que les temps de séjour sont calculés dans le milieu libre et n'ont plus de signification au sein des milieux poreux. La figure 4 rappelle l'évolution des vitesses de dépôt CVD en fonction du facteur temps de séjour, pour les 3 conditions de pression étudiées. On notera qu'une préforme a été densifiée à 2kPa, pour un temps de séjour de 3s, correspondant au domaine cinétique 3 (P2-3). Cette expérience a été réalisée dans le but de comparer la microtexture obtenue avec celle obtenue pour le même domaine cinétique à 5kPa (préforme P5-3) et dans un souci de reproductibilité des caractérisations effectuées, à 2kPa et 950°C, par O. Féron, qui attribuait au domaine 3 une microtexture de type « LR », pour le temps de séjour considéré.

Pour chaque densification, la préforme, suspendue à l'aide d'un fil de tungstène, a été placée verticalement en sortie de zone chaude, à une cote identique à celle utilisée pour effectuer les dépôts CVD. La détermination de cette position a été explicitée au chapitre II.

Après densification, chacune des préformes a été sectionnée dans le sens de la hauteur, le long d'un diamètre, au moyen d'une scie à fil (cf. schéma en figure 3). L'une des moitiés de préformes obtenues a été coulée dans une résine époxyde, puis polie, afin d'être observée en MOLP¹ ; l'autre moitié a été observée en MEB² sans autre préparation. On notera que la demi-préforme P0,5-1', détériorée suite au découpage, n'a pas pu être observée en MEB.

IV - I. 2/ Etude de la nature des dépôts obtenus par CVD

Afin de caractériser les dépôts CVD, la microtexture des pyrocarbones a été étudiée au niveau des dépôts obtenus en **périphérie de préforme, sur la face supérieure**, c'est-à-dire la face qui est la première au contact du flux gazeux durant la densification (cf. schémas en figure 3). On notera que c'est au niveau de la face supérieure d'un substrat massif, de même géométrie que les préformes, qu'ont été effectués les étalonnages en température préalables (cf. chapitre II pour la détermination du facteur température).

¹ MOLP : microscope Nikon

² MEB : microscope équipé d'un canon à émission de champ, Hitachi S4500-FEG

IV - I. 2. 1/ Observations et mesures du degré d'anisotropie par MOLP

Le tableau 3 présente les micrographies de dépôts sur fibres observées en coupe transverse, pour chacune des conditions étudiées. Le domaine cinétique, défini en CVD, correspondant à chacune de ces conditions est précisé. Ces micrographies permettent de visualiser l'aspect des croix de Malte. Pour une zone de préforme étudiée, les mesures d'angles d'extinction ont été réalisées pour des dépôts sur 5 fibres distinctes ; la valeur moyenne correspondante, ainsi que la dispersion des mesures, sont mentionnées pour chacune des micrographies.

Le tableau 4 regroupe les micrographies de dépôts sur fibres observées en coupe longitudinale, pour chacune des conditions étudiées. Il permet de visualiser les figures de croissance pour chaque type de dépôt.

Les annexes IV-1 à IV-3 rassemblent des agrandissements des précédentes micrographies, ainsi que des micrographies supplémentaires pour certaines préformes.

- **Résultats pour P=0,5kPa**

La texture des dépôts obtenus à très faibles temps de séjour ($t_s=0,065s$), en périphérie de **préforme P0,5-1'**, est particulièrement **complexe et inhomogène**. La figure 5 montre que l'aspect des croix de Malte et des figures de croissance, ainsi que le degré d'anisotropie du pyrocarbone, varient très nettement entre les dépôts sur les fibres situées en extrême surface de préforme et celles situées à une profondeur d'infiltration réduite (quelques dizaines à quelques centaines de micromètres).

En extrême surface, les dépôts présentent une **texture granuleuse**, des **croix de Malte d'aspect relativement lisse** et un **degré d'anisotropie relativement faible**, ce qui se traduit par un faible pouvoir réflecteur, des croix de Malte peu contrastées et des angles d'extinction de l'ordre de **9 à 10°**.

Puis très rapidement, lorsque la profondeur d'infiltration augmente (même très légèrement), la taille des grains, à commencer par ceux les plus éloignés de la fibre, augmentent pour former progressivement des figures plus allongées, sous forme de cônes de croissance. A ce stade, la texture reste de type régénératif. Cette augmentation de la taille des grains, à partir de la périphérie du dépôt, s'accompagne d'une nette augmentation du degré d'anisotropie du pyrocarbone dans les zones correspondantes.

Enfin, pour des **profondeurs d'infiltration qui restent limitées** à quelques centaines de micromètres (tableaux 4 et 5, annexe IV-1). Le dépôt comporte **deux zones concentriques de texture distincte** :

Tableau 3 : Observations MOLP des croix de Malte, pour les dépôts sur fibres en coupe tranverse, situées en périphérie de préforme, au niveau de la face supérieure.

Mesure des angles d'extinction.

Tableau 4 : Observations MOLP des dépôts sur fibres en coupe longitudinale, situées en périphérie de préforme au niveau de la face supérieure

Figure 5 : Préforme P0,5-1' – Observation des dépôts sur fibres situées en périphérie de préforme au niveau de la face supérieure. Evolution de la texture entre l'extrême surface et des profondeurs d'infiltration réduite

- **une zone de dépôt de faible épaisseur** (d'environ $1\mu\text{m}$), au contact de la fibre, de **texture granuleuse**, de faible pouvoir réflecteur, où la croix de Malte est peu contrastée, révélant la **faible anisotropie** du matériau (texture identique à celle obtenue en extrême surface de préforme)

- puis **une zone de dépôt, d'épaisseur plus importante** (quelques micromètres), de **degré d'anisotropie élevé**, constituée de **cônes de croissance traversants en densité très importante**, qui donnent à la croix de Malte un aspect mal défini et rugueux.

Dans cette seconde zone, la forte densité en défauts responsables du développement des cônes de croissance (grains de la texture en bordure de fibre) limite l'extension latérale de ces derniers, qui prennent une allure caractéristique de type prismatique, lorsqu'ils entrent en contact.

L'angle d'extinction moyen correspondant à ces types de dépôts, à **double texture**, d'anisotropie nettement différente, est d'environ 16° , ce qui représente un **degré d'anisotropie intermédiaire** sur l'échelle des valeurs d'angle d'extinction.

L'augmentation du facteur temps de séjour s'accompagne d'une transition de microtexture marquée (tableaux 3 et 4). Les textures des dépôts en périphérie des **préformes P0,5-2 et P0,5-4**, associées respectivement aux domaines cinétiques 2 et 4, sont comparables. Contrairement au cas de la préforme P0,5-1', les dépôts présentent une texture homogène. Les croix de Malte présentent un aspect **relativement lisse**, ce qui s'explique par une **quasi-absence de figures de croissance**. Il existe néanmoins quelques cônes de croissance traversants, en densité réduite, certainement dus à des défauts de taille importante présents en surface de fibre (tableau 4). Le pouvoir réflecteur moyen est faible et les croix de Malte sont peu contrastées. L'angle d'extinction moyen de $10,5^\circ$ révèle le **faible degré d'anisotropie** du pyrocarbone.

- **Résultats pour P=5kPa**

A très faible temps de séjour ($t_s=0,1\text{s}$), les dépôts en périphérie de **préforme P5-1,1'**, associés au maximum relatif des vitesses de dépôt CVD en fonction du temps de séjour (domaine 1 et 1'), présentent une **texture régénérative granuleuse** nettement visible à l'échelle d'observation. La taille des grains est cependant plus faible que pour ceux observables à 0,5kPa, pour des dépôts associés aux mêmes domaines cinétiques, en extrême surface de préforme P0,5-1'. Ces grains s'alignent perpendiculairement à l'axe de la fibre. Les **croix de Malte** sont **bien définies** et présentent un **aspect relativement lisse**, du à la **quasi-absence de cônes de croissance traversants** (annexe IV-2), contrairement aux dépôts de la préforme P0,5-1' à profondeur d'infiltration limitée. Le pouvoir réflecteur moyen du dépôt est faible et les croix de Malte sont peu contrastées, ce qui révèle le **faible degré d'anisotropie** du matériau (A_e de l'ordre de 12°).

Lorsque le temps de séjour augmente jusqu'à 0,35s, la texture des dépôts en surface de **préforme P5-2**, associée au domaine cinétique 2, est assez proche de celle en surface de préforme P5-1,1'. L'aspect de la croix reste lisse et le degré d'anisotropie faible reste inchangé (A_e de l'ordre de $11,5^\circ$). Néanmoins, **la texture granuleuse**, précédemment observée à temps de séjour plus faible, **tend à disparaître à l'échelle d'observation**. Une **sous-texture régénérative**, à plus petite échelle, se discerne encore cependant en plus des rares cônes traversants, qui constituent la texture primaire (tableau 4).

Enfin, une augmentation du temps de séjour de 0,35 à 3s, ne modifie pas l'aspect des croix de Malte qui demeurent **lisses**, sur les dépôts en surface de **préforme P5-3**. Là encore, les cônes de croissance traversants restent, en effet, en nombre limité et ne perturbent pas l'aspect des croix de Malte (annexe IV-3). Par contre, le **degré d'anisotropie augmente très nettement**. Les croix de Malte sont effectivement très contrastées, et l'angle d'extinction moyen de 21° est caractéristique d'un **degré d'anisotropie dans la gamme maximale**, sur l'échelle des valeurs d'angles d'extinction. Ces dépôts présentent en outre une singularité : ils présentent des anneaux concentriques, d'intensité lumineuse variable, autour des fibres observées en coupe transverse ou des franges parallèles aux fibres observées en coupe longitudinale (annexe IV-3). Cet **aspect stratifié** du dépôt est très certainement lié au caractère fortement anisotrope du matériau, qui présente une orientation préférentielle très marquée des plans de graphène parallèlement au substrat, à l'échelle micrométrique. Cette caractéristique texturale du matériau entraîne certainement un délaminage du pyrocarbone lors de l'étape de polissage. Des fissures peuvent aussi être observées entre ces différentes couches, ce qui révèle la faible tenue du matériau parallèlement au substrat (annexe IV-3).

- **Résultats pour P=2kPa :**

Les dépôts en surface de **préforme P2-3**, associés au domaine cinétique 3, semblent présenter a priori **un aspect textural semblable à celui des dépôts en surface de préforme P5-3**, associés au même domaine cinétique à plus forte pression, même si les faibles épaisseurs de dépôt obtenues ne facilitent pas les observations. De plus, les **degrés d'anisotropie très élevés** sont comparables pour les dépôts sur les deux préformes.

IV - I. 2. 2/ Observations par MEB à l'échelle micrométrique et submicrométrique

Les tableaux 5 et 6 rassemblent les fractographies, correspondant à différents grossissements, de dépôts de pyrocarbone sur des fibres, observées en coupe transverse, situées en périphérie de préforme, au niveau de la face supérieure. Le tableau 7 présente, quant à lui, la morphologie de surface des dépôts de pyrocarbone, pour des zones d'observation des préformes similaires.

Les **fractographies** observées sont révélatrices du **degré d'anisotropie du pyrocarbone à l'échelle micrométrique**, précédemment estimé par MOLP (tableaux 5 et 6). Tous les dépôts présentent une texture lamellaire autour des fibres, plus ou moins développée, révélatrice d'un degré d'orientation préférentielle plus ou moins élevé. Néanmoins, deux catégories de matériaux se distinguent très nettement.

Les matrices de pyrocarbone présentant en MOLP **un degré d'anisotropie très élevé** ($A_e \geq 18^\circ$ environ), à savoir pour les préformes P2-3 et P5-3, se caractérisent par des fractographies possédant des zones lisses et des zones révélant un **aspect feuilleté du dépôt**. En effet, ce dernier est constitué par endroit d'un **empilement de couches planes**, relativement **étendues**, qui s'orientent **parallèlement au substrat**. Cette aptitude au délaminage de ce type de pyrocarbone d'anisotropie élevée a déjà été mise en évidence précédemment par MOLP. Ici, ce comportement peut certainement être attribué aux contraintes mécaniques subies par le matériau au moment de l'étape de découpe préalable aux observations.

Par contre, les autres matrices de pyrocarbone, présentant en MOLP un **relativement faible degré d'anisotropie** (A_e compris entre 10 et 14° environ), observées sur les préformes P0,5-2 et 4, P5-1,1' et 2, montrent des fractographies clairement différentes des précédentes. Si le pyrocarbone conserve son caractère laminaire par rapport au substrat, les vues en coupe révèlent l'existence de **couches très peu étendues, ondulées, avec un relief très perturbé, d'aspect rugueux**. On notera que le pyrocarbone correspondant à la préforme P5-1,1' présente une rugosité à une échelle un peu plus élevée, certainement à l'origine de la texture granuleuse marquée observée en MOLP.

Pour ces deux catégories de matériau, les **morphologies de surface** des dépôts correspondant aux fractographies précédentes se distinguent aussi aisément (tableau 7).

Pour les dépôts de degré d'anisotropie élevé, l'aspect de surface est **lisse**, même si l'émergence de rares cônes de croissance traversants, observés en MOLP, se devine parfois sous forme de calottes convexes, de diamètre de quelques micromètres (cf. photographie de la préforme P5-3).

Par contre, **pour les dépôts de degré d'anisotropie assez faible**, la surface du pyrocarbone se révèle **être rugueuse à l'échelle submicrométrique**. Elle est constituée de grains de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètre. Ces textures granuleuses sont d'ailleurs plus ou moins visibles en MOLP pour les dépôts réalisés à 5kPa.

Tableau 5 : Observation MEB des fractographies des dépôts sur fibres en périphérie de préforme (grossissement : *2000 à 6000)

Tableau 6 : Observations MEB des fractographies des dépôts de PyC en périphérie de préforme (grossissement : *20000 à 40000)

Tableau 7 : Observations MEB des dépôts de PyC en périphérie de préforme – morphologie de surface des dépôts (grossissement : *8000 à 50000)

IV - I. 2. 3/ Tentative de dénomination des différents pyrocarbones, obtenus par CVD, par rapport à la bibliographie

Comme précédemment évoqué, l'appartenance d'un pyrocarbone à une catégorie de microtexture se détermine classiquement par MOLP. De plus, les observations MEB révèlent d'autres aspects de texture caractéristiques de certaines catégories de pyrocarbone. La dénomination des différents pyrocarbones obtenus en CVD a donc été réalisée à ce stade de l'étude.

On peut tenter dans un premier temps de comparer les microtextures obtenues avec celles couramment observées pour les dépôts par CVI, dans le cadre des composites C/C, définies à l'origine par Lieberman et Pierson, ainsi que Granoff [Granoff, 1974 ; Lieberman et Pierson, 1974] (cf. tableau 1).

La microtexture des dépôts en surface de **préforme P0,5-2, P0,5-4 et P5-2**, associés aux domaines cinétiques 2 et 4, à 0,5 et 5kPa (voir tableau 2), peut être classée dans la catégorie des pyrocarbones **laminaires lisses (LL)**.

En effet, les croix de Malte sont **bien définies** et présentent un **aspect lisse**, dû à la **quasi-absence de figures de croissance primaires, sous forme de cônes de croissance traversants**. On notera que cette caractéristique a été récemment expliquée par Bourrat et al. au cours d'observations par MET d'un dépôt de PyC LL, formé à partir du propane, par CVI pulsée [Bourrat et al., 2002]. Les cônes, qui prennent pourtant naissance au niveau des nombreux défauts situés en surface de fibres, finissent par disparaître, pour la plupart, sur l'épaisseur du dépôt. Bourrat et al. attribuent la disparition des limites de ces cônes primaires à l'existence d'une **sous-texture régénérative**, à l'échelle nanométrique ou submicrométrique, **de type granuleuse** (cf. partie IV – II. 2. 1). On notera que suivant la taille des grains, liée aux conditions d'élaboration du matériau, cette sous-texture peut parfois être visible en MOLP, comme en témoigne les micrographies associées à la préforme P5-2.

De plus, le pouvoir réflecteur de ces matériaux est relativement faible et les croix de Malte sont peu contrastées, ce qui révèle le **degré d'anisotropie faible à modéré**, caractéristique d'un PyC LL. Les **angles d'extinction compris entre 10 et 12°** sont également révélateurs pour certains auteurs d'un degré d'anisotropie caractéristique d'un PyC LL [Golecki, 1995 ; Féron, 1998 et 1999A].

Enfin, l'aspect des fractographies en MEB ne remet pas en cause l'appartenance des dépôts à la catégorie des pyrocarbones LL. En effet, la rugosité de la surface de fracture, qui se présente sous la forme de couches très peu étendues et perturbées, est couramment observée pour ce type de matériau. Reznik et al. parlent d'un assemblage « d'écailles », de quelques dizaines de nanomètres, parallèlement au substrat pour décrire cet aspect du dépôt en coupe [Reznik et al., 2001]. On notera que cette rugosité, observable sur les fractographies

mais aussi sur la surface des dépôts en MEB, est certainement à rapprocher de la sous-texture régénérative granuleuse, observée dans certaines conditions en MOLP (préforme P5-2).

La classification habituelle des dépôts de PyC obtenus par CVI devient par contre insuffisante pour décrire la nature de tous les autres types de dépôts obtenus au cours de la présente étude.

Les dépôts, en surface de **préforme P2-3 et P5-3**, qui présentent le même comportement cinétique (domaine 3) à 2 et 5kPa, possèdent des microtextures a priori comparables.

Pour P=2kPa, Féron avait associé, à tort, à ce domaine cinétique une microtexture de type laminaire rugueux (LR). En effet, ce raisonnement se basait uniquement sur **le degré d'anisotropie très élevé du matériau**, révélé par des croix de Malte très contrastées, un pouvoir réflecteur moyen élevé et des angles d'extinction supérieurs à environ 18°, qui sont actuellement des caractéristiques couramment associées à un PyC LR (tableau 1). Or, **l'origine du terme « rugueux » provient de l'aspect des croix de Malte**, irrégulières et mal définies, à cause de la présence d'une forte densité de cônes de croissance traversants, dont de légères désorientations provoquent des extinctions sélectives en bordure des branches des croix de Malte. La rencontre du grand nombre de ces cônes limite leur extension latérale et ces derniers prennent alors une allure cylindrique ou prismatique caractéristique. Granoff parlait, à l'origine de figures de croissance en forme de blocs (« block-like growth features ») pour désigner cette texture propre au PyC LR [Granoff, 1974]. Il est clair que nos matériaux (P2-3 et P5-3) ne présentent pas ce type de texture de croissance caractéristique. Au contraire, si on se base, comme à l'origine, sur l'existence des figures de croissance et la description de leur aspect pour caractériser la texture d'un pyrocarbone, **la dénomination de PyC LL serait a priori mieux adaptée.** Les croix de Malte sont effectivement bien définies et présentent un **aspect lisse**, du fait de la **densité réduite en cônes de croissance traversants**. De plus, on peut faire remarquer que la plupart des auteurs, qui ont quantifié le degré d'anisotropie des pyrocarbones par mesure de l'angle d'extinction, s'accordent sur le fait qu'il existe des matériaux présentant des microtextures de type LL, correspondants à des angles d'extinction dans une gamme relativement étendue, comprise entre 12 et 18° [Dupel et al., 1995 ; Bourrat et al., 2000 ; Delhaès, 2002]. Néanmoins, aucun auteur contemporain ne semble vouloir attribuer la dénomination de pyrocarbone LL à un matériau présentant un degré d'anisotropie très élevé ($A_e \geq 18^\circ$), bien que son aspect textural en MOLP soit bien de type LL.

Récemment, des auteurs ont décrit des pyrocarbones présentant des microtextures similaires à nos matériaux singuliers et leur ont attribué de nouvelles dénominations.

Grâce à la MOLP, Fillion, associé à Bourrat et al., met en évidence pour la première fois la formation d'une microtexture singulière, aux caractéristiques optiques comparables à

celles de nos matériaux. Il travaille, par contre, à partir du précurseur toluène, par CVI pulsée (P-CVI) [Fillion, 1999 ; Bourrat et al., 2002]. Bourrat et al. qualifient ce pyrocarbone de « **Laminaire Régénéré** » (« **LRe** » ou « regenerative laminar »), au vu de sa texture secondaire observée en MET, également visible en MOLP. Comme pour un PyC LL, la quasi-absence de cônes de croissance traversants primaires est attribuée à l'existence d'une sous-texture régénérative, qui empêche la transmission des défauts présents en surface de fibre (de taille insuffisante) sur toute l'épaisseur du dépôt. Par contre, contrairement au cas du PyC LL, la sous-texture ne se présente pas sous forme « granuleuse » (cônes de croissance à forte ouverture angulaire) mais plutôt sous forme de cônes de croissance allongés, très fins, à faible ouverture angulaire (cf. partie IV – II. 2. 1). On remarquera que **cette sous-texture régénérative n'a pu être révélée à l'échelle du microscope optique pour nos matériaux**.

Il semble que Sauder obtienne également un pyrocarbone de microtexture similaire, formé à partir du précurseur propane, selon la technique de CVD pulsée (P-CVD), dans le même réacteur que celui utilisé par Fillion [Sauder, 2001]. Au vu de la caractérisation du matériau par MOLP, Sauder emploie le terme de **PyC « LL/LR » pour désigner ce type de dépôt, qui combine un aspect textural de type LL et un haut degré d'anisotropie de type LR**. Il compare également les fractographies en MEB, du PyC LL/LR avec celles d'un PyC de type LR, élaboré par le groupe industriel Snecma Moteurs, selon la technique d'I-CVI. Ces 2 catégories de matériau présentent un aspect relativement similaire en MEB, ce qui constitue une raison supplémentaire de risquer de les confondre. Comme pour les matériaux de la présente étude, la surface de fracture est constituée d'un empilement de « lamelles » étendues parallèles à la surface de la fibre. Sauder précise cependant que dans le cas du PyC LL/LR, les lamelles sont planes, tandis que dans le cas du PyC LR, les lamelles présentent de nombreux « plis ». Reznik et al. décrivent également des textures en couches sur des fractographies de pyrocarbones de type LR [Reznik et al., 2001]. A priori, il n'est pas étonnant que les fractographies des PyC dits LL/LR et des PyC LR révèlent une texture en couches comparables, dans la mesure où cet aspect semble être directement relié au fort degré d'anisotropie de ces matériaux, comme précisé précédemment au paragraphe IV - I. 2. 2/. Enfin, Sauder a comparé l'aptitude à la graphitisation à 2200°C des PyC LL/LR et LR. Là encore, ces 2 catégories de pyrocarbone présentent une caractéristique commune : les matériaux sont tous deux graphitisables. Cette similitude peut encore une fois être reliée au haut degré d'anisotropie des dépôts à l'échelle micrométrique.

Au même titre que leur haut degré d'anisotropie, le caractère graphitisable des pyrocarbones considérés constitue une raison pour de nombreux auteurs pour ne pas classer ce matériau (PyC « LL/LR » ou « LRe ») dans la catégorie des PyC de type LL. En effet, dans la classification actuelle des dépôts de PyC formés par CVI, dans le cadre des matériaux composites, il est aujourd'hui admis et établi qu'un PyC de type LL n'est pas graphitisable mais au mieux seulement partiellement graphitisable [Loll, 1976, 1977 ; Sauder, 2001 ; Delhaès, 2002].

Si on s'intéresse maintenant à la microtexture complexe des dépôts en surface de **préforme P0,5-1'**, associée au domaine cinétique 1' à 0,5kPa, la classification actuelle des pyrocarbones montre encore une fois ses limites.

En MOLP, à profondeur d'infiltration très limitée (quelques dizaines à une centaine de micromètres), sauf au voisinage immédiat de la fibre, les dépôts présentent clairement des croix de Malte et des figures de croissance caractéristiques d'un PyC de type LR, selon les descriptions de Granoff, ainsi que Lieberman et Pierson [**Granoff, 1974, Lieberman et Pierson, 1974**] : **rugosité des croix de Malte** due à la très forte densité en cônes de croissance traversants, allure prismatique des cônes en forme de « blocs ». Cependant, les mesures d'angles d'extinction révèlent un **degré d'anisotropie intermédiaire (environ 16°)**, trop faible pour pouvoir associer ce matériau à un PyC de type LR, auquel on attribue classiquement un degré d'anisotropie très élevé ($A_e \geq 18^\circ$) dans l'actuelle classification.

Il est particulièrement intéressant de constater que les pyrocarbones de type LR, élaborés par I-CVI par le groupe industriel Snecma Moteur, peuvent parfois présenter au voisinage immédiat de la fibre une couche de très faible épaisseur de texture granuleuse (une centaine de nanomètres), observée par Bourrat et al. par MET [**Bourrat et al., 2002**]. Ce domaine correspond à un pyrocarbone de faible anisotropie optique, désigné par le terme FAO [**Sauder, 2001**]. Ceci rappelle les domaines observés dans nos matériaux, par MOLP, au voisinage des fibres, de texture comparable, mais s'étendant sur des épaisseurs variables nettement plus élevées.

Bien que le degré d'anisotropie du matériau soit a priori trop faible, la microtexture de ce type de dépôt est donc proche de celle d'un PyC LR.

Enfin, la microtexture des dépôts en surface de **préforme P5-1,1'** est également difficile à situer dans l'actuelle classification. En MOLP, elle présente de nombreuses **caractéristiques attribuables à un PyC LL** : croix de Malte lisses, très peu de cônes traversants, anisotropie faible à modérée ($A_e \approx 12^\circ$). Cependant, les dépôts montrent une **texture granuleuse** relativement marquée à l'échelle d'observation, qui n'est pas caractéristique d'un PyC LL. De plus, ces 2 types de matériaux ont des comportements cinétiques nettement distincts : une microtexture de type LL semble pouvoir être associée au domaine 2 (palier des vitesses de dépôt), tandis que le PyC de la préforme P5-1,1' est associé aux domaines cinétiques 1 et 1' (maximum relatif des vitesses de dépôt).

La classification actuelle des différentes natures de pyrocarbone utilisée dans le cadre des matériaux composites est insuffisante pour caractériser la totalité de nos matériaux. L'introduction de nouvelles dénominations s'avèrent donc nécessaires pour la présente étude.

Reznik et Hüttinger considèrent également la classification actuelle comme inadaptée [Reznik et Hüttinger, 2002]. Ils reprochent aux dénominations actuelles de s'appuyer exclusivement sur l'aspect textural des matériaux en MOLP, alors que différentes techniques de caractérisation, à différentes échelles, sont nécessaires pour décrire de façon complète les pyrocarbones. Ils critiquent notamment l'inadaptation des termes LL et LR pour des pyrocarbones qui présentent en MEB des surfaces de fracture respectives d'aspect rugueux et lisse. Ils proposent donc une nouvelle classification des pyrocarbones qui se base sur le degré d'anisotropie des matériaux observés à différentes échelles : à l'échelle micrométrique, par mesure de l'angle d'extinction en MOLP et à l'échelle nanométrique, par mesure de l'angle d'orientation (OA) en diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS). Ils distinguent ainsi, par degré d'anisotropie croissant, les pyrocarbones isotropes, faiblement, moyennement et hautement texturés.

Cette nouvelle classification présente également des limitations. Par exemple, elle ne distinguerait pas les PyC LR des PyC dits « régénérés » ou « LL/LR ». Elle les rassemblerait sous la dénomination commune de « PyC hautement texturés », bien que ces deux matériaux possèdent pourtant des aspects très différents en MOLP en terme de textures de croissance, certainement révélateurs de mécanismes de croissance très distincts.

Pour faciliter la désignation des différents matériaux obtenus dans la suite de ce mémoire, il est apparu utile de **proposer à ce stade de l'étude de nouvelles dénominations**, adaptées à la description des différentes natures de PyC observées, et présentant une cohérence entre elles. Ces appellations sont toujours basées sur la **caractérisation des matériaux en MOLP**, mais elles prennent en compte à la fois les caractéristiques optiques du pyrocarbone, l'absence ou la présence de figures de croissance, ainsi que leur aspect, et le degré d'anisotropie à l'échelle micrométrique. Ce dernier constitue un critère particulièrement intéressant : il semble directement relié à l'aspect des surfaces de fracture en MEB et à l'aptitude à la graphitisation du matériau, cette dernière caractéristique constituant une propriété essentielle pour les industriels. De plus, l'ensemble de ces critères de dénomination est certainement révélateur de mécanismes de formation des dépôts distincts. Le tableau 8 rassemble les différentes appellations, qui seront utilisées dans la suite de ce mémoire, selon les caractéristiques en MOLP des pyrocarbones associés. Il tente aussi de mettre en parallèle ces nouvelles appellations avec les différentes dénominations employées dans la littérature.

Dans un premier temps, les pyrocarbones sont distingués suivant leurs propriétés optiques en MOLP, à savoir la **présence ou l'absence de croix de Malte visibles**, de façon similaire à la classification d'origine de Lieberman et Pierson, ainsi que Granoff. On distingue ainsi respectivement les pyrocarbones **Laminaires** et **Isotropes (ISO)**. Dans la présente étude, tous les dépôts sont de type laminaire, ce qui est révélateur d'un degré d'orientation préférentielle des cristallites plus ou moins développé.

		Dénominations et caractéristiques			
Propriétés optiques (MOLP) : Présence ou absence de croix de Malte visibles	PyC Laminaires (contrairement aux PyC isotropes)				
	Croix de Malte visibles, révélateur d'un degré d'orientation préférentielle plus ou moins marqué				
Textures de croissance « primaires » (MOLP)	Présence de figures de croissances « primaires » en densité élevée (ici sous formes de cônes de croissance traversants ou de grains)	PyC Laminaires Colonnaires-Granulaires, LCG :		PyC Laminaires	
	Prédominance de cônes traversants	Prédominance de grains			
Degré d'anisotropie à l'échelle micrométrique : Degré d'anisotropie optique (A_e) (MOLP)	Plutôt élevé ($A_e > 18^\circ$)	Plutôt faible ($A_e \leq 13^\circ$)			
			Laminaires Faiblement Anisotropes, LFA $A_e : 10 \text{ à } 13^\circ$	Laminaires Moyennement Anisotropes, LMA $A_e : 14 \text{ à } 18^\circ$	Laminaires Hautement Anisotropes, LHA $A_e > 18^\circ$
Dénominations correspondantes dans la littérature	Laminaire Rugueux, LR ($A_e > 18^\circ$)	Laminaire Sombre, LS ? Laminaire granulé ? [Loll, 1976, 1977]		Laminaire Lisse, LL	
	« Highly Textured, HT » [Reznik et Hüttinger, 2002]	« Low Textured, LT » [Reznik et Hüttinger, 2002] ($A_e < 12^\circ$)		« Medium Textured, MT » [Reznik et Hüttinger, 2002] ($A_e : 12 \text{ à } 18^\circ$)	
Aspect des surfaces de fracture en MEB	texture en couches étendues, lisses	Couches très peu étendues et rugueuses (rugosité d'une dizaine à une centaine de nanomètre)		texture en couches étendues, lisses	
Aptitude à la graphitisation	LR graphitisable [Loll, 1976, 1977; Sauder, 2001]	LL partiellement graphitisable [Loll, 1976, 1977; Sauder, 2001]		LL/LR graphitisable [Sauder, 2001]	

Tableau 8 : Nouvelles appellations des pyrocarbones en fonction de leurs caractéristiques en MOLP – Comparaison aux autres dénominations

Dans un second temps, les pyrocarbones sont distingués suivant l'absence ou la présence de figures de croissance dites « primaires », ainsi que par leur forme, de la même façon que les auteurs distinguent habituellement les pyrocarbones formés par CVD, dans les réacteurs à lit fluidisé, pour l'industrie nucléaire [Bokros, 1969]. Ainsi, on distingue la famille des **pyrocarbones Laminaires** de la famille des **pyrocarbones Laminaires Colonnaires-Granulaires (LCG)**. La première famille correspond à des pyrocarbones ne possédant pas ou peu de figures de croissances primaires, notamment sous la forme de cônes de croissance traversants. Dans notre étude, la seconde famille correspond à des pyrocarbones possédant des figures de croissance primaires en densité importante, sous la forme de grains ou de cônes de croissance traversants, d'allure prismatique, contrairement à la classification des matériaux nucléaires, pour laquelle les pyrocarbones colonnaires ont des textures plutôt régénératives que « mononucléées ». Si les textures observées dans notre étude peuvent être **mixtes** (à la fois granulaires et colonnaires), on peut néanmoins distinguer dans la famille des LCG, deux sous-familles : les **Laminaires Colonnaires (LC)** et les **Laminaires Granulaires (LG)**, suivant la prédominance d'un type de figures de croissance par rapport à l'autre.

Enfin, les pyrocarbones sont classés suivant leur degré d'anisotropie à l'échelle micrométrique, notamment grâce à la mesure de l'angle d'extinction en MOLP. Les deux grandes familles, Laminaires et LCG, rassemblent des pyrocarbones de degré d'anisotropie très variable. D'après l'observation de nos matériaux, dans la catégorie des LCG, les pyrocarbones **LC** présenteraient **des degrés d'anisotropie plutôt élevés**, tandis que les pyrocarbones **LG** présenteraient **des degrés d'anisotropie plutôt faibles**. En effet, le degré d'anisotropie semble être d'autant plus élevé que la proportion de cônes de croissance traversants est élevée. Les termes LC et LG suffisent donc à décrire le degré d'anisotropie du pyrocarbone. Le PyC dit LR, de haut degré d'anisotropie, peut être associé aux PyC LC. Enfin, parmi les pyrocarbones Laminaires, 3 catégories sont distinguées : les **Laminaires Faiblement Anisotropes (LFA)**, les **Laminaires Moyennement Anisotropes (LMA)** et les **Laminaires Hautement Anisotropes (LHA)**. Le PyC LL correspond aux PyC de type LFA et LMA. Les PyC « LR-Féron », « Laminaire Régénéré – Bourrat » et « LL/LR – Sauder » peuvent alors être associés à la famille des PyC LHA. Les tableaux 8 et 9 précisent les gammes d'angle d'extinction associées à chacune des 3 catégories de PyC Laminaires, inspirées par Féron [Féron, 1998 et 1999A].

Le tableau 9 situe les différents pyrocarbones obtenus par CVD, en surface de préforme, dans le cadre de cette étude, par rapport à ces nouvelles appellations et par rapport aux anciennes dénominations, toujours en vigueur. Il associe également à chacun des domaines cinétiques, précédemment définis en CVD au chapitre III, une nature de pyrocarbone fixée parmi les différentes familles existantes.

		Dénominations et caractéristiques			
Propriétés optiques (MOLP) : Présence ou absence de croix de Malte visibles		PyC Laminaires (contrairement aux PyC isotropes)			
		Croix de Malte visibles, révélateur d'un degré d'orientation préférentielle plus ou moins marqué			
Textures de croissance « primaires » (MOLP)	Présence de figures de croissances « primaires » en densité élevée (ici sous formes de cônes de croissance traversants ou de grains)	PyC Laminaires Colonnaires-Granulaires, LCG :		PyC Laminaires	
		Laminaires Colonnaires, LC : Prédominance de cônes traversants	Laminaires Granulaires, LG : Prédominance de grains		
Degré d'anisotropie à l'échelle micrométrique : Degré d'anisotropie optique (A_e) (MOLP)	Plutôt élevé ($A_e > 18^\circ$)			Laminaires Faiblement Anisotropes, LFA	Laminaires Moyennement Anisotropes, LMA
			Plutôt faible ($A_e \leq 13^\circ$)	$A_e : 10 \text{ à } 13^\circ$	$A_e : 14 \text{ à } 18^\circ$
Dénominations correspondantes dans la littérature	Laminaire Rugueux, LR ($A_e > 18^\circ$) « Highly Textured, HT » [Reznik et Hüttinger, 2002]	Laminaire Sombre, LS ? Laminaire granulé ? [Loll, 1976, 1977]		Laminaire Lisse, LL « Medium Textured, MT » [Reznik et Hüttinger, 2002] ($A_e : 12 \text{ à } 18^\circ$)	Laminaire Régénéré, LRe [Bourrat et al., 2002] LL/LR [Sauder, 2001] « LR » [Féron, 1998, 1999A] « Highly Textured, HT » [Reznik et Hüttinger, 2002]
			« Low Textured, LT » [Reznik et Hüttinger, 2002] ($A_e < 12^\circ$)		
Classement des dépôts CVD, en surface de préformes, obtenus au cours de cette étude		P0,5-1'	P5-1,1'	P0,5-2 et 4 P5-2	P2-3 P5-3
Domaines cinétiques correspondants en CVD		Domaines 1 et 1'		Domaines 2 Domaine 4 (pour P=0,5kPa)	Domaines 3 (domaines 4 pour P=2kPa [Féron, 1999A])

Tableau 9 : Nature des dépôts de PyC obtenus au cours de cette étude en CVD, en surface de préforme et domaines cinétiques correspondants

Les pyrocarbones des **préformes P0,5-2, P0,5-4 et P5-2** sont clairement de **type LL**. Cependant dans la suite du mémoire, le terme **LFA** sera employé pour garder une cohérence entre toutes les dénominations utilisées : les termes LFA et LHA montrent notamment clairement le caractère similaire de l'aspect des croix de Malte (lisses à cause de la quasi-absence des cônes de croissance traversant) et le degré d'anisotropie distinct de ces 2 matériaux.

Le pyrocarbone situé en surface de **préforme P0,5-1'** (à profondeur d'infiltration très réduite) présente une **microtexture mixte** dans la famille des PyC LCG, que l'on désignera par la suite par le terme **LG/LC**.

Enfin, on notera qu'il est difficile de classer la texture du PyC en surface de la **préforme P5-1,1'** dans les catégories existantes. Il a été choisi de le classer dans la catégorie des LCG, comme le pyrocarbone en surface de préforme P0,5-1', car ces deux dépôts ont des comportements cinétiques identiques (domaines 1 et 1'). Il appartient à la famille des PyC **LG**, du fait de sa texture granuleuse et de sa faible anisotropie (de l'ordre de 12°). Cependant, il possède de nombreuses caractéristiques d'un PyC de type LFA (ou LL) et de plus, le PyC LFA possède une sous-texture granuleuse, de dimensions variables qui peut être nettement visible en MOLP pour certaines conditions d'élaboration. **La transition entre la famille des LG et des LFA n'est donc pas clairement marquée. Il est effectivement difficile de définir une taille critique de grains, en-dessous de laquelle la texture granuleuse devient une sous-texture plutôt qu'une texture dite primaire.**

IV - I. 3/ Evolution de la nature des dépôts en CVI

Le tableau 10 présente les micrographies des dépôts obtenus à cœur de préforme, sur des fibres observées en coupe transverse, pour les différentes conditions d'infiltration étudiées, ainsi que les angles d'extinction moyens correspondant à chaque type de dépôt. On notera que pour certaines préformes, l'épaisseur des dépôts à cœur est très réduite (moins de 1µm) et l'évaluation des angles d'extinction est alors rendue particulièrement difficile. Il convient de considérer ces valeurs avec précaution car elles présentent un degré d'incertitude particulièrement élevé. Pour chacune des préformes, le tableau 11 compare les angles d'extinction moyen et les épaisseurs moyennes des dépôts, obtenus sur les fibres situées en périphérie de préforme (au niveau de la face supérieure) et celles situées à cœur de préforme (profondeur d'infiltration de 5mm).

En ce qui concerne les **épaisseurs de dépôt**, quelles que soient les conditions d'infiltration, elles diminuent entre la périphérie et le cœur des préformes, ce qui est révélateur d'une **chute des vitesses de dépôt en fonction de la profondeur d'infiltration**.

Tableau 10 : Observations des dépôts de PyC en MOLP sur des fibres en cœur de préforme observées en coupe transverse

Préformes	Conditions d'élaboration (T=950°C)	Domaines cinétiques correspondant en CVD	En périphérie (face supérieure)		A cœur (profondeur d'infiltration de 5mm)	
			- tableaux 3 et 4 - A _e (°)	e (μm)	- tableau 10 - A _e (°)	e (μm)
P0,5-1'	P=0,5kPa ; t _s =0,065s	Domaine 1'	16 (16°≤A _e ≤18°) profondeur d'infiltration limitée	4	18 (16°≤A _e ≤19°)	1
P0,5-2	P=0,5kPa ; t _s =0,5s	Domaine 2	10,5 (10°≤A _e ≤11°)	3 à 4	10,5 ? (9°≤A _e ≤12°)	≤1
P0,5-4	P=0,5kPa ; t _s =3s	Domaine 4	10,5 (10°≤A _e ≤12°)	2	9 ? (8°≤A _e ≤10°)	<1
P2-3	P=2kPa ; t _s =3s	Domaine 3	20 (19°≤A _e ≤21°)	4	17,5 (17°≤A _e ≤18°)	1
P5-1,1'	P=5kPa ; t _s =0,1s	Transition entre les domaines 1 et 1'	12 (11°≤A _e ≤14°)	11 à 13	14 (13°≤A _e ≤15°)	6 à 8
P5-2	P=5kPa ; t _s =0,35s	Domaine 2	11,5 (11°≤A _e ≤12°)	6	11 (11°≤A _e ≤12°)	3 à 4
P5-3	P=5kPa ; t _s =3s	Domaine 3	21 (20°≤A _e ≤22°)	12 à 14	16 (15°≤A _e ≤17°)	3

Tableau 11 : Evolution des angles d'extinction moyen (A_e) et des épaisseurs moyennes de dépôt (e) entre la périphérie et le cœur des préformes, pour les différentes conditions étudiées.

Si on s'intéresse maintenant aux **évolutions de microtexture de dépôt entre la périphérie et le cœur des préformes, 3 comportements distincts principaux peuvent être mis en évidence**, suivant la nature du dépôt en périphérie de préforme, obtenu par CVD.

- **Comportement 1** : microtexture de type **LCG** en surface de préforme, dans les conditions de dépôt CVD (t_s très faibles)

Entre la surface et le cœur de la préforme, **l'angle d'extinction moyen augmente jusqu'à atteindre des valeurs relativement élevées**, s'accompagnant d'une transition vers un **pyrocarbone de type LC à cœur**.

La préforme **P0,5-1'** montre ce type de comportement. Comme précédemment mis en évidence, l'angle d'extinction augmente très rapidement, d'environ **9 à 16°**, entre l'extrême surface et une profondeur d'infiltration d'environ 0,5mm (figure 5); puis il augmente très légèrement sur le reste de l'épaisseur pour atteindre environ **18°** à cœur (profondeur d'infiltration de 5mm). A cœur, le dépôt est beaucoup trop fin pour observer les figures de croissance et ainsi déterminer la nature du dépôt. Néanmoins, au vu de l'évolution de l'aspect des textures de croissance entre l'extrême surface et une profondeur d'infiltration limitée (environ 0,5mm), détaillée en partie IV – I. 2. 1, on peut supposer qu'à cœur de préforme, la texture granuleuse au voisinage de la fibre a complètement disparu au profit d'une texture de type **LC**, constituée d'une forte densité de cônes de croissance traversants, d'allure prismatique. Cette texture est à rapprocher d'une texture de type **LR**. **La transition de microtexture entre la surface et le cœur de la préforme est donc de type LG→LC (ou LR)**, avec une transition très brutale entre l'extrême surface et une profondeur d'infiltration réduite où le dépôt passe très rapidement d'une texture granuleuse à une texture mixte (LG/LC) plutôt de type colonnaire.

- **Comportement 2** : microtexture de type **LG** ou **LFA** en surface de préforme, dans les conditions de dépôt CVD (t_s faibles à intermédiaires)

Entre la surface et le cœur de la préforme, la **microtexture est homogène** : elle reste de type **LG** ou **LFA** (ou **LL**), **l'angle d'extinction varie très peu et reste relativement faible**.

Les préformes **P0,5-2** et **P5-2** présentent ce type de comportement : la microtexture est de type **LFA** sur toute la préforme et l'angle d'extinction ne varie quasiment pas (entre 10 et 11°).

Pour la préforme **P5-1,1'**, la microtexture reste de type **LG** et l'angle d'extinction augmente très légèrement entre la surface et le cœur de la préforme (de 12 à 14°).

Enfin, pour la préforme **P0,5-4**, l'angle d'extinction diminue très légèrement entre la surface et le cœur (de 10,5 à 9°), s'accompagnant d'une transition éventuelle LFA→LG. Les dépôts trop minces à cœur ne permettent pas de se prononcer clairement.

- **Comportement 3** : microtexture de type **LHA** en surface de préforme, dans les conditions de dépôt CVD (t_s élevés).

Entre la surface et le cœur de la préforme, **l'angle d'extinction diminue à partir d'une valeur très élevée**. Dans les conditions étudiées, cette diminution est révélatrice d'une transition de microtexture **LHA→LMA** (ou LL).

Les préformes **P2-3** et **P5-3** présentent ce type de comportement : l'angle d'extinction diminue d'environ 20° à environ 16°.

Il est particulièrement intéressant de comparer ces résultats, obtenus à 950°C à partir du précurseur propane pour des pressions et des temps de séjour variables, avec ceux obtenus par Lavenac à partir du même précurseur, pour une pression de 2kPa, pour des températures et des temps de séjour variables [**Lavenac, 2000 et 2001B**]. Il avait étudié l'évolution de la microtexture des dépôts en fonction de la profondeur d'infiltration, en se basant uniquement sur la mesure de l'angle d'extinction, du fait des faibles épaisseurs de dépôt (2µm environ). Les préformes étudiées étaient du même type que celles utilisées dans la présente étude mais de dimensions plus élevées. La figure 6 présente à température fixée de 1005°C, l'évolution des angles d'extinction en fonction de la profondeur d'infiltration, pour différents temps de séjour. La figure 7 délimite différents domaines en fonction de la température et du temps de séjour, suivant l'évolution des angles d'extinction entre la surface et le cœur des préformes.

Les comportements, en terme d'angles d'extinction, observés par Lavenac sont très proches de ceux mis en évidence au cours de la présente étude.

En effet, les domaines 1 et 4 observés pour les temps de séjour les plus faibles peuvent être rapprochés du comportement de type 1. Entre la surface et le cœur, les angles d'extinction augmentent jusqu'à atteindre une valeur élevée ($A_e \geq 18^\circ$), que Lavenac associe à une microtexture de type LR, équivalent à notre nouvelle dénomination LC. Il distingue le domaine 1, où l'angle d'extinction augmente à partir d'une valeur faible à intermédiaire, en surface, vers une valeur élevée à cœur. Cette augmentation se fait souvent de façon très brutale sur les premières centaines de micromètres, comme ceci a été constaté sur la préforme P0,5-1'. Lavenac associe ce comportement à une transition **LL→LR**, ce qui doit correspondre à la transition **LG→LC** plutôt que LFA-LMA (ou LL)→LC (ou LR), car les dépôts en surface, correspondant à ces angles d'extinction limités ont une texture granuleuse plutôt que lisse. Enfin, Lavenac met en évidence un domaine 4, à haute température, où l'angle d'extinction en surface a déjà une valeur élevée et où un dépôt de type LR est donc obtenu de

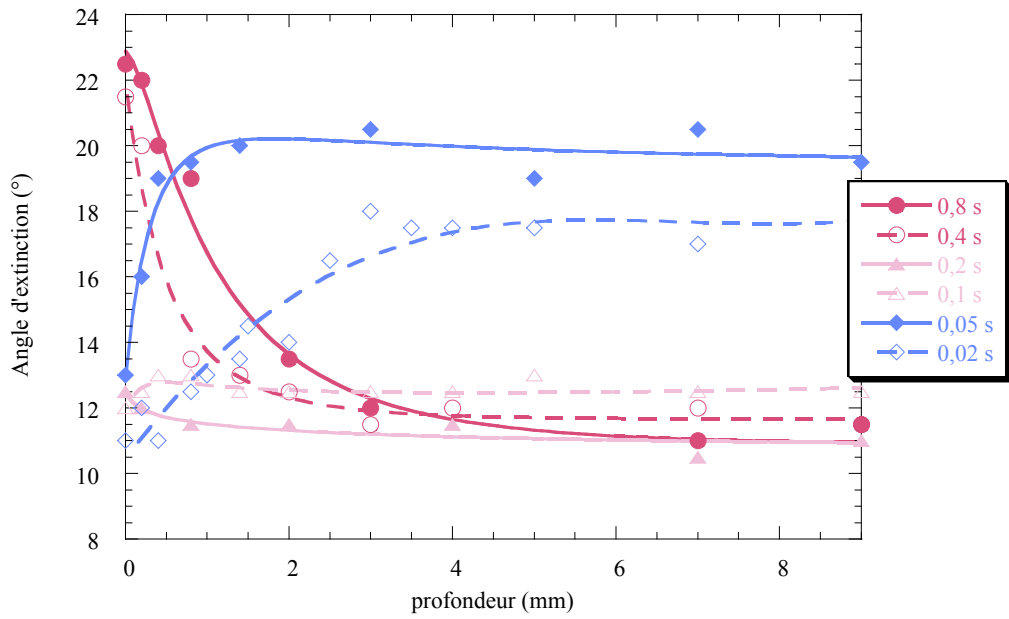


Figure 6 : Précurseur propane ; T=1005°C ; P=2kPa
Evolution des angles d’extinction en fonction de la profondeur d’infiltration : effet du temps de séjour [Lavenac, 2001A]

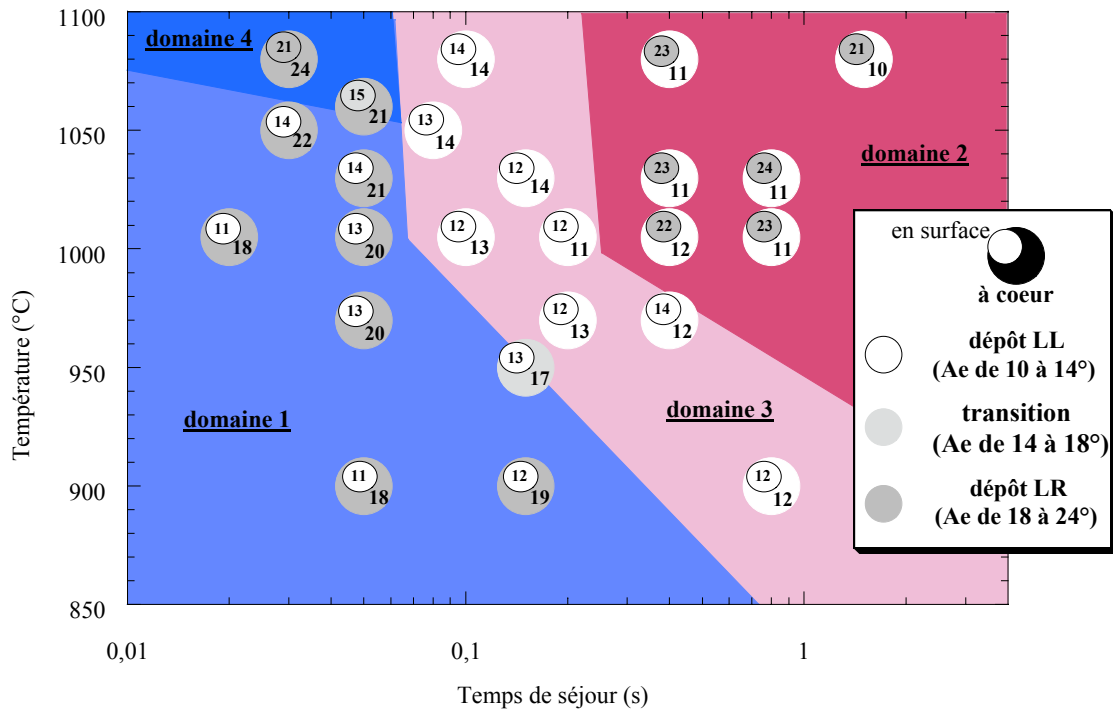


Figure 7 : Diagramme température / temps de séjour donnant les angles d’extinction en surface et à cœur des préformes, pour du pyrocarbone formé à partir du propane à 2kPa [Lavenac, 2001A]

façon homogène sur toute la préforme. Dans nos conditions d'infiltration, ce phénomène n'a pas pu être observé.

Le domaine 3, observé pour les temps de séjour intermédiaires, peut être rapproché du comportement de type 2, où l'angle d'extinction varie très peu et garde une valeur faible à modérée entre la surface et le cœur de la préforme. Lavenac considère que ces angles sont révélateurs d'une texture homogène de type LL dans toute la préforme, ce qui correspond dans notre étude à des microtextures de type LG, LFA ou LMA, en tenant compte des figures de croissance.

Enfin, le domaine 2, observé pour des temps de séjour élevés, est à rapprocher du comportement de type 3. En effet, l'angle d'extinction diminue à partir d'une valeur élevée ($\geq 18^\circ$), entre la surface et le cœur des préformes. Comme Féron, **Lavenac semble avoir associé à tort une texture de type LR au pyrocarbone en surface de préforme**, au vu de son angle d'extinction élevé, sans tenir compte des figures de croissance, à cause de dépôt pas suffisamment épais. La présente étude montre clairement que les dépôts en surface de préforme ne possède quasiment pas de cônes de croissance traversants, ils ne peuvent donc pas être associés à un dépôt LR. Suivant les nouvelles dénominations employées, il s'agit d'un dépôt de type LHA. Le domaine 2, équivalent au comportement 3, met donc en évidence des transitions de type **LHA→LMA ou LFA** (équivalent à LL) **et non des transitions LR→LL**, entre la surface et le cœur des préformes

A partir du précurseur propane, dans la gamme de conditions explorées, il semble donc clair **qu'il n'est possible de former un pyrocarbone de type LR, que dans les préformes densifiées à temps de séjour faibles à très faibles**, dans certaines conditions de pression et de température. Le PyC LHA, couramment confondu avec le PyC LR, du fait de son haut degré d'anisotropie optique, est formé pour des temps de séjour nettement plus élevés, à pression et température fixées. Il correspond donc à un degré d'avancement de la maturation de la phase gazeuse plus poussé et il est donc certainement formé au cours de mécanismes très nettement différents de ceux à l'origine de la formation du PyC LR. De plus, les pyrocarbones LR et LHA ne peuvent être confondus, vu qu'ils sont associés à des comportements clairement distincts en CVI : **le PyC LHA ne peut être obtenu qu'en surface de préforme et non à cœur, contrairement au PyC LR.**

IV - II/ Etude des dépôts, obtenus par CVD, à l'échelle nanométrique : texture et structure

Il s'agissait d'associer des caractéristiques structurales et texturales, à l'échelle nanométrique, à chacune des différentes catégories de matériaux, précédemment définies d'un point de vue textural, à l'échelle micrométrique, et associées à différents comportements cinétiques en CVD, selon les conditions d'élaboration.

IV - II. 1/ Protocole expérimental : techniques d'analyse et échantillonnage

L'organisation de la structure et de la texture des différents pyrocarbones a été étudiée à l'échelle nanométrique par MET³.

IV - II. 1. 1/ Application du MET à l'étude des dépôts de pyrocarbone

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission pour caractériser des dépôts de pyrocarbone a été développée dans la partie I - I. 1. 3. 1/. Parmi, les différentes techniques de visualisation des échantillons associées au MET (mode fond clair, mode fond sombre, etc...), les dépôts de pyrocarbone ont été observés selon la technique en **mode de contraste de phase**.

Cette technique fournit des **images en franges de réseaux à haute résolution**, qui permettent d'accéder à la visualisation des couches de graphène, quelle que soit leur orientation. Chaque frange représente une couche de graphène vue en coupe. Une frange continue est limitée par une chute du contraste, ou un changement brutal de direction. Ceci est représentatif d'un défaut structural sur la couche, tel que la présence d'un carbone hybridé sp³ ou d'hétéroatomes comme l'hydrogène, par exemple. Une chute de contraste ou un changement brutal de direction délimite donc l'extension latérale d'un feuillet graphitique exempt de défauts de ce type.

Parmi les grandeurs accessibles par ce mode de visualisation (cf. partie I – I. 1. 3. 1), l'intérêt s'est plus particulièrement porté sur la mesure du **paramètre structural et textural, L₂**, qui représente l'extension latérale d'une couche de graphène sans défaut structural majeur tels que ceux précédemment cités. Par contre, cette couche n'est pas forcément plane et peut présenter des courbures. Ce paramètre correspond à la longueur d'une frange curviligne continue. On notera que la mesure de ce paramètre est particulièrement subjective et délicate. La mesure s'effectue manuellement de façon statistique. Il s'agit d'accumuler le plus grand

³ Microscope Philips CM-30-ST

Nom de l'échantillon	Conditions d'élaboration (T=950°C)	Durée du dépôt (en min)	Domaines cinétiques correspondant	Microtextures associées à ces conditions
G0,5-1'	P=0,5kPa ; t _s =0,065s	15	Domaine 1'	LCG : LG ? (≠LR)
G0,5-2	P=0,5kPa ; t _s =0,5s	15	Domaine 2	LFA (ou LL)
G0,5-4	P=0,5kPa ; t _s =3s	20	Domaine 4	LFA (ou LL)
G2-2	P=2kPa ; t _s =0,5s	15	Domaine 2	LFA (ou LL)
G2-3	P=2kPa ; t _s =3s	8	Domaine 3	LHA (≠LR)
G5-2,3	P=5kPa ; t _s =0,5s	15	Transition entre domaine 2 et 3	LMA (ou LL)
G5-3	P=5kPa ; t _s =3s	5	Domaine 3	LHA (≠LR)

Tableau 12 : Conditions de réalisation des dépôts CVD de PyC sur les grilles de carbone pour les observations par MET.

Domaines cinétiques correspondants et microtextures associées à ces domaines.

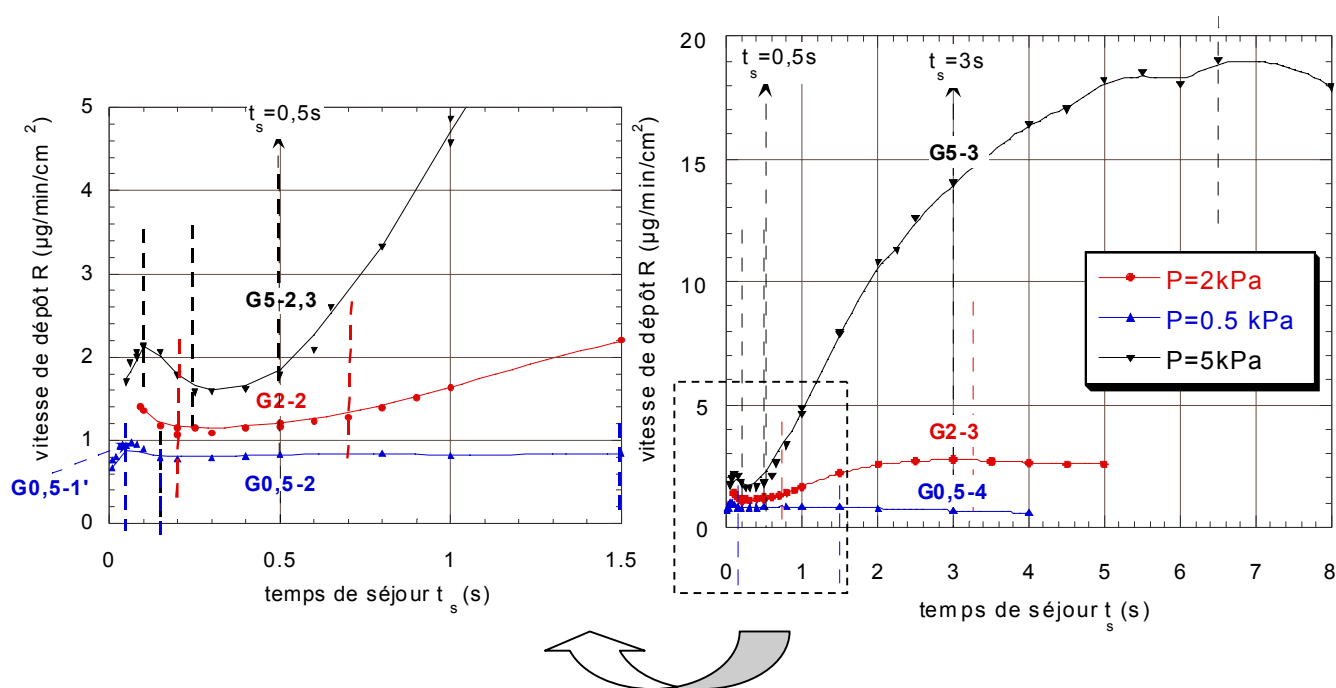


Figure 8 : Conditions de réalisation des dépôts sur les grilles de carbone et corrélation avec l'étude cinétique : évolution des vitesses de dépôt en fonction du temps de séjour, à partir du précurseur propane, à 950°C, pour P=0,5, 2 et 5kPa.

nombre de mesures, sur différents clichés, correspondant à des zones d'observations différentes de l'échantillon, ceci dans le but d'être le plus représentatif possible. Pour chacun de nos échantillons, 100 à 400 mesures ont été effectuées, suivant la qualité des clichés et les caractéristiques du dépôt. Malgré la subjectivité des mesures, l'appréciation de ce paramètre est intéressante pour comparer les différentes natures de pyrocarbone et leur mode de croissance.

L'évolution des paramètres structuraux, **N** et **L₁** (voir figure 6 chapitre I), en fonction des conditions d'élaboration des échantillons, sera également évaluée. Sur les clichés, N correspond au nombre de franges planes empilées de façon parallèle et équidistante et L₁, à la longueur d'une frange continue plane, limitée par une éventuelle courbure. Ces paramètres sont donc représentatifs de la taille des domaines cohérents.

IV - II. 1. 2/ Echantillonnage : technique et conditions de réalisations des dépôts

Au vu du choix de la technique de visualisation des pyrocarbones en MET, une technique d'échantillonnage particulière a été mise en œuvre, identique à celle employée par Lavenac [Lavenac, 2000]. **Les dépôts de pyrocarbone sont réalisés par CVD sur des grilles, constituées de fibres de carbone tressées.** Ces grilles sont obtenues à partir de morceaux de tissus ex-cellulose de Migaline, qui ont été découpés à l'emporte-pièce, puis carbonisés à 1200°C sous atmosphère inerte (N₂). Le diamètre de ces grilles circulaires (3mm) est tel qu'elles s'adaptent au porte-échantillon du microscope.

L'avantage de cette technique d'échantillonnage est l'observation directe de la grille « brute de dépôt » sous le microscope, sans la préparation classique préalable et délicate de l'échantillon, par amincissement ionique, susceptible d'endommager la structure du matériau. En effet, si le dépôt est suffisamment mince, la transmission entre les maillages du tissus et au travers du dépôt de pyrocarbone est rendue possible.

L'observation des dépôts, sous faible courant (à 300kV) en mode de contraste de phase, s'est effectuée sur les dernières couches de pyrocarbone formées. Les images en franges de réseaux à haute résolution réalisées ont ainsi permis d'observer le dépôt en cours de croissance. La morphologie de surface correspondant à chaque nature de dépôt a également été visualisée par MEB, afin de corrélérer la nanostructure du matériau avec sa microstructure.

Les grilles de carbone, suspendues par un fil de tungstène et lestées, ont été positionnées dans le réacteur, en sortie de zone chaude, à la cote précédemment définie pour les essais CVD (cf. chapitre II). Les dépôts de pyrocarbone ont été réalisés à partir du précurseur propane, à 950°C, pour des pressions de 0,5, 2 et 5kPa, pour différentes conditions de temps de séjour. Pour chacun des 7 échantillons, le tableau 12 et la figure 8 rassemblent les conditions d'obtention des dépôts (pression, temps de séjour et durée des dépôts), les

comportements cinétiques correspondant (vitesses de dépôt et domaines cinétiques), ainsi que les microtextures supposées être obtenues dans ces conditions de réalisation, au vu de la précédente étude.

On notera que les dépôts ont été réalisés sur des durées suffisamment courtes pour obtenir des épaisseurs réduites (une dizaine à une centaine de nanomètres), imposées par la technique d'observation.

D'après l'étude microtexturale précédente, l'échantillon, **G0,5-1'**, réalisé pour une pression de 0,5kPa et un temps de séjour de 0,065s, associé au domaine cinétique 1', possède a priori une microtexture de la famille **LCG**. Au vu des très faibles épaisseurs de dépôt, il s'agirait même plutôt d'une microtexture granulaire, **LG**, plutôt que colonnaire, **LC**. En effet, en surface de préforme P0,5-1', les microtexture suivantes ont été mises en évidence : en extrême surface, un dépôt de texture granuleuse et de faible anisotropie optique sur toute l'épaisseur et à profondeur d'infiltration très limitée, un dépôt de texture granuleuse sur une épaisseur de l'ordre du micromètre au voisinage de la fibre (voir figure 5).

Enfin, l'échantillon **G5-2,3**, réalisé à 5kPa pour un temps de séjour correspondant à la transition entre les domaines cinétiques 2 et 3, présente certainement une microtexture intermédiaire entre celle d'un dépôt de type LFA (associé au domaine 2) et LHA (associé au domaine 3, pour les temps de séjour suffisamment élevés), à savoir une microtexture de type **LMA** (voir tableau 8). A température et pression fixée, Féron avait effectivement montré que le degré d'anisotropie optique (A_e) augmentait progressivement jusqu'à des valeurs élevées, entre le domaine 2 et le domaine 3, lorsque le temps de séjour augmentait [**Féron, 1998 et 1999A**].

IV - II. 2/ Résultats

IV - II. 2. 1/ Observations qualitatives (clichés MET et MEB)

Le tableau 13 présente un exemple de cliché MET, le plus représentatif possible, obtenu pour chacun des échantillons. Il précise les conditions de réalisation des dépôts (en termes de pression et de temps de séjour), ainsi que les microtextures et les domaines cinétiques associés à ces conditions. Le tableau 14 rassemble l'aspect des morphologies de surface, observées en MEB, pour chacun des dépôts.

Lorsque la pression et le temps de séjour augmentent, les transitions microtexturales progressives suivantes ont été mises en évidence en CVD : LG→LFA→LMA→LHA. Ces transitions, observées à l'échelle micrométrique, sont liées à des changements profonds de structure et de texture des dépôts, à l'échelle nanométrique, imposé par des mécanismes de croissance très distincts, qu'on tentera d'explicitier dans la partie III de ce chapitre.

Le pyrocarbone de l'**échantillon G0,5-1'**, de microtexture supposée de **type LG**, présente les caractéristiques suivantes à l'échelle nanométrique. **Les couches sont très étendues** (paramètre L_2 a priori très élevé). Bien que présentant certaines courbures, elles peuvent être planes sur des distances relativement importantes, ce qui révèle une extension latérale assez élevée des domaines cohérents (L_1). De plus, les couches s'empilent de façon cohérente sur des hauteurs très conséquentes (N de l'ordre de 8 à 15 couches). Ces **domaines cohérents relativement étendus** sont révélateurs d'une **très bonne organisation à l'échelle locale** de ce type de pyrocarbone. Les couches de graphène peuvent néanmoins présenter des **courbures en proportion limitée**, qui induisent une désorientation des domaines cohérents dans certaines zones. Du fait de ces désorientations, les couches de graphènes ne sont pas forcément parallèles au plan d'anisotropie, constitué par le substrat. Par endroit, il semble y avoir formation d'entités hémisphériques, due à une croissance relativement organisée et cohérente (dans toutes les directions) autour d'un défaut, peut-être engendré au cours de la croissance. Ces entités sont visibles en MEB (tableau 14) sous forme de **grains, plutôt lisses, d'une centaine de nanomètre, qui constitue un relief primaire**. Ces derniers sont aussi visibles en MOLP et sont à l'origine de la dénomination liée à la microtexture du pyrocarbone. Enfin, des couches isolées peuvent se développer sur le front de croissance avec des courbures importantes par rapport à l'orientation du dépôt en surface. Ces couches, en nombre limité vont donner lieu à la formation **de figures de croissance, d'une dizaine de nanomètre**, classiquement observées dans les dépôts de type LL [**Lavenac, 2000, 2001B ; Bourrat et al., 2001, 2002**]. Ces figures de croissance sont visibles au MEB sous forme d'un **relief rugueux secondaire** à plus petite échelle (tableau 14).

Ce pyrocarbone présente certainement un degré d'anisotropie très variable suivant l'échelle d'observation : élevé très localement, qui diminue à l'échelle d'un grain, puis à l'échelle micrométrique entre plusieurs grains. **Bien que très bien organisé à échelle locale, ce type de pyrocarbone présente donc un faible degré d'anisotropie optique.**

Bien qu'appartenant à la même famille de microtexture de type LCG, les pyrocarbones LG et LC sont clairement distincts à l'échelle nanométrique. Le **PyC LR**, apparenté à la famille des **PyC LC** (non observé dans le cadre de cette étude), se caractérise par des couches présentant une extension latérale très réduite par rapport au présent **PyC LG**. De plus, les couches peu étendues ne présentent pas de courbures et se caractérise par leur planéité. Par contre, les couches s'empilent sur de très grandes hauteurs de cohérence comme le **PyC LG** (14 couches en moyenne d'après [**Bourrat et al., 2002**]). Enfin, l'absence de courbure entraîne une très bonne orientation des domaines cohérents à l'échelle locale, qui se répercute à l'échelle macroscopique par un haut degré d'anisotropie optique.

Les dépôts de pyrocarbone dans les **échantillons G0,5-2, G0,5-4, G2-2**, possèdent des microtextures de **type LFA (ou LL)**. A l'échelle nanométrique, ils présentent des

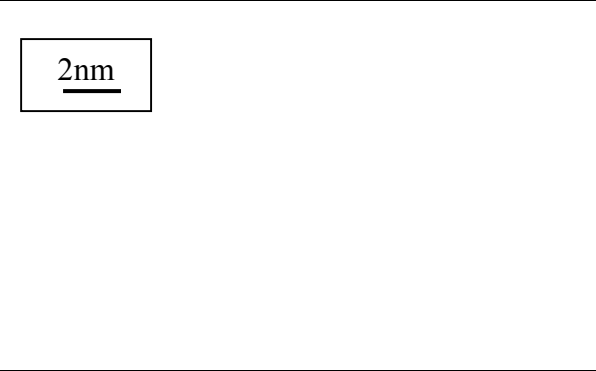
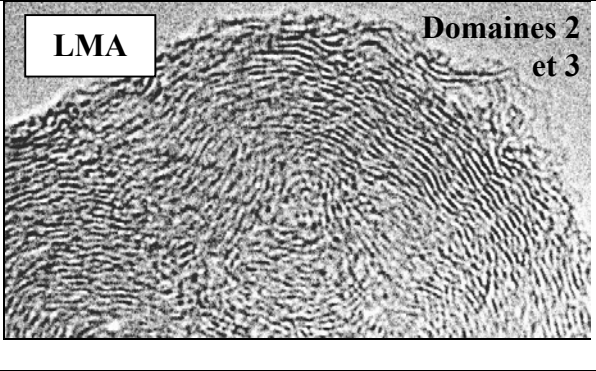
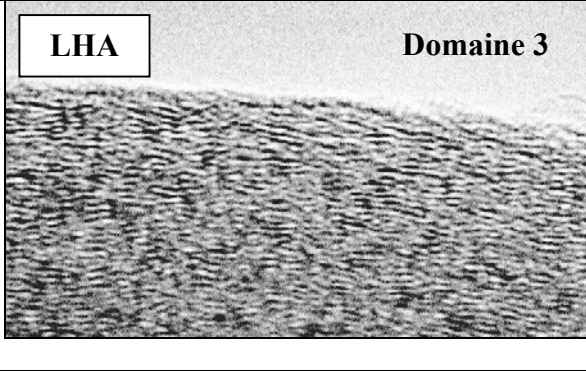
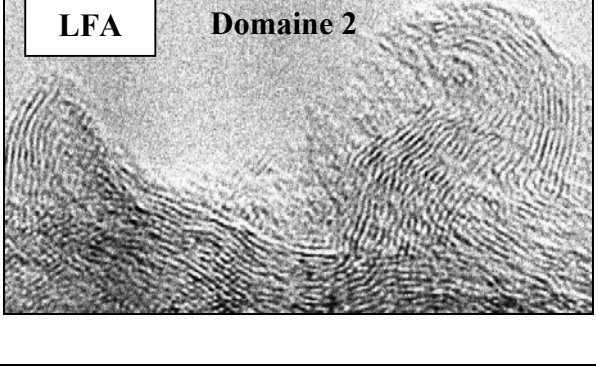
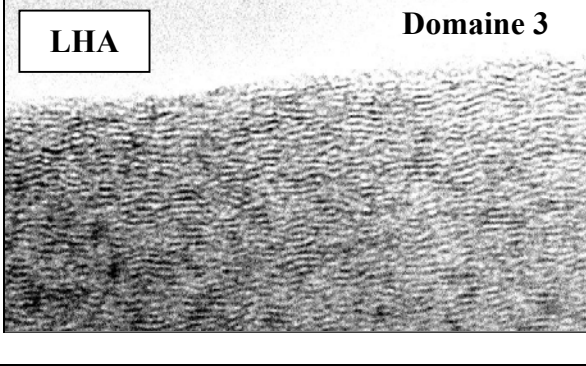
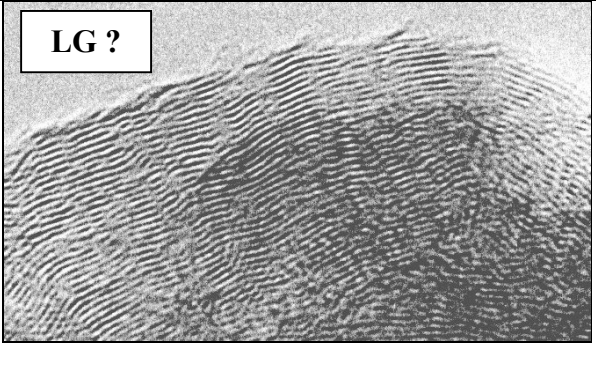
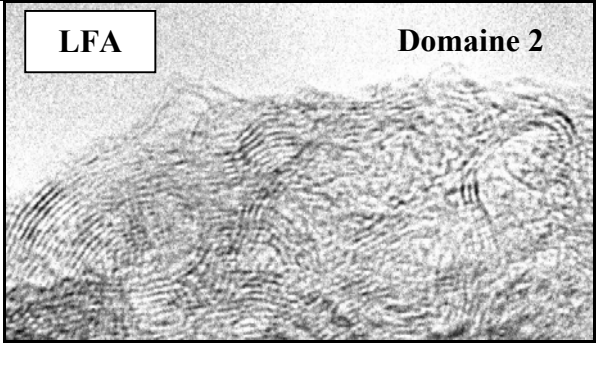
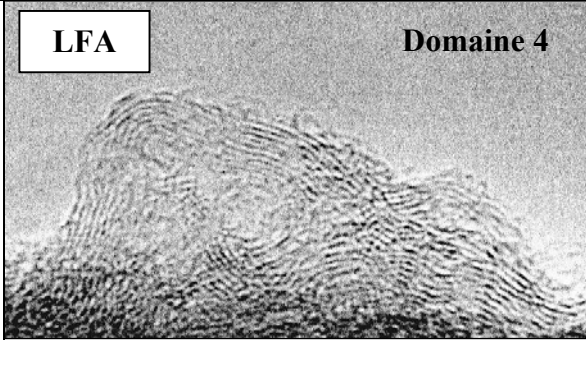
	$t_s=0,065s$ (domaine 1')	$t_s=0,5s$ (domaines 2 et 3)	$t_s=3s$ (domaines 3 et 4)
P=5kPa			
P=2kPa			
P=0,5kPa			

Tableau 13 : Clichés MET en mode de contraste de phase – Images en franges de réseaux en haute résolution

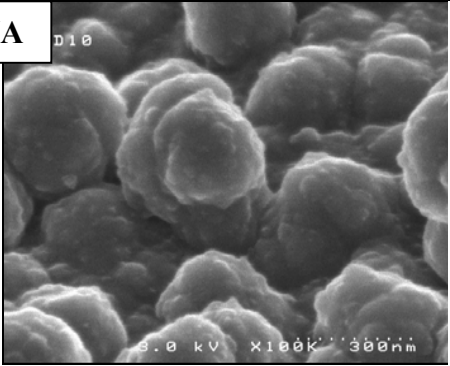
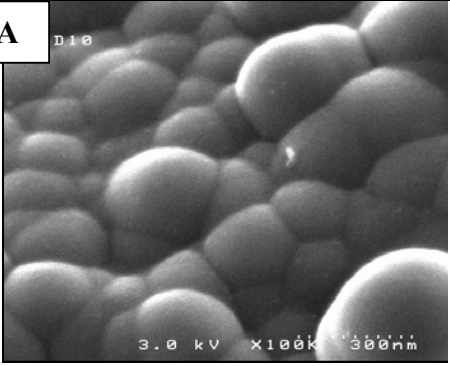
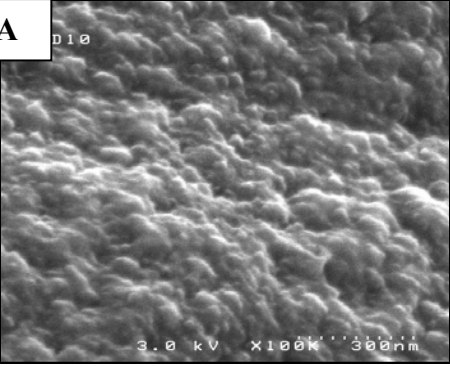
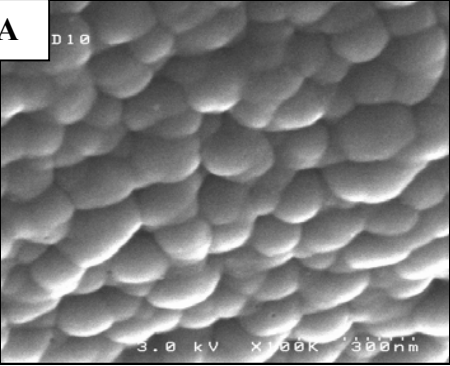
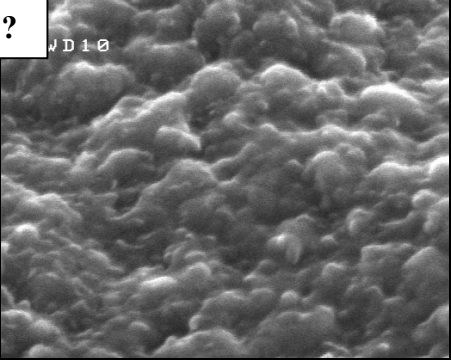
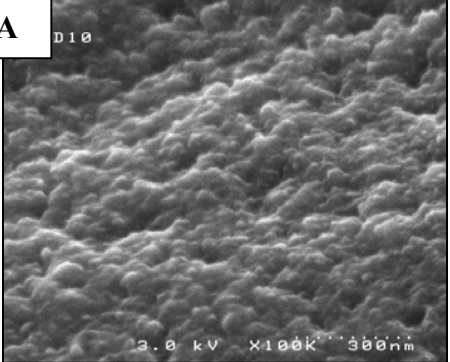
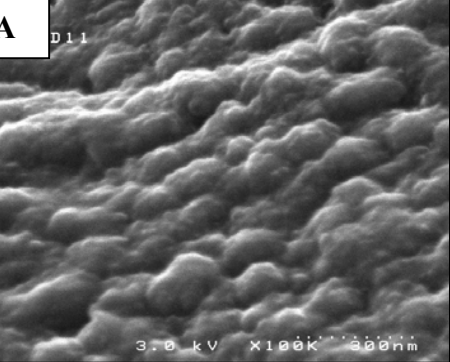
	$t_s=0,065s$ (domaine 1')	$t_s=0,5s$ (domaines 2 et 3)	$t_s=3s$ (domaines 3 et 4)
P=5kPa	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: fit-content;">300nm</div>	LMA 	LHA 
P=2kPa		LFA 	LHA 
P=0,5kPa	LG ? 	LFA 	LFA 

Tableau 14 : Morphologie de surface des dépôts de PyC sur grilles de carbone observés en MEB

caractéristiques propres aux dépôts de type LL, qui ont été mises en évidence antérieurement [Lavenac, 2000, 2001B ; Bourrat et al., 2001, 2002]. Les couches de graphène présentent une **forte extension latérale (L_2 élevée)** et de **nombreuses courbures**. Elles s'empilent sur des **hauteurs de cohérence réduites** par rapport au pyrocarbone de type LG (N compris entre environ 4 et 8 couches). La croissance des couches de carbone s'effectue de manière très désorientée, dans toutes les directions. Il est d'ailleurs très difficile d'identifier un plan d'anisotropie moyen. Certaines couches se développent même perpendiculairement au substrat. Ce **faible degré d'anisotropie à l'échelle locale se traduit par une faible anisotropie optique à l'échelle micrométrique**.

Certaines couches de graphène croissent, en parallèle, avec de fortes désorientations par rapport au plan d'anisotropie constitué par la surface du dépôt, puis se replient parfois sur elles-mêmes vers le reste du dépôt, induisant la **formation de figures de croissance**, constituées de quelques couches, qui peuvent prendre la forme d'arche. Bourrat et al. décrivent certaines de ces entités comme des structures de forme « Ω » (« Ω -like structures ») [Bourrat et al., 2000]. Ces **entités d'une dizaine de nanomètre** sont clairement visibles à la surface du dépôt, observée en MEB, sous forme d'une fine rugosité de surface (tableau 14).

La croissance du dépôt autour de ces entités va engendrer la **formation d'une texture régénérative au sein du dépôt** (cf. schéma 1). Celle-ci est constituée de larges cônes qui prennent naissance à partir des figures de croissance. Cette **sous-texture granuleuse régénérative** a été mise en évidence par Bourrat et al. sur des clichés de MET, en mode fond sombre [Bourrat et al., 2002]. Elle peut également être observée sur les surfaces de fractures en MEB et en MOLP suivant la taille des grains. Bourrat et al. considèrent cette sous-texture régénérative comme responsable de la disparition, sur l'épaisseur du dépôt, de la plupart des cônes traversants qui prennent naissance au niveau du substrat (MOLP). En croissant autour des défauts constitués par les figures de croissance, le dépôt perd en quelque sorte la mémoire de l'état de surface du substrat. Seuls les défauts de taille suffisamment importante se répercutent sur toute l'épaisseur du dépôt sous forme de cônes de croissance traversants.

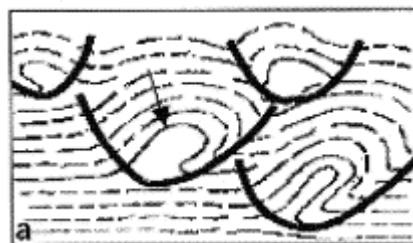


Schéma 1 : Formation de la sous-texture granuleuse du PyC LL à l'échelle nanométrique [Bourrat et al., 2002]

Les dépôts de pyrocarbone des **échantillons G2-3 et G5-3**, qui présentent des microtextures a priori comparables de type **LHA**, révèlent bien des caractéristiques identiques à l'échelle nanométrique, nettement distinctes de celles présentées par les dépôts de type **LFA (ou LL)**, ce qui est révélateur de mécanismes de formation différents.

L'extension latérale moyenne (L_2) des couches de graphène semble nettement plus **réduite** que pour les dépôts de type LFA. Les couches s'empilent sur des **hauteurs de cohérence, relativement réduites** par rapport au dépôt de type LG, comparables aux dépôts de type LFA, voir légèrement plus élevées (N de l'ordre de 5 à 8 couches). A première vue, les couches de graphènes sont **relativement planes** ; elles ne présentent pas de courbures marquées par rapport aux dépôts de type LFA. Cette absence de courbure entraîne une très bonne orientation des domaines cohérents entre eux et par rapport au substrat. **Ce haut degré d'anisotropie à l'échelle nanométrique se répercute à l'échelle micrométrique par un haut degré d'anisotropie optique.** L'absence de courbure entraîne également la disparition des figures de croissance, ce qui se traduit par une surface de dépôt d'aspect lisse en MEB (tableau 14). On notera cependant en surface de dépôt, la présence de calottes convexes, de quelques centaines de nanomètre, qui correspondent à l'émergence de cônes de croissance traversant, qui se développent à partir des nombreux défauts présents en surface de fibre.

En fait, un examen plus précis des couches de graphène montre qu'elles ne sont pas parfaitement planes. Elles peuvent présenter des défauts sous la forme de **légères ondulations**, qui induisent une extension latérale très réduite des domaines cohérents ($L_1 < L_2$). Ces couches ondulées avaient été mises en évidence précédemment par Bourrat et al. pour des dépôts de type Laminaire Régénéré, LRe [**Bourrat et al., 2002**]. D'après eux, ces imperfections localisées seraient à l'origine de la formation de cônes de croissances, allongés et de très faible ouverture angulaire, qui constitueraient une **sous-texture régénérative à l'échelle nanométrique**. Comme pour les dépôts LFA (ou LL), celle-ci entraînerait la disparition, à échelle supérieure, de la plupart des cônes de croissance traversant sur l'épaisseur du dépôt, responsable de la texture lisse en MOLP. Bien que d'aspect textural comparable en MOLP, les PyC LFA et LHA présentent donc néanmoins des caractéristiques nanométriques très différentes, dues à des modes de croissance très distincts. On notera que l'observation en MEB (tableau 14) de l'émergence de nombreux cônes traversants sur la surface du dépôt semble a priori contradictoire avec les observations faites en MOLP, d'une microtexture lisse. Cependant, dans le cas présent, le dépôt semble encore trop mince (quelques dizaines de nanomètre) pour permettre la disparition de ces figures et il garde donc encore la mémoire de l'état de surface du substrat.

Comme cela a été mis en évidence précédemment, **les dépôts de type LHA sont parfois confondus à tort avec des dépôts de type LR, à l'échelle micrométrique.** A l'échelle nanométrique, ces dépôts possèdent aussi des ressemblances, qui peuvent être source de confusion. Les extensions latérales des couches sont limitées par rapport à un dépôt de type

LFA (ou LL) et l'absence de courbure marquée induit un haut degré d'anisotropie à l'échelle nanométrique, comme à l'échelle micrométrique. Cependant, dans le dépôt de type LR, les couches de graphène sont planes et ne présentent pas d'imperfections sous forme d'ondulation (L_1 proche de L_2). Il ne présente donc pas de sous-texture régénérative et les défauts présents en surface de substrat se transmettent donc sur toute l'épaisseur du dépôt sous forme de cônes de croissance traversants en forte densité, observables en MOLP. Enfin, dans le dépôt LR, les couches s'empilent sur des hauteurs de cohérences plus élevées que pour les dépôts LHA (ou LRe) [Bourrat et al., 2002]. On notera que les dépôts obtenus par Lavenac à temps de séjour relativement élevé et observés en MET sont très certainement du type LHA et non du type LR, comme il le prétend au vu de leur haut degré d'anisotropie optique [Lavenac, 2000, 2001B].

Enfin, à l'échelle nanométrique, le dépôt de l'échantillon G5-2,3, de microtexture supposée **LMA**, possède à la fois des caractéristiques propres aux dépôts de type LFA et des propriétés propres aux dépôts de type LHA. Il possède encore quelques **couches de forte extension latérale**, qui présentent des **courbures prononcées** et sont responsables de la formation de figures de croissance, caractéristiques d'un dépôt LFA et qui induisent un dépôt très désorienté (relief secondaire subsistant sur les clichés MEB). Mais, il possède également des **couches d'extension latérale nettement plus limitée, quasiment planes**, propres au dépôt de type LHA et qui induisent un dépôt peu désorienté. Parfois la croissance relativement ordonnée du dépôt autour d'un « germe » constitué par une figure de croissance, entraîne la formation d'un nodule, indépendamment de la surface du substrat. Certains de ces nodules de plusieurs centaines de nanomètre sont visibles en MEB (tableau 14). Ce dépôt est certainement révélateur d'un **double mécanisme de croissance, qui combine à la fois les mécanismes de formation des dépôts LFA et LHA**

IV - II. 2. 3/ Mesure quantitative du paramètre structural et textural, L_2

Le tableau 15 présente les résultats des mesures statistiques du paramètre L_2 , à savoir la valeur moyenne et la distribution de ce paramètre pour chacun des échantillons étudiés.

Comme cela a été mis en évidence d'un point de vue qualitatif, **la transition progressive de microtexture LG→LFA→LMA→LHA, par augmentation des facteurs temps de séjour et pression, s'accompagne d'une diminution de l'extension latérale moyenne des couches de graphène**, de 4nm environ pour le PyC LG à 2nm environ pour le PyC LHA.

De plus, la distribution des valeurs de L_2 se resserre très nettement lorsque la pression ou le temps de séjour augmente. Les dépôts **LG et LFA** correspondent à des

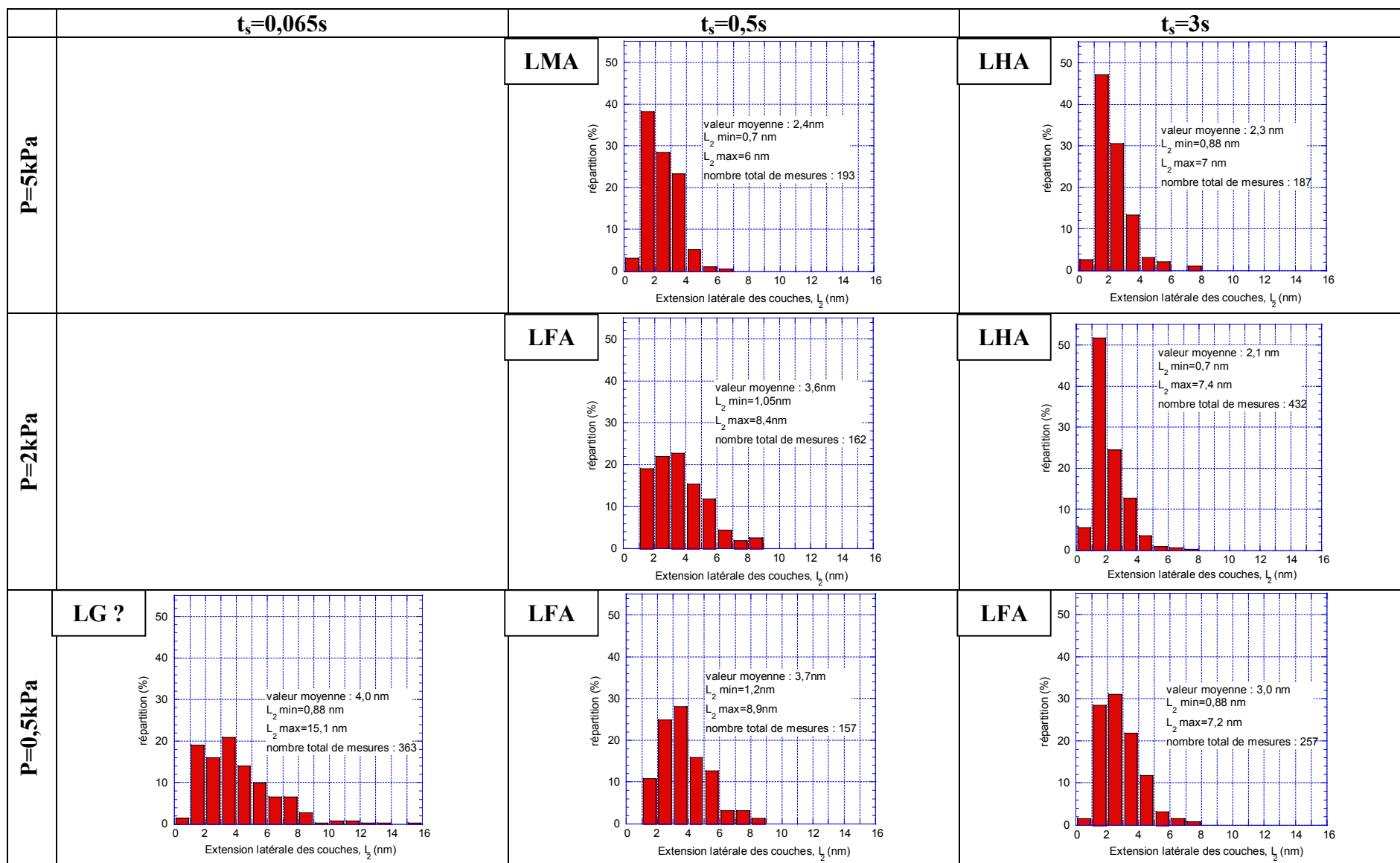


Tableau 15 : Mesures statistiques de l'extension latérale des couches de graphène, L_2 , sur clichés MET

distributions très étendues avec des couches pouvant atteindre des tailles de 15nm environ pour le PyC LG et 8nm pour le PyC LFA. On notera que ces valeurs sont à considérer avec précaution. En effet, il est très difficile d'estimer la taille réelle des couches, lorsqu'elles présentent une forte extension latérale et des courbures importantes. Les couches s'entrecroisent, ce qui induit des interférences sur les images MET. Dans ce cas, les extensions latérales des couches sont clairement sous-estimées. Les dépôts **LHA** correspondent à des **distributions nettement plus resserrées autour d'une valeur relativement faible**, même si la présence de quelques rares couches étendues persiste (jusqu'à 7nm).

La nette diminution de l'extension latérale moyenne des couches, ainsi que le resserrement des distributions des valeurs de L_2 entre les dépôts de type LG-LFA et les dépôts de type LHA, révèlent des mécanismes de croissance nettement différents. **La croissance latérale des couches est très développée** pour le premier groupe de pyrocarbones, entraînant la formation de couches, de dimensions très variables, pouvant être très étendues. Tandis que pour le second groupe de pyrocarbones, **la croissance latérale des couches reste limitée**. De plus, l'extension latérale des couches semble directement reliée au degré d'anisotropie du matériau. Les couches les plus étendues montrent toutes des courbures marquées entraînant une forte désorientation à l'échelle nanométrique, tandis que les couches peu étendues sont relativement planes et s'organisent avec un haut degré d'anisotropie.

IV - III/ Discussion

IV - III. 1/ Corrélation des résultats de caractérisation structurale et texturale avec l'étude cinétique – Approfondissement de la compréhension des mécanismes de dépôt

La figure 9 corrèle les résultats de l'étude cinétique et microtexturale, en associant à chacun des domaines cinétiques définis pour la CVD du pyrocarbone à 950°C une microtexture donnée. Le tableau 16 rassemble les différentes transitions de microtexture observées ou attendues pour la CVD et la CVI du pyrocarbone à partir du propane, par augmentation des facteurs pression ou temps de séjour, ou par diminution du rapport S/V. **Ces transitions sont directement reliées au degré d'avancement de la maturation de la phase gazeuse**. En effet, pour chaque catégorie de microtexture, un ou plusieurs groupes d'espèces sont proposés comme précurseurs effectifs des dépôts, résultant d'une maturation plus ou moins avancée de la phase gazeuse, ceci en s'appuyant sur le modèle qualitatif de formation des pyrocarbones laminaires, exposé à la fin du chapitre III et inspiré des travaux de Féron [Féron, 1998, 1999A].

Les études menées par Féron sur la CVD du pyrocarbone à **2kPa** avaient conduit à associer à la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3, par augmentation de la température ou du temps de séjour, une transition progressive d'une microtexture de type LL vers une microtexture de type LR. Les présents travaux ont révélé que **la microtexture, nommée à tort LR par Féron, est en fait de type LHA**, dans la nouvelle classification des pyrocarbones définie au cours de cette étude. Ces 2 matériaux présentent notamment des aspects texturaux très différents en MOLP. **La transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3, observée à 2kPa par augmentation du temps de séjour, est donc en fait associée à une transition microtexturale LFA (ou LL)→LHA**. Cette transition s'effectue de façon **progressive** par passage par une **microtexture intermédiaire de type LMA**. A l'échelle micrométrique, la transition texturale **LFA→LHA** est révélée par une augmentation progressive du degré d'anisotropie du pyrocarbone, mis en évidence par une augmentation du degré d'anisotropie optique en MOLP (A_e).

Au chapitre précédent, on s'interrogeait notamment sur le fait qu'il soit judicieux ou pas d'associer à un comportement cinétique donné en CVD une microtexture fixée. Au vu des résultats de cette étude, il semble que ce soit le cas. En effet, lorsque la pression augmente de 2 à 5kPa, la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3, par augmentation du temps de séjour, persiste. Comme à 2kPa, ces comportements cinétiques sont révélateurs d'une transition microtexturale progressive LFA→LHA. Par contre, lorsque la pression diminue de 2 à 0,5kPa, l'augmentation du facteur temps de séjour n'entraîne plus d'augmentation marquée de la vitesse de dépôt, mais au contraire une chute. La disparition de la transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3 à 0,5kPa est représentative d'une disparition de la transition microtexturale LFA→LHA. La microtexture demeure de type LFA, lorsque le temps de séjour augmente (domaine 2 et 4). Finalement, le **comportement cinétique de type 2 est donc révélateur d'une microtexture de type LFA, tandis que le comportement cinétique de type 3 correspond à une microtexture de type LMA ou LHA, suivant le temps de séjour, ceci quelle que soit la pression considérée**.

Ces différences de comportement cinétique s'expliquent par deux mécanismes hétérogènes nettement distincts de formation des pyrocarbones LFA et LHA. Dans le modèle qualitatif exposé à la fin du chapitre III, ces deux microtextures correspondent à deux modes de dépôt très différents : le **mode 1 pour la formation du PyC LFA, à partir de petites espèces aliphatiques, éventuellement des espèces en C_2 , et le mode 2 pour la formation du PyC LHA (et non pas LR, comme supposé jusqu'alors), à partir d'espèces nécessitant une maturation plus avancée de la phase gazeuse, éventuellement des hydrocarbures aromatiques polycycliques plans (HAP)**. Ces deux modes de dépôt conduisent à la formation de deux natures de pyrocarbone, dont les caractéristiques à l'échelle nanométrique, déterminées en MET, sont révélatrices des deux mécanismes hétérogènes distincts.

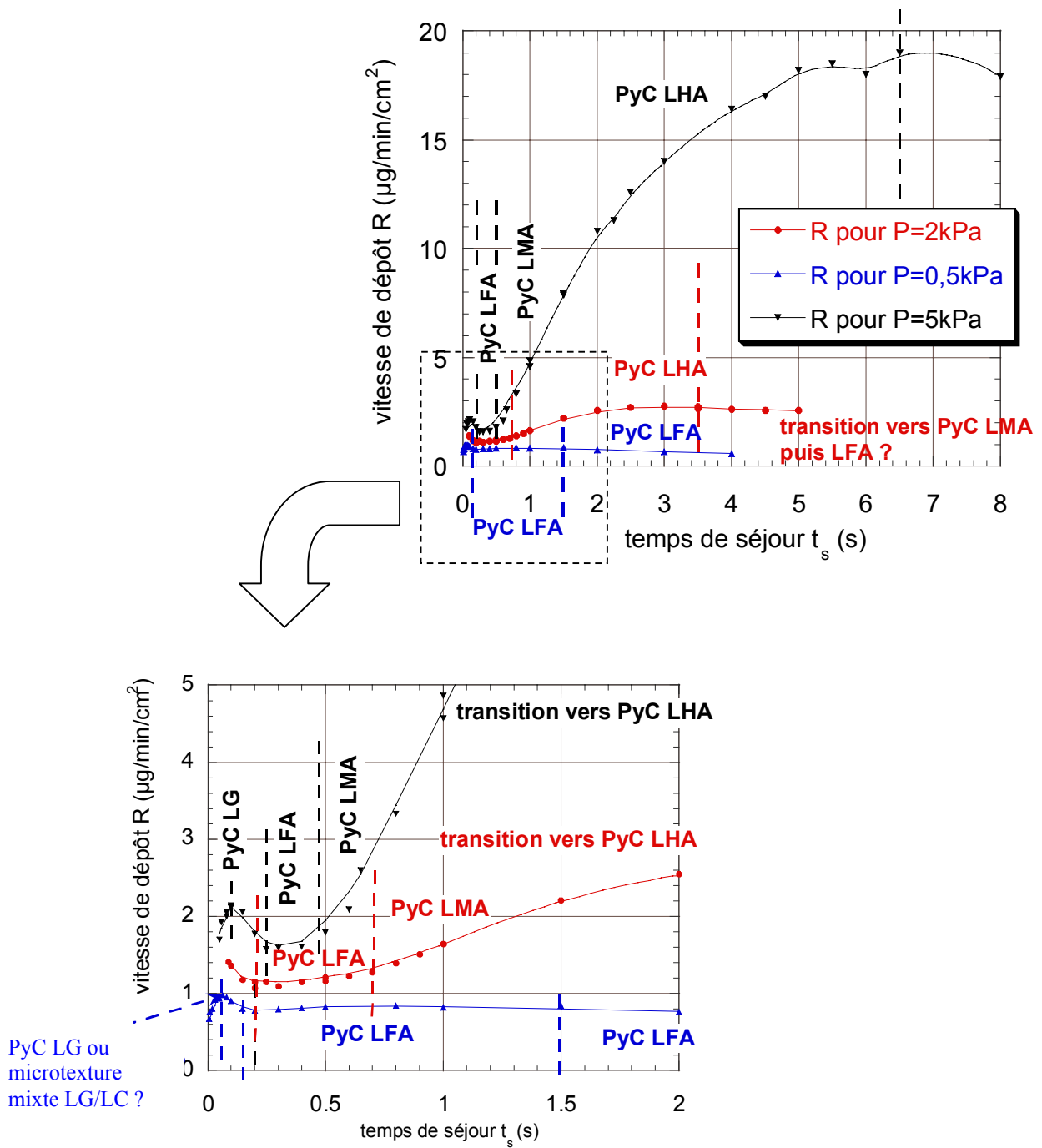


Figure 9 : Corrélation entre étude cinétique et étude microtexturale pour la CVD du PyC à partir du précurseur propane à 950°C

Degré d'avancement de la maturation de la phase gazeuse à partir du propane par augmentation de P, t _s ou diminution du rapport S/V	Maturation très limitée		Maturation moyennement avancée		Haut de degré de maturation	
	<i>PyC Laminaires Colonnaires-Granulaires (LCG)</i>			<i>PyC Laminaires</i>		
Transitions de microtexture observées ou attendues par augmentation de P, t _s ou diminution du rapport S/V (dénominations d'après MOLP)	<i>LC</i> (dont LR)	<i>Microtextures mixtes LG/LC</i>	<i>LG</i>	<i>LFA</i> (LL)	<i>LMA</i> (LL)	<i>LHA</i> (LRe, ou ex-LR Féron)
	Degré d'anisotropie optique (MOLP)	Plutôt élevé (A _e >18° ?)	Intermédiaire (A _e : 14 à 18° ?)	Plutôt faible (A _e ≤13° ?)	A _e : 10 à 13°	A _e : 14 à 18°
Caractéristiques à l'échelle nanométrique (MET)	- N élevé - extension latérale limitée - couches planes (cf. PyC LR [Bourrat et al., 2002])		- N élevé - extension latérale élevée - parfois courbures sur les couches	- N limité - Extension latérale élevée - couches avec courbures marquées	- N limité - couches étendues avec courbures + couches peu étendues quasi-planes	- N limité - extension latérale limitée - couches quasi-planes : parfois légères ondulations
Principaux précurseurs effectifs des dépôts (d'après modèle qualitatif)	B' (nature ?)	B'+ (B)	B'+(B)	B (espèces aliphatiques en C ₂ ?)	B+C	C (HAP ?)
	Mécanismes essentiellement à partir de petites espèces			Mécanismes essentiellement à partir d'espèces lourdes de type HAP		

Tableau 16 : Transitions microtexturales observées ou attendues en CVD et en CVI – Mécanismes hétérogènes de formation des dépôts : précurseurs effectifs

Pour le **PyC LFA (ou LL)**, la croissance des couches de graphène s'effectuerait principalement en phase hétérogène par chimisorption de petites espèces aliphatiques gazeuses sur les sites réactionnels du substrat (par exemple, un site actif en bord de plan de graphène, éventuellement de type radicalaire). Pour ce mode de formation de PyC, la croissance latérale hétérogène est particulièrement développée, ce qui se traduit en MET par des couches de graphène de forte extension latérale ; par contre, le dépôt croît sur des hauteurs de cohérence relativement limitées. Les couches de graphène très étendues se caractérisent par de nombreuses courbures très marquées, qui peuvent conduire à la formation de figures de forme plus ou moins hémisphérique. En se basant sur la structure et la géométrie des molécules de fullerène, Bourrat et al. associent ces courbures à la présence de pentagones parmi les hexagones constitutifs des couches aromatiques [Bourrat et al., 2001]. La formation de ces pentagones pourrait s'effectuer au moment de la croissance latérale hétérogène à partir des espèces aliphatiques gazeuses.

Les espèces aliphatiques en C₂ proposées jusqu'alors, comme précurseurs effectifs du dépôt LFA (ou LL), semblent être des candidats potentiels adaptés pour expliquer la forte désorientation des couches de graphène. Dans le cadre de la combustion, les mécanismes de croissance des particules de suie constituent un exemple particulièrement intéressant de croissance hétérogène d'un matériau carboné turbostratique, dont il est possible de s'inspirer pour les réactions hétérogènes de croissance des dépôts de pyrocarbone LFA. Frenklach considère que la croissance hétérogène des couches de graphène, dans les particules de suies solides à partir d'espèces gazeuses, s'effectue selon des mécanismes comparables à la croissance homogène des HAP en phase gazeuse [Frenklach, 1996]. La croissance des HAP s'effectuerait selon un mécanisme radicalaire itératif de type HACA (« H-Abstraction C₂H₂-Addition), entre des HAP et des molécules d'acétylène. De façon similaire, Frenklach propose un mécanisme hétérogène radicalaire, par chimisorption de molécules d'acétylène gazeuses, pour expliquer la croissance des couches de graphène dans les particules de suie. Les 3 réactions suivantes détaillent les différentes étapes de ce mécanisme :

- | | |
|--|--|
| (1) C _S -H + H• → C _S • + H ₂ | Etape de création des sites réactifs radicalaires |
| (2) C _S • + H• → C _S -H | Etape de désactivation des sites réactifs |
| (3) C _S • + C ₂ H ₂ ⇌ C _S -CH=CH• → cyclisation + H• | Addition réversible d'acétylène sur un site réactif et formation d'un cycle aromatique |

Où C_S désigne un atome de carbone situé en bordure de couche de graphène.

En fait, selon la nature du site réactif considéré, lié à son environnement, l'addition d'acétylène peut conduire à la formation soit d'un cycle aromatique à 6 atomes de C, avec des cinétiques variables, soit à la formation d'un cycle à 5 atomes de C en forme de

pentagone. Dans le premier cas, l'addition d'une molécule d'acétylène **sur un site bateau** conduit à la formation d'un cycle aromatique relativement facilement, tandis que la formation d'un cycle aromatique sur un **site chaise** nécessite l'addition de 2 molécules d'acétylène et est rendue particulièrement difficile du fait de la réversibilité de la réaction d'addition. Dans le second cas, l'addition d'acétylène sur un **site zig-zag** conduit à la formation d'un cycle à 5 atomes de C. Là encore, cette réaction est nettement plus rapide que la réaction de formation d'un cycle aromatique sur un site chaise. Le schéma 2 représente les différentes natures de site en bordure d'une couche de graphène en cours de croissance, ainsi que la formation des différents cycles à partir de l'acétylène.

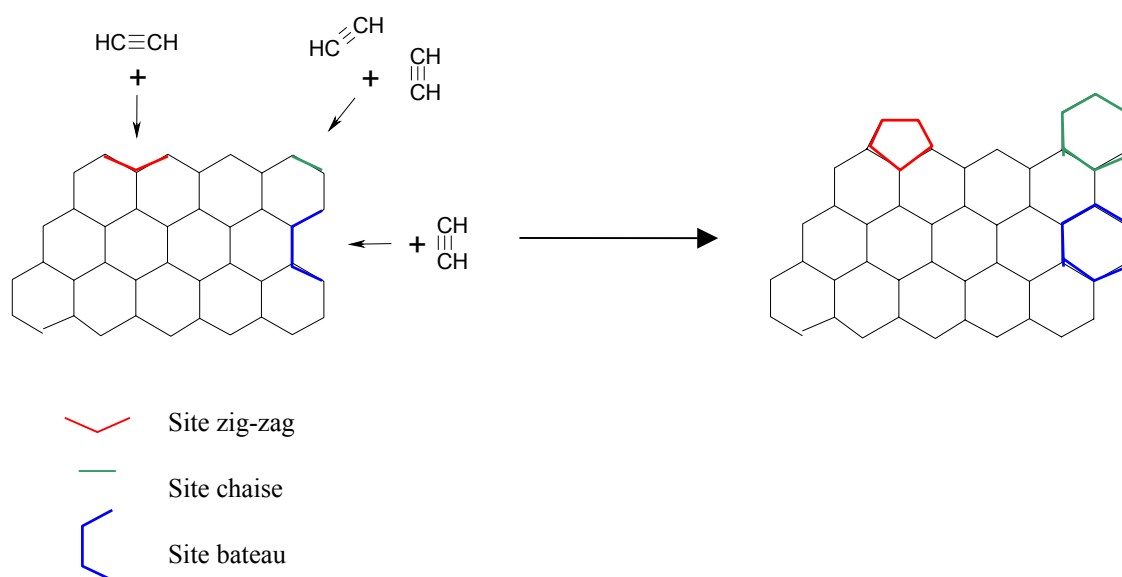


Schéma 2 : Représentation schématique de la croissance d'une couche de graphène par addition d'acétylène (inspiré de [Frenklach, 1996])

Ces types de mécanisme sont donc transposables à la croissance hétérogène d'une couche de graphène pour le PyC LFA, à partir de molécules d'acétylène apportées par la phase gazeuse. Ils peuvent conduire à la fois à une **croissance latérale cohérente par formation de nouveaux cycles aromatiques, sur les sites chaises et bateaux**, mais aussi à une **croissance fortement désorientée par formation de pentagones, sur les nombreux sites zig-zag** existant en bordure d'une couche de graphène.

L'étape hétérogène de formation du dépôt de PyC LFA, difficile par rapport à la maturation limitée de la phase gazeuse jusqu'aux espèces aliphatiques en C_2 , telles que l'acétylène, **impose la vitesse globale de dépôt**, qui est relativement faible. Dans le domaine cinétique 2, ces espèces seraient présentes en quantité suffisamment importante pour **saturer les sites réactifs de surface**, ce qui expliquerait l'ordre quasi-nul de l'étape hétérogène par

rapport aux espèces précurseurs de ce type de dépôt, à l'origine du comportement cinétique observé.

Intéressons-nous maintenant aux **mécanismes hétérogènes de formation du PyC LHA**. Les études en MET ont mis en évidence des couches de graphène, quasi-planes, d'extensions latérales nettement plus faibles que pour le dépôt de PyC LFA. Contrairement à ce dernier type de dépôt, la **croissance latérale hétérogène des couches de graphène est donc très limitée**. En fait, **la croissance des couches graphitiques s'effectuerait principalement en phase homogène, au cours de la formation de HAP en phase gazeuse**. Ces molécules lourdes et planes conduiraient à la formation du PyC LHA, en s'empilant de manière cohérente sur des hauteurs limitées (par rapport aux PyC LCG), plutôt par **physisorption**. Les couches de graphène peu étendues seraient formées par **recombinaison de quelques HAP, au cours de processus chimiques**. Les couches de graphène présentent parfois des imperfections sous forme de légères ondulations. Ces défauts peuvent être amenés par les HAP eux-mêmes et seraient alors formés en phase homogène. Ils peuvent aussi être formés en phase hétérogène, lors des réactions chimiques de recombinaison entre les HAP.

Contrairement au dépôt de type LFA, l'étape hétérogène de formation du PyC LHA est nettement plus facile et rapide. Dans ce cas, ce sont alors **les réactions en phase homogène de formation des HAP qui constituent l'étape cinétiquement limitante** et qui imposent la vitesse globale de formation du dépôt LHA. On notera que **la croissance des couches de graphène en phase hétérogène (pour le PyC LFA ou LL) est un processus nettement plus difficile que la croissance des HAP en phase homogène (pour le PyC LHA)**. A pression fixée, par augmentation du facteur temps de séjour, la transition entre ces 2 mécanismes de croissance, qui conduit à une transition microtexturale LFA→LHA, s'accompagne effectivement d'une augmentation marquée des vitesses de dépôt.

La transition microtexturale LFA→LHA s'effectue de façon progressive par passage par une microtexture intermédiaire, **LMA, qui combine les mécanismes de croissance des deux autres types de pyrocarbone**. Les observations effectuées en MET ont montré que ce dépôt contient à la fois des couches très étendues, formées par chimisorption **d'espèces en C₂** au cours de réactions de croissance latérale hétérogène, mais aussi des couches d'extensions latérales très limitées, révélatrices de l'intervention progressive de molécules de type **HAP** pour former le dépôt.

L'ensemble des études effectuées a également permis de montrer l'existence d'une **pression seuil en HAP** en phase gazeuse, **pour rendre possible la transition microtexturale LFA→LHA**. A 0,5kPa, une augmentation du temps de séjour n'induit effectivement pas cette transition. A cette pression et à temps de séjour élevé (domaine 4), les

HAP sources du dépôt LHA existent certainement en phase gazeuse mais ils ne sont pas présents en quantité suffisante, pour pouvoir bloquer le mécanisme de croissance latérale, à partir des espèces en C_2 (espèces majoritaires en phase gazeuse), conduisant au dépôt de type LFA. En effet, la mesure de l'extension latérale des couches a montré que la distribution de ce paramètre se resserre par augmentation du temps de séjour, ce qui est révélateur de l'intervention progressive de quelques HAP pour former le dépôt. Ceci n'est cependant pas suffisant pour inhiber le processus de croissance latérale et le dépôt reste donc de type LFA, même à temps de séjour élevé.

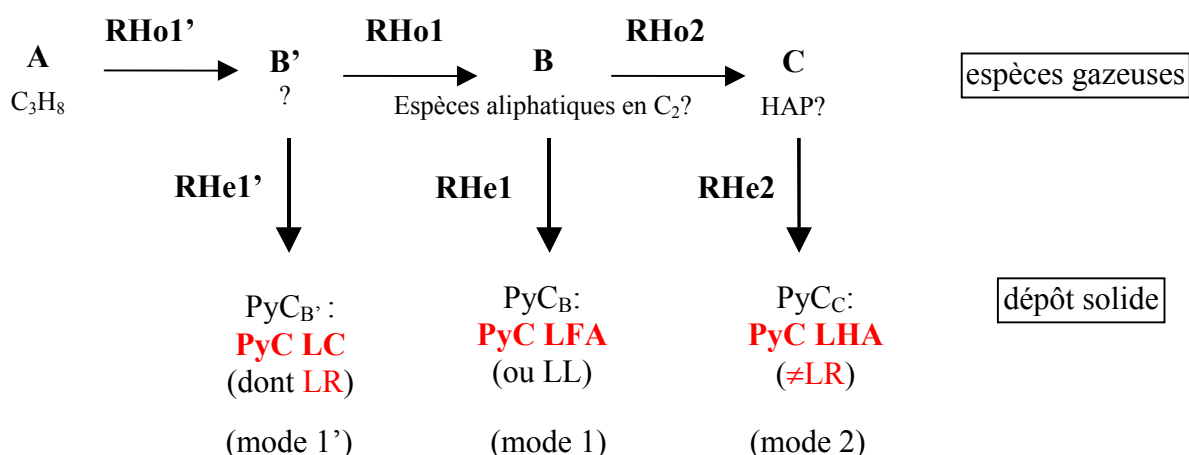
Enfin, le comportement cinétique singulier, révélé pour les temps de séjour les plus faibles et correspondant à un léger maximum des vitesses de dépôt en fonction du temps de séjour, quelle que soit la pression étudiée, est associé à une catégorie de microtextures de pyrocarbone, encore différente de celles précédemment évoquées. Il s'agit de la **famille des pyrocarbones de type LCG**. Ils sont donc formés à partir de mécanismes différents de ceux qui conduisent à la formation des PyC de la famille des Laminaires. Ainsi l'introduction d'un nouveau mode de dépôt, le mode 1', dans le modèle qualitatif à la fin du chapitre III était donc effectivement judicieuse. La famille des PyC LCG rassemble des matériaux de degré d'anisotropie optique et d'aspect textural en MOLP très variables, bien qu'a priori formés selon le même mode de dépôt et possédant donc le même comportement cinétique. On rappelle que ces dépôts seraient notamment formés à partir d'un groupe d'espèces B' provenant d'une maturation très limitée de la phase gazeuse et dont la pression partielle contrôlerait les cinétiques de dépôt (cf. partie III – V. 4).

Les observations par MET ont révélé des dépôts LCG avec des **hauteurs de cohérence élevées**, par rapport aux dépôts de type Laminaire. Pour la **famille des PyC LC, dont font partie les pyrocarbones LR**, d'après Bourrat et al., les couches de graphène sont planes et peu étendues [Bourrat et al., 2002]. Comme pour les PyC LFA (ou LL), le dépôt croît selon des mécanismes hétérogènes par chimisorption de petites espèces. Cependant, **les espèces B', contrairement aux espèces en C_2 , permettraient une croissance hétérogène cohérente, dans les 3 dimensions de l'espace**, sur des hauteurs et des largeurs nettement plus élevées que pour le PyC LFA, même si la croissance latérale des couches reste limitée par rapport au dépôt LFA. Un **mécanisme de croissance cristalline ordonnée** du dépôt de PyC, à partir des petites molécules gazeuses de type B', susceptibles de se mouvoir facilement en surface, est envisagé. Ces réactions sont difficiles et imposent des cinétiques de dépôt lentes. L'observation en MET des **PyC LG**, qui possèdent des domaines cohérents de taille comparables aux PyC LC (ou LR), révèle cependant des couches de graphène d'extension latérale très élevées, qui présentent des courbures marquées, comme le PyC LFA. **Les PyC LG peuvent donc être considérés comme une microtexture de transition entre les PyC LC et les PyC LFA**. Ce type de dépôt combine les mécanismes de formation des modes de dépôt 1' et 1, à partir respectivement d'espèces B', qui favorisent une croissance cristalline

ordonnée, et d'espèces en C₂, qui induisent une croissance latérale très étendue mais fortement désorientée par formation de pentagones.

On notera que **dans les conditions étudiées, on ne semble pas en mesure de former en CVD, à partir du précurseur propane, un pyrocarbone de type LR « véritable »** ou LC, contrairement à ce que prétendaient Féron et Lavenac, en désignant à tort le PyC LHA [Féron, 1998, 1999A ; Lavenac, 2000, 2001B]. La maturation de la phase gazeuse serait trop avancée et la présence d'espèces en C₂ en plus des espèces B', même pour les très faibles temps de séjour, induirait plutôt la formation de microtexture de type LG (pour P=5kPa), ou éventuellement la formation de microtextures mixtes de type LG/LC (pour P=0,5kPa). Par contre, à faible pression (0,5kPa), où la maturation de la phase gazeuse est la moins avancée, il semble **possible d'obtenir des dépôts de type LR ou LC, pour des rapports S/V suffisamment élevés**, à savoir en CVI, au sein de préformes fibreuses.

Finalement, dans les conditions explorées en CVD et en CVI, le modèle qualitatif simplifié de formation des pyrocarbones, précédemment développé, peut donc être complété et modifié de la façon suivante :



On notera que ce modèle simplifié ne prend pas en compte la formation des pyrocarbones de transition, tels que le PyC LG et LMA, qui combinent deux modes de dépôt, respectivement les modes 1'-1 et les modes 1-2.

• **Tentative d'interprétation des comportements observés en CVI**

Aux vus de ces différents mécanismes de dépôt, les comportements observés en CVI au cours de la présente étude peuvent aussi être expliqués. On notera que 3 types de comportements ont été observés en CVI, suivant les 3 modes distincts de formation considérés, en surface de préforme. Au sein des milieux poreux fibreux, le facteur S/V est très

élevé (facteur d'environ 20 par rapport aux substrats massifs considérés en CVD). Les processus hétérogènes sont donc nettement favorisés par rapport aux processus homogènes. **Au sein des porosités** où le renouvellement de la phase gazeuse n'est pas possible, **l'appauvrissement en espèces précurseurs effectifs**, dû à la formation du dépôt, est **favorisée par rapport à un processus de maturation**, ceci quelles que soient les conditions considérées et donc les comportements CVI considérés, contrairement à ce que prétendait Lavenac [Lavenac, 2000 et 2001A].

A temps de séjour faible à très faible, le **comportement de type 1** s'accompagne d'une transition avec **augmentation du degré d'anisotropie optique entre la surface et le cœur de la préforme**, vers une microtexture de type **LC (ou LR) à cœur**. Par exemple, des transitions **LG→LC** sont classiquement observées entre la surface et le cœur de la préforme. En surface de préforme, le dépôt LG est formé à partir d'espèces B' et d'espèces en C₂, en quantité d'autant plus importante que le degré d'anisotropie optique est faible. Lorsque la profondeur d'infiltration augmente, il y a appauvrissement des espèces en C₂ et des espèces B'. Si l'on suppose que les espèces en C₂ sont plus réactives, et qu'elles sont de plus minoritaires en surface par rapport aux espèces de type B', elles s'appauvrissent donc plus rapidement. Une fois ces espèces consommées, il n'y a plus de désorientation possible des couches de graphène par formation de pentagones et le dépôt devient de type LC (ou LR), formé par croissance cristalline ordonnée à partir d'espèces B'. La transition LG→LC s'effectuera d'autant plus rapidement que la concentration en espèces en C₂ est faible en entrée de préforme. De plus, à ces très faibles temps de séjour, le mélange gazeux arrive avec une température inférieure à celle de la préforme, chauffée par rayonnement, ceci malgré les corrections de consigne effectuées (cf. chapitre II). Lorsqu'il rentre dans la préforme, le mélange gazeux a le temps de se réchauffer ce qui favorise le mécanisme de croissance cristalline ordonnée (par accroissement de la mobilité des petites molécules au niveau de la surface de dépôt). Enfin, l'appauvrissement en espèces de type B' (dont la concentration contrôle les cinétiques de dépôt) entre la surface et le cœur, entraîne une chute des vitesses de dépôt.

A temps de séjour intermédiaire, le **comportement 2** correspond à des microtextures avec des **degrés d'anisotropie faibles, qui ne varient quasiment pas** entre la surface et le cœur de la préforme. Des **microtextures homogènes de type LFA** sont principalement observées dans les préformes. En surface de préforme, la maturation de la phase gazeuse est telle que le dépôt est de type LFA, formé majoritairement à partir d'espèces en C₂ (plus d'espèces B' et pas suffisamment de HAP sources du dépôt LHA). Ce degré de maturation n'évolue pas au sein de la préforme, la microtexture reste donc de type LFA. Par contre, l'appauvrissement des espèces en C₂ entraîne une chute des vitesses de dépôt, lorsque ces espèces ne sont plus présentes en quantité suffisante pour saturer les sites réactionnels de surface.

Enfin à temps de séjour élevés, à des pressions suffisantes pour former un dépôt de type LHA en surface de préforme, le **comportement 3** s'accompagne d'une **chute du degré d'anisotropie optique à partir d'une valeur élevée, révélatrice d'une transition LHA→LMA ou LFA (ou LL)** entre la surface et le cœur de la préforme. Les HAP sources du dépôt LHA, présents en concentrations très limitées (par rapport aux espèces majoritaires en C₂) en phase gazeuse dans le milieu libre, s'appauvrissent progressivement au sein du milieu poreux, lorsque la profondeur d'infiltration augmente. Les vitesses de dépôt chutent et le dépôt transite vers une microtexture de type LMA. Lorsque la pression partielle en HAP, sources du dépôt LHA, devient inférieure à la pression seuil, la microtexture redevient de type LFA, car les espèces en C₂ sont toujours présentes. Ce comportement peut être rapproché de la transition cinétique du domaine 3 vers le domaine 4, mis en évidence par Féron à 2kPa en CVD, révélatrice d'une transition microtexturale LHA (et non LR)→LFA (ou LL) [Féron, 1998, 1999A].

IV - III. 2/ Comparaison des transitions observées avec celles décrites dans la littérature

Il est particulièrement intéressant aux vues des résultats obtenus dans ce chapitre de revenir brièvement sur certaines des transitions de microtexture de pyrocarbone décrites dans la littérature, ainsi que sur les différents mécanismes de dépôt qui leur sont associés, ce qui avait fait l'objet d'une étude plus détaillée en partie I - II.

Au LCTS, les travaux effectués à partir du **précurseur propane** avaient mis en évidence en CVD **une transition microtexturale, dite « LL→LR »**, à 2kPa, par augmentation des facteurs temps de séjour et température. La formation du PyC LL s'expliquait avec des mécanismes à partir de petites molécules aliphatiques et celle du PyC « dit LR » à partir de molécules lourdes de type HAP [Féron, 1998, 1999A ; Lavenac, 2000, 2001B ; Reuge, 2002]. Comme cela a été mis en évidence dans ce chapitre, en fait, **il ne s'agit pas de PyC « LR », mais de PyC « LHA »**. Au vu de la présente étude, si ce dernier est certainement formé à partir de HAP, le PyC LR « véritable » serait par contre formé à partir de petites molécules de type B'. Le précurseur propane serait trop réactif et évoluerait très rapidement vers des espèces aromatiques, ce qui pourrait expliquer qu'un PyC de type LR « vrai » n'ait pas pu être observé jusqu'alors au LCTS, à part par Lavenac, en infiltration, à très faible temps de séjour [Lavenac, 2001A]. On notera que le PyC, de forte anisotropie optique observé par Dupel, à partir du propane, en CVI-pulsée, à temps de séjour suffisamment élevé, lors de l'infiltration de pores modèles, n'était pas non plus de type « LR », mais de type « LHA », d'après les profils d'angles d'extinction obtenus en

infiltration, qui correspondent au comportement 3 mis en évidence dans ce chapitre [Dupel et al., 1994A et B].

La littérature relative au **pyrocarbone formé en CVI, dans le cadre des matériaux composites**, met en évidence des transitions de type **LL→LR→ISO**, généralement à partir du **précurseur méthane**, par augmentation du facteur température ou par diminution de la pression partielle en précurseur [Lieberman et Pierson, 1974, 1975 ; Loll, 1976, 1977] (figure 10), ou encore par augmentation du facteur S/V au sein des milieux poreux [Benzinger et Hüttinger, 1999C].

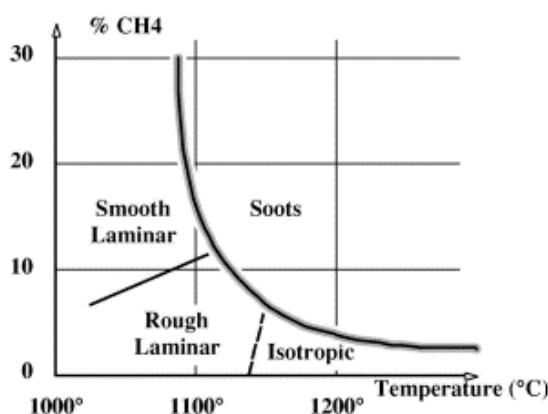


Figure 10 : Diagramme d'existence des différentes microtextures de pyrocarbone obtenues en I-CVI à partir du précurseur méthane dilué dans l'azote, à pression atmosphérique [Loll et al., 1977]

La plupart des mécanismes proposés par ces auteurs sont des mécanismes à partir de petites molécules principalement, à part pour la formation du PyC LL (équivalent de nos PyC LFA et LMA) où l'intervention d'espèces aromatiques est envisagée. Au vu des corrections effectuées dans ce chapitre en terme de microtexture, ces hypothèses ne sont pas complètement contradictoires avec celles proposées dans le cadre de cette étude. En effet, la formation du PyC LR (à rapprocher du PyC dit LC), « véritable » au sens de Lieberman et Pierson, est proposée comme pour ces auteurs selon des mécanismes majoritairement à partir de petites espèces, et non de molécules polyaromatiques, comme on le prétendait jusqu'ici au LCTS, en confondant cette microtexture avec le PyC LHA. On notera que cette dernière microtexture ne semble d'ailleurs pas être formée dans les conditions explorées par ces auteurs. Plusieurs explications sont envisageables. Soit, ils travaillent dans des conditions de températures trop élevées ; les HAP, sources du dépôt LHA, contrairement aux petites espèces, ne sont donc plus stables d'un point de vue thermodynamique [Diefendorf, 1969 ; Bokros, 1969], ce qui est peut-être le cas pour certaines des conditions explorées par Lieberman et Pierson. Soit ils travaillent à basse température ; dans ce cas, les HAP sont les espèces les plus stables d'un point de vue thermodynamique, mais ils ne sont pas forcément

formés pour des considérations d'ordre cinétique. Dans les conditions explorées à basses températures, notamment par Benzinger et Hüttinger, ainsi que Loll, la maturation de la phase gazeuse n'est pas suffisamment avancée pour permettre la formation des HAP sources du dépôt LHA, en quantité suffisante, d'autant que le méthane est un précurseur beaucoup moins réactif que le propane.

IV - IV/ Bilan

L'ensemble des travaux développé dans ce chapitre a donc permis de compléter et de corriger, en terme de microtexture des dépôts, le modèle qualitatif proposé jusqu'alors pour expliquer les mécanismes de formation du pyrocarbone. Au vu des corrections effectuées, les mécanismes proposés ne présentent plus de contradictions marquées avec ceux proposés dans la littérature relative à la CVI du pyrocarbone dans les matériaux composites. Deux natures de pyrocarbone différentes, mais confondues jusqu'alors au LCTS car présentant des propriétés communes (un haut degré d'anisotropie à l'échelle nanométrique, comme à l'échelle micrométrique) ont donc été finalement distinguées : le PyC LHA et le PyC LC ou LR, qui seraient formés selon des mécanismes nettement distincts, l'un à partir d'espèces lourdes de type HAP, l'autre à partir d'espèces légères.

Pour approfondir la compréhension des mécanismes de formation des différents pyrocarbones mis en évidence et notamment celle de l'étape hétérogène, il reste encore à préciser la nature des précurseurs effectifs mis en jeu. Il convient également de vérifier certaines hypothèses. Par exemple, le fait que la maturation de la phase gazeuse soit d'autant plus avancée que la pression est élevée. Ces aspects feront l'objet de l'étude développée au prochain chapitre, qui traite de l'analyse de la composition de la phase gazeuse.

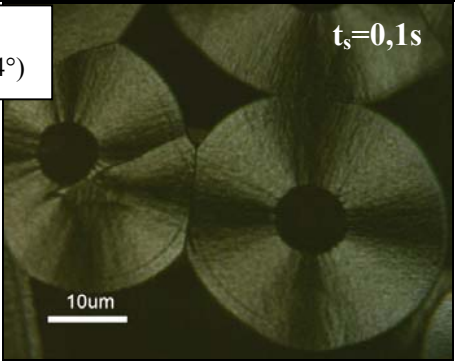
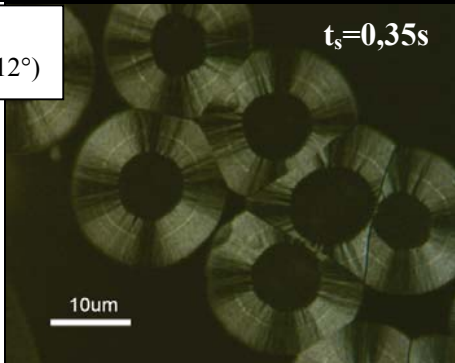
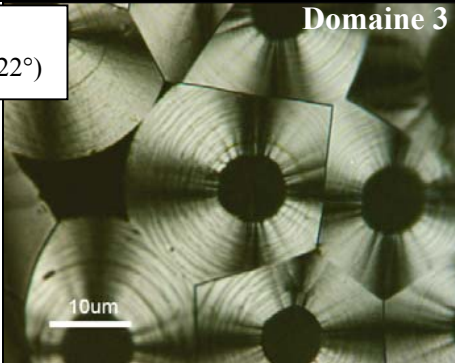
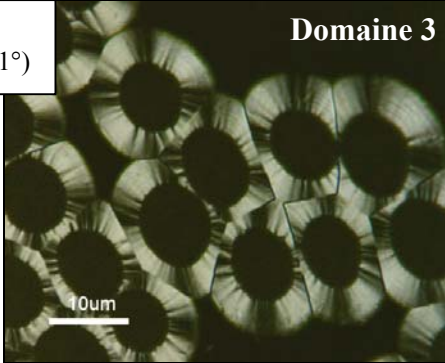
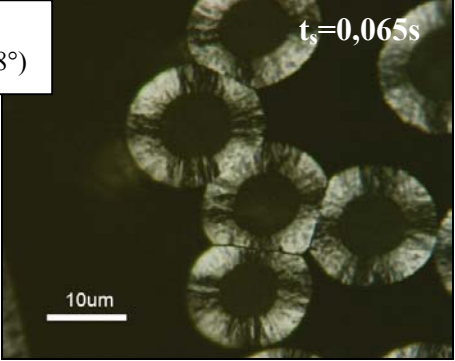
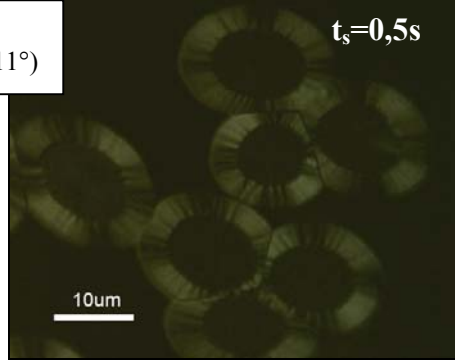
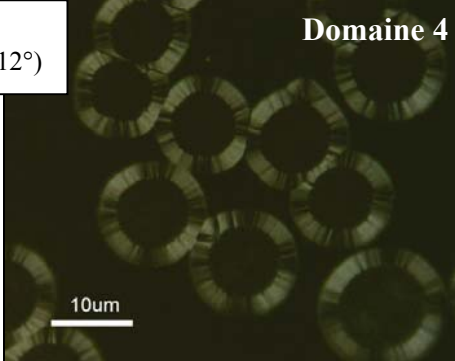
	$t_s \leq 0,15s$ (domaines 1 et 1')	$0,15s \leq t_s \leq 1,5s$ (domaines 2)	$t_s = 3s$ (domaines 3 et 4)
P=5kPa	$A_e \approx 12^\circ$ $(11^\circ \leq A_e \leq 14^\circ)$ $t_s = 0,1s$ 	$A_e \approx 11,5^\circ$ $(11^\circ \leq A_e \leq 12^\circ)$ $t_s = 0,35s$ 	$A_e \approx 21^\circ$ $(20^\circ \leq A_e \leq 22^\circ)$ Domaine 3 
P=2kPa			$A_e \approx 20^\circ$ $(19^\circ \leq A_e \leq 21^\circ)$ Domaine 3 
P=0,5kPa	$A_e \approx 16^\circ$ $(16^\circ \leq A_e \leq 18^\circ)$ $t_s = 0,065s$ 	$A_e \approx 10,5^\circ$ $(10^\circ \leq A_e \leq 11^\circ)$ $t_s = 0,5s$ 	$A_e \approx 10,5^\circ$ $(10^\circ \leq A_e \leq 12^\circ)$ Domaine 4 

Tableau 3 : Analyses microtexturales par **MOLP** des dépôts de PyC (analyseur et polariseur croisés à 90°)
 Dépôts sur **fibres en périphérie de préformes au niveau de la face supérieure** – Coupes transverses – Mesure des angles d'extinction

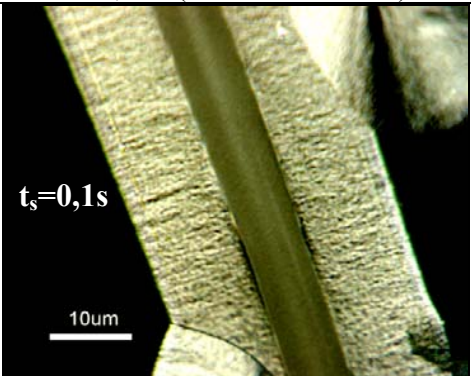
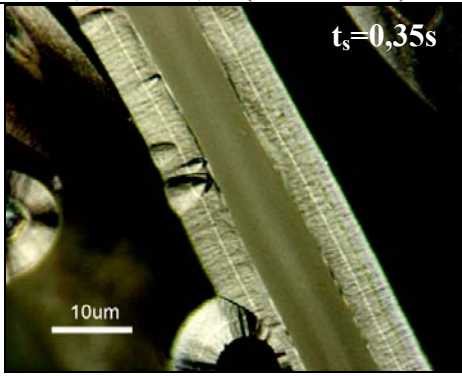
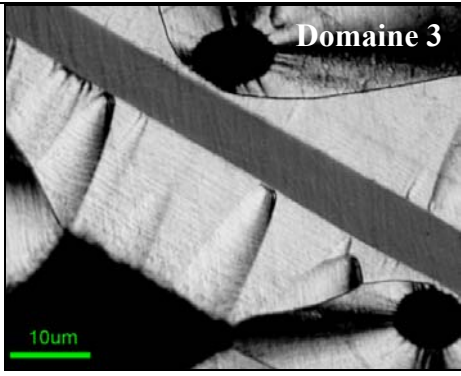
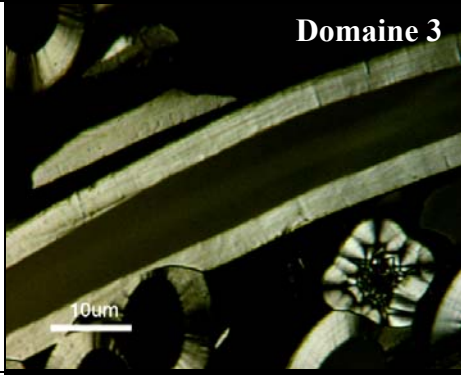
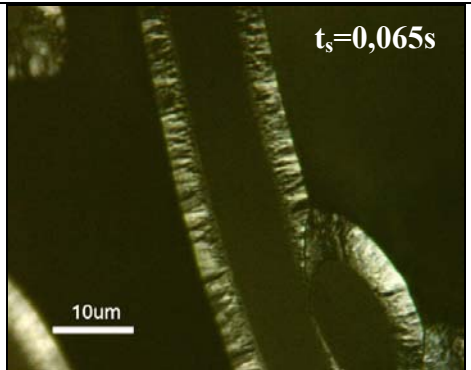
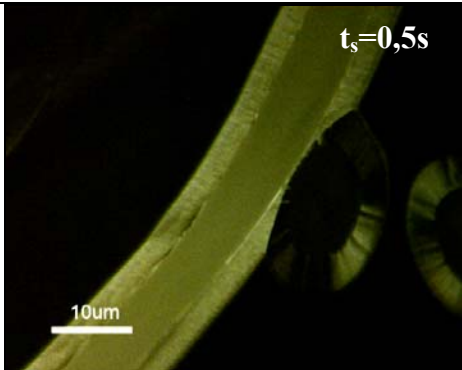
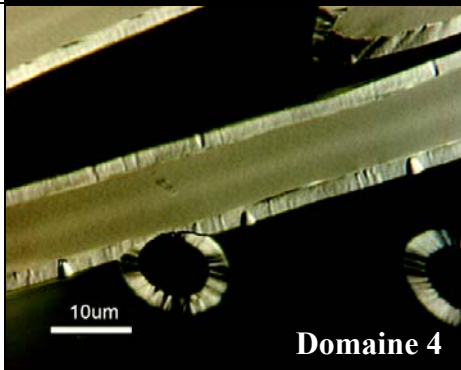
	$t_s \leq 0,15s$ (domaines 1 et 1')	$0,15s \leq t_s \leq 1,5s$ (domaines 2)	$t_s = 3s$ (domaines 3 et 4)
P=5kPa	 <p>$t_s = 0,1s$ 10um</p>	 <p>$t_s = 0,35s$ 10um</p>	 <p>Domaine 3 10um</p>
P=2kPa			 <p>Domaine 3 10um</p>
P=0,5kPa	 <p>$t_s = 0,065s$ 10um</p>	 <p>$t_s = 0,5s$ 10um</p>	 <p>10um Domaine 4</p>

Tableau 4 : Analyses microtexturales par MOLP des dépôts de PyC (analyseur et polariseur croisés à 90°)
 Dépôts sur fibres en périphérie de préformes au niveau de la face supérieure – coupes longitudinales

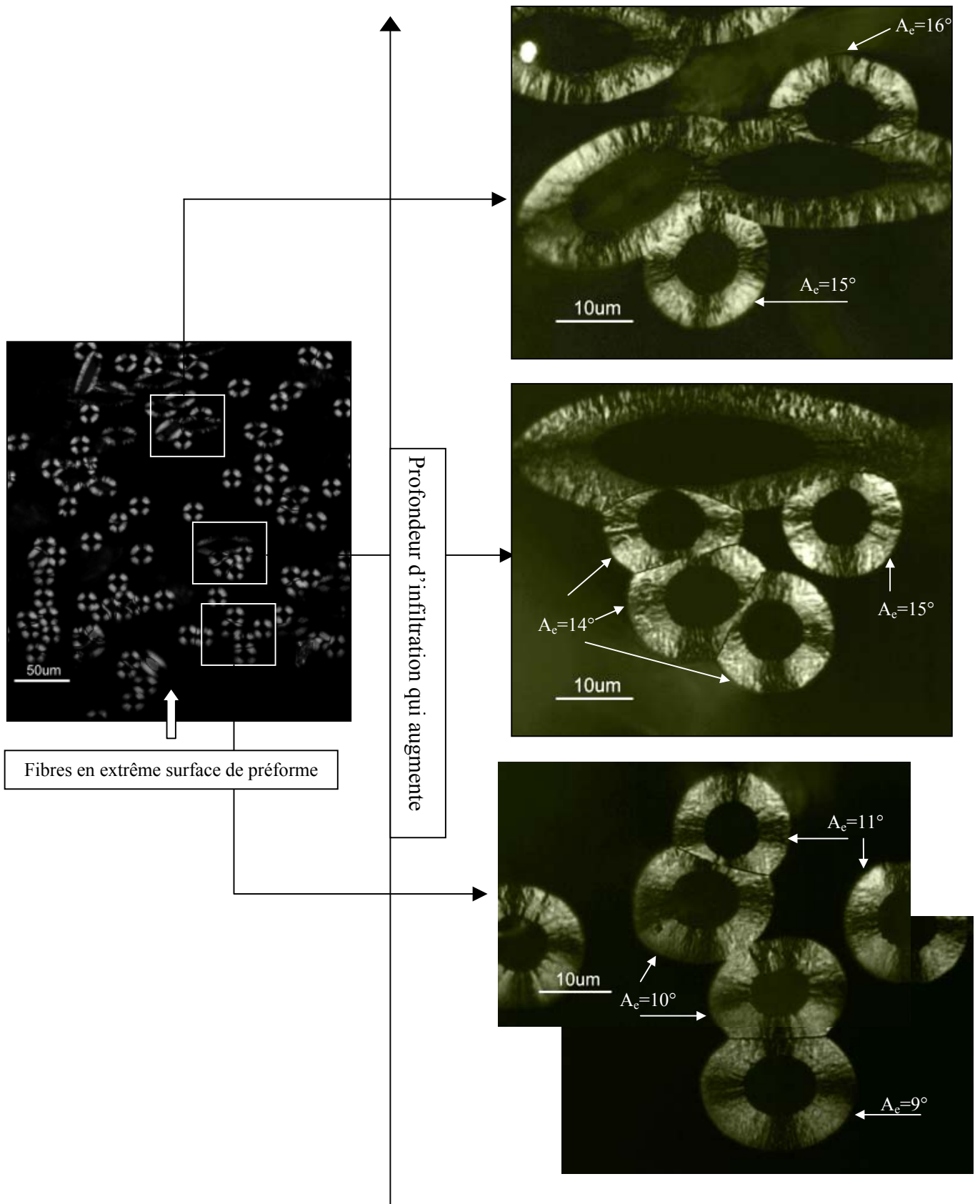


Figure 5 : Préforme P0,5-1'

Détail de la microtexture des dépôts sur les fibres situées en **périphérie de préforme** au niveau de la **face supérieure**.

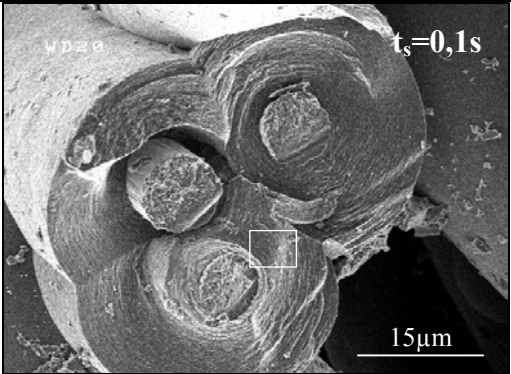
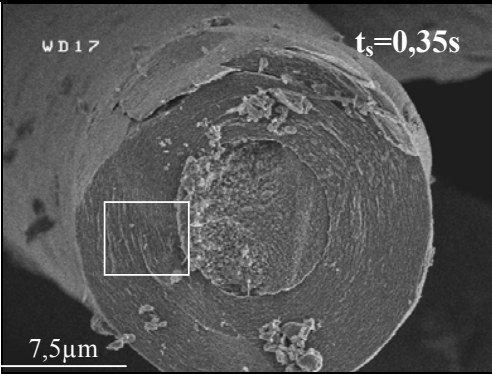
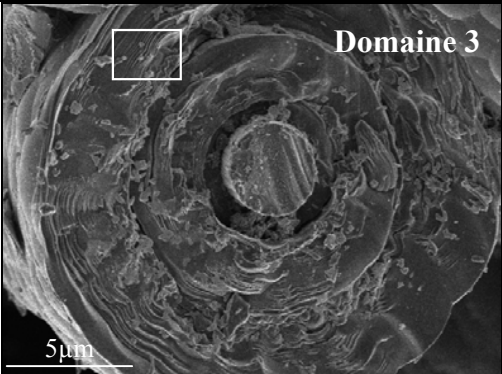
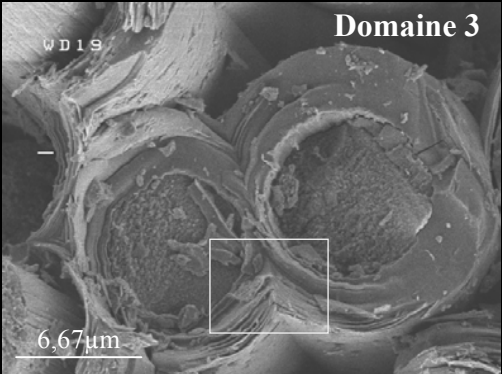
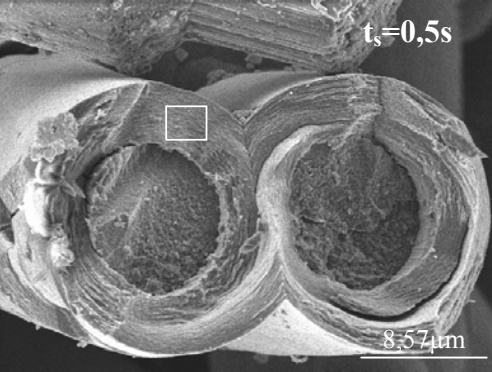
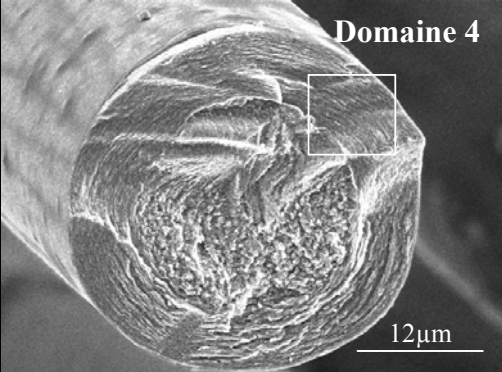
	$t_s \leq 0,15s$ (domaines 1 et 1')	$0,15s \leq t_s \leq 1,5s$ (domaines 2)	$t_s = 3s$ (domaines 3 et 4)
P=5kPa			
P=2kPa			
P=0,5kPa			

Tableau 5 : Observations des fractographies de dépôts de PyC par MEB

Dépôts sur fibres en périphérie au niveau de la face supérieure des préformes – fibres et dépôts en coupe transverse (×2 à 6K)


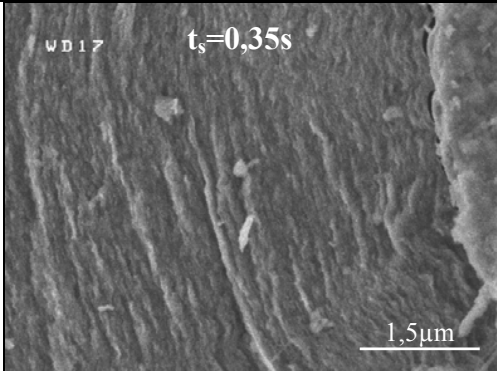
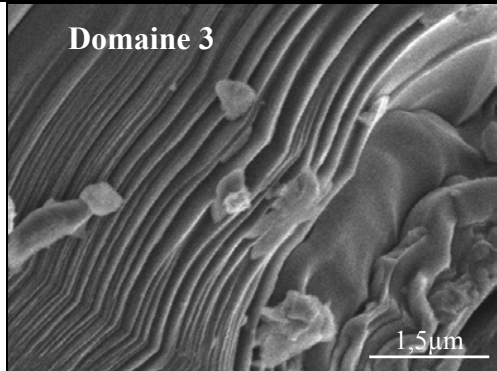
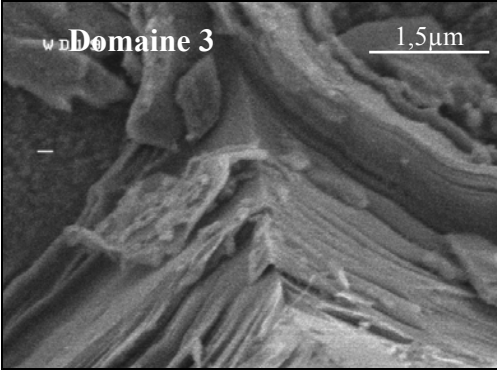
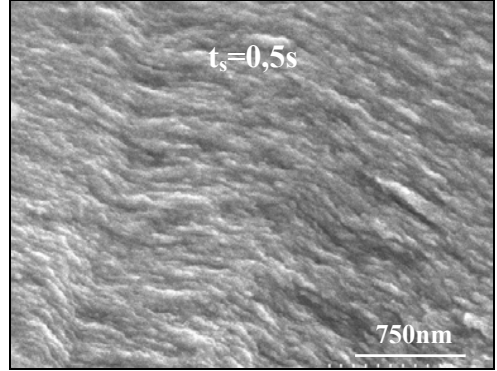
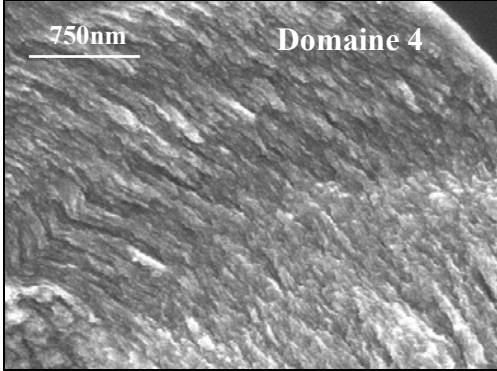
	$t_s \leq 0,15s$ (domaines 1 et 1')	$0,15s \leq t_s \leq 1,5s$ (domaines 2)	$t_s = 3s$ (domaines 3 et 4)
P=5kPa			
P=2kPa			
P=0,5kPa			

Tableau 6 : Observations des fractographies des dépôts de PyC par MEB

Dépôts sur **fibres en périphérie au niveau de la face supérieure des préformes** – fibres et dépôts en **coupe transverse** (×20 à 40K)

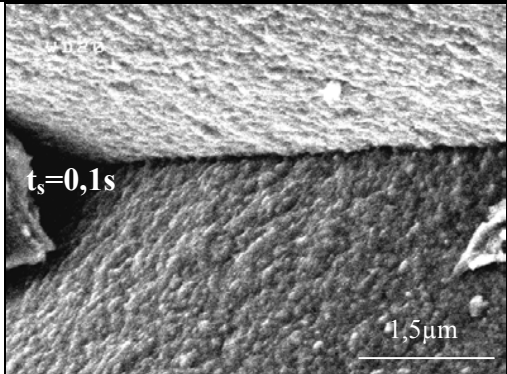
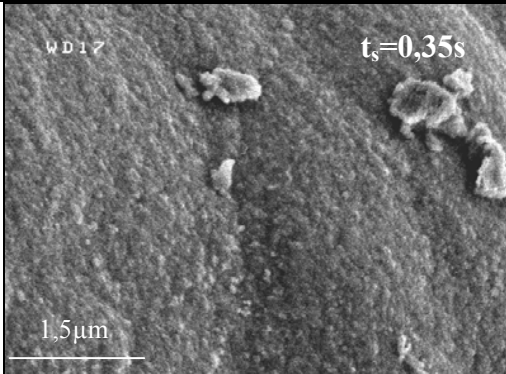
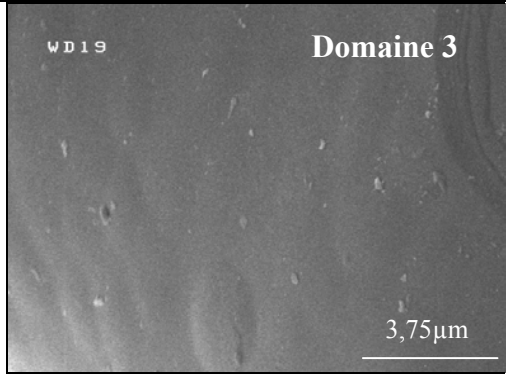
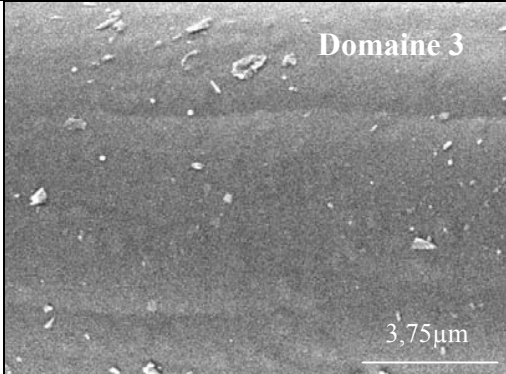
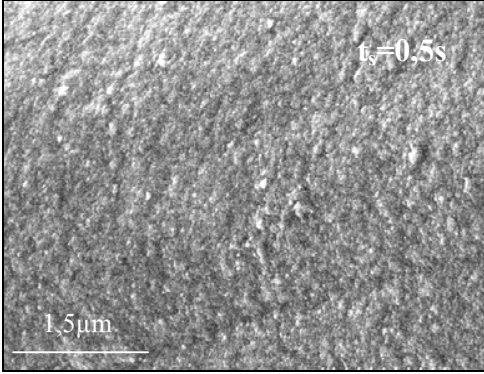
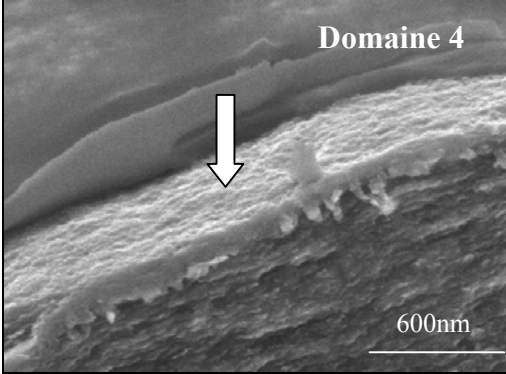
	$t_s \leq 0,15s$ (domaines 1 et 1')	$0,15s \leq t_s \leq 1,5s$ (domaines 2)	$t_s = 3s$ (domaines 3 et 4)
P=5kPa			
P=2kPa			
P=0,5kPa			

Tableau 7 : Observations des dépôts de PyC par MEB

Dépôts sur **fibres en périphérie au niveau de la face supérieure des préformes** – morphologie de surface du dépôt (×8 à 50K)

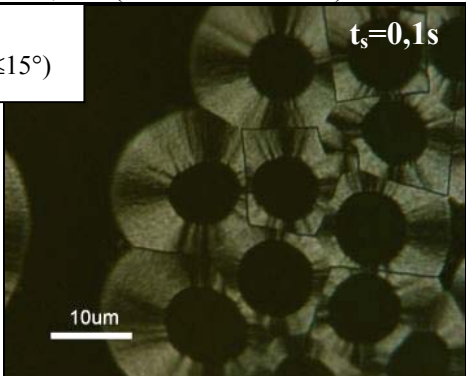
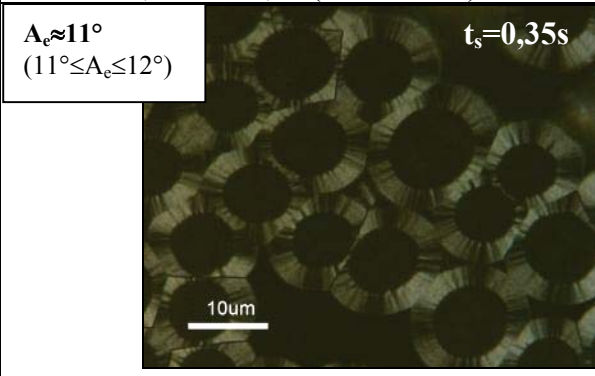
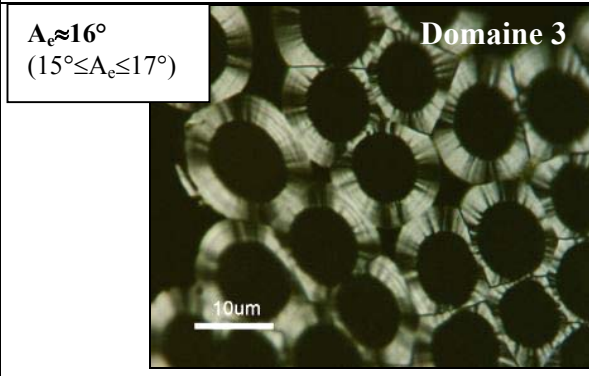
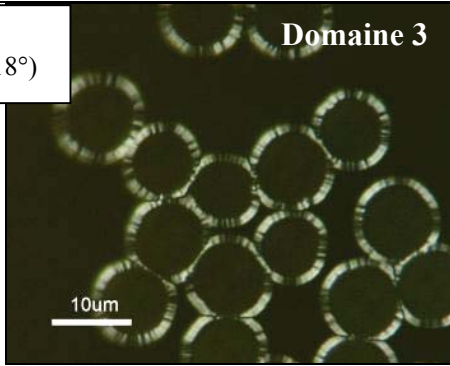
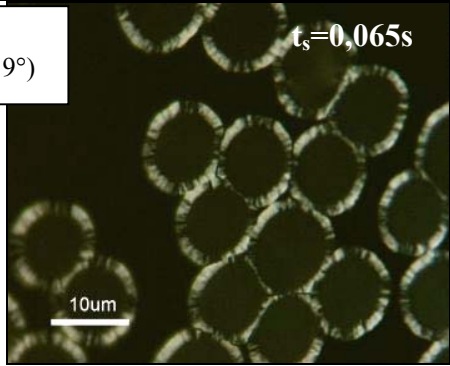
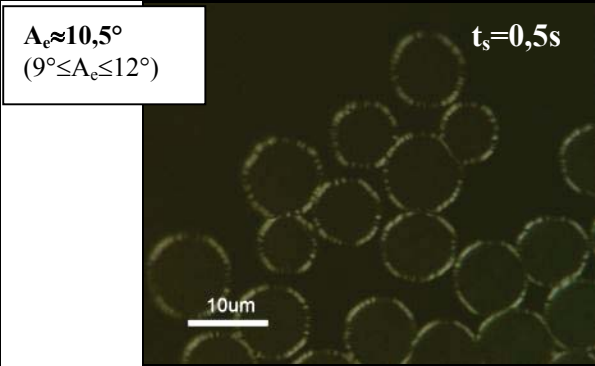
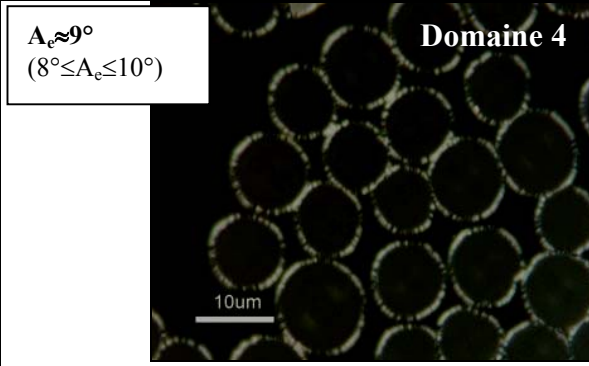
	$t_s \leq 0,15s$ (domaines 1 et 1')	$0,15s \leq t_s \leq 1,5s$ (domaines 2)	$t_s = 3s$ (domaines 3 et 4)
P=5kPa	$A_e \approx 14^\circ$ $(13^\circ \leq A_e \leq 15^\circ)$ $t_s = 0,1s$ 	$A_e \approx 11^\circ$ $(11^\circ \leq A_e \leq 12^\circ)$ $t_s = 0,35s$ 	$A_e \approx 16^\circ$ $(15^\circ \leq A_e \leq 17^\circ)$ Domaine 3 
P=2kPa			$A_e \approx 17,5^\circ$ $(17^\circ \leq A_e \leq 18^\circ)$ Domaine 3 
P=0,5kPa	$A_e \approx 18^\circ$ $(16^\circ \leq A_e \leq 19^\circ)$ $t_s = 0,065s$ 	$A_e \approx 10,5^\circ$ $(9^\circ \leq A_e \leq 12^\circ)$ $t_s = 0,5s$ 	$A_e \approx 9^\circ$ $(8^\circ \leq A_e \leq 10^\circ)$ Domaine 4 

Tableau 10 : Observations des dépôts de PyC dans préformes par MOLP (analyseur et polariseur croisés à 90°)
 Dépôts sur fibres en coeur de préformes – Fibres observées en coupe transverse

CHAPITRE V : Analyse de la composition de la phase gazeuse

V - I/ Analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces légères	p158
V - I. 1/ Méthodologie	p158
<u>V - I. 1. 1/ Couplage du réacteur de CVD au spectromètre IRTF</u>	p158
<u>V - I. 1. 2/ Conditions expérimentales étudiées et objectifs</u>	p160
<u>V - I. 1. 3/ Conditions d'acquisition des spectres</u>	p160
<u>V - I. 1. 4/ Traitement des spectres et espèces détectées</u>	p161
V - I. 2/ Analyse de la composition de la phase gazeuse en l'absence de substrat en zone chaude : influence des facteurs t_s et P	p164
<u>V - I. 2. 1/ Evolution de la concentration des espèces en fonction de t_s pour P=2kPa</u>	p164
<u>V - I. 2. 2/ Influence du facteur pression : résultats et discussion</u>	p167
<u>V - I. 2. 3/ Corrélation des résultats avec l'étude cinétique et l'analyse microtexturale</u>	p168
V - I. 3/ Effet de l'ajout d'un substrat en zone chaude : résultats et discussion	p170
V - II/ Analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces lourdes pour P=2kPa	p172
V - II. 1/ Méthodologie	p173
<u>V - II. 1. 1/ Echantillonnage : technique et conditions de prélèvement des goudrons</u>	p173
<u>V - II. 1. 2/ Techniques d'analyses : principes et application à l'étude de mélanges complexes d'espèces aromatiques polycycliques</u>	p177
V - II. 1. 2. 1/ Couplage GC/MS	p177
V - II. 1. 2. 2/ Spectrométrie de masse MALDI-TOF	p180
V - II. 1. 2. 3/ Chromatographie d'exclusion stérique, SEC	p183
V - II. 2/ Analyses des prélèvements de goudrons : résultats et discussion	p186
<u>V - II. 2. 1/ Analyses par couplage GC/MS</u>	p186
<u>V - II. 2. 2/ Analyses par spectrométrie de masse MALDI-TOF</u>	p190
<u>V - II. 2. 3/ Analyses par SEC</u>	p196
V - III/ Bilan de l'analyse de la phase gazeuse	p203

CHAPITRE V : Analyse de la composition de la phase gazeuse

La corrélation de l'étude cinétique et de l'analyse de la nature des dépôts, lors de la CVD et de la CVI du pyrocarbone, à partir du précurseur propane à 950°C, a permis de développer un modèle chimique simplifié de formation de 3 catégories principales de matériaux. Par augmentation des facteurs pression et temps de séjour, ou par diminution du rapport S/V, qui induit une augmentation du degré d'avancement de la maturation de la phase gazeuse, les transitions **LC (dont LR)→LFA (ou LL)→LHA** sont mises en évidence. Ces transitions de microtexture s'effectuent de façon progressive par passage par des microtextures intermédiaires, LG (entre LC et LFA) et LMA (entre LFA et LHA).

Des interrogations persistent notamment sur la **nature des précurseurs effectifs** de ces différents types de pyrocarbone. Quelle est la nature du groupe d'espèces B', qui intervient majoritairement dans la formation des pyrocarbones de la famille LCG et qui impose les vitesses de dépôt? Des espèces aliphatiques en C₂, telle que l'acétylène, sont proposées comme précurseurs effectifs du dépôt de type LFA. Cependant, des preuves expérimentales de l'intervention de ce type d'espèce n'ont toujours pas été apportées. Enfin, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) pourraient constituer les principaux précurseurs du dépôt de type LHA. Là encore, ceci n'a toujours pas été prouvé par l'expérience. De plus, il serait intéressant d'essayer de préciser la nature des HAP sources du dépôt LHA.

Enfin, des hypothèses ont été émises concernant le degré d'avancement de la maturation de la phase gazeuse en fonction du facteur pression totale. Une transition cinétique et microtexturale LFA→LHA a été mise en évidence à 2kPa. Ces hypothèses, qu'il convient de confirmer, permettraient d'expliquer la disparition de cette transition à faible pression (0,5kPa), ainsi que l'accentuation de cette transition à pression plus élevée (5kPa).

Un effort particulier a donc été entrepris pour répondre à ces interrogations par une analyse poussée de la composition de la phase gazeuse, en diversifiant les techniques d'analyse employées.

L'analyse de la **composition de la phase gazeuse en espèces « légères »** (essentiellement de type aliphatique) a été réalisée, in-situ, par **spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**, en transmission. Elle constituera la première partie de ce chapitre. L'influence du paramètre pression sur la composition de la phase gazeuse a été étudiée pour une température de 950°C et pour des gammes de temps de séjour comparables à celles explorées au cours de l'étude cinétique. Enfin l'influence du facteur surface du substrat / volume de la zone réactionnelle (S/V) a également été abordée au cours de cette étude.

L'analyse de la **composition de la phase gazeuse en espèces « lourdes »** (de type hydrocarbures polycycliques) a été plus particulièrement étudiée et fera l'objet de la deuxième

partie de ce chapitre. Il s'agit d'analyses ex-situ réalisées au moyen de trois techniques différentes : le couplage **chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse** (couramment appelée GC/MS), la **spectrométrie de masse MALDI-TOF** et enfin, la **chromatographie d'exclusion stérique** (couramment désignée sous le terme de SEC). La composition de la phase gazeuse a été principalement étudiée à 950°C, pour une pression de 2kPa, dans les conditions de dépôt LFA et LHA, en fonction du rapport S/V.

V - I/ Analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces légères

V - I. 1/ Méthodologie

V - I. 1. 1/ Couplage du réacteur de CVD au spectromètre IRTF

L'analyse de la composition de la phase gazeuse par spectrométrie IRTF en transmission est une étude réalisée in-situ, au moyen d'un montage développé par O. Féron, qui permet de coupler le spectromètre IRTF¹ au réacteur de CVD [Féron, 1998, 1999B]. La figure 1 présente le schéma de principe du montage.

Le faisceau infrarouge (IR), émis par un barreau de SiC chauffé, passe par un interféromètre de Michelson, intégré au spectromètre. Une fois sorti du spectromètre, le faisceau IR collimaté est envoyé, grâce à un miroir plan à 45°, dans le réacteur, qu'il traverse axialement de haut en bas. En sortie de réacteur, le faisceau IR est ensuite envoyé, puis focalisé, sur un détecteur de type MCT (HgCdTe), refroidi à l'azote liquide, au moyen d'un jeu de miroirs plan et parabolique. Des fenêtres en ZnSe, peu absorbantes en IR, assurent l'interface entre le réacteur et le milieu extérieur. Enfin, le banc principal du spectromètre, ainsi que les éléments optiques délocalisés à l'extérieur du spectromètre, sont isolés du milieu ambiant dans des compartiments étanches, en permanence purgés à l'azote (inactif en IR), ceci dans le but d'atténuer la contribution de l'eau et du dioxyde de carbone présents dans l'air, lors de l'acquisition des spectres.

Ce montage ne permet pas une analyse locale de la composition de la phase gazeuse dans la zone réactionnelle, constituée par la zone chaude, mais une **analyse de l'ensemble de la colonne de gaz traversée**. Le signal transmis comprend donc de nombreuses contributions, en plus de celles des espèces gazeuses présentes en zone chaude : celle du propane pas encore décomposé dans la zone froide, située en amont de la zone chaude, et celles des espèces produites dans la zone réactionnelle ou du propane non consommé, dans la zone aval.

¹ Spectromètre IRTF : Nicolet Magna-IR 550

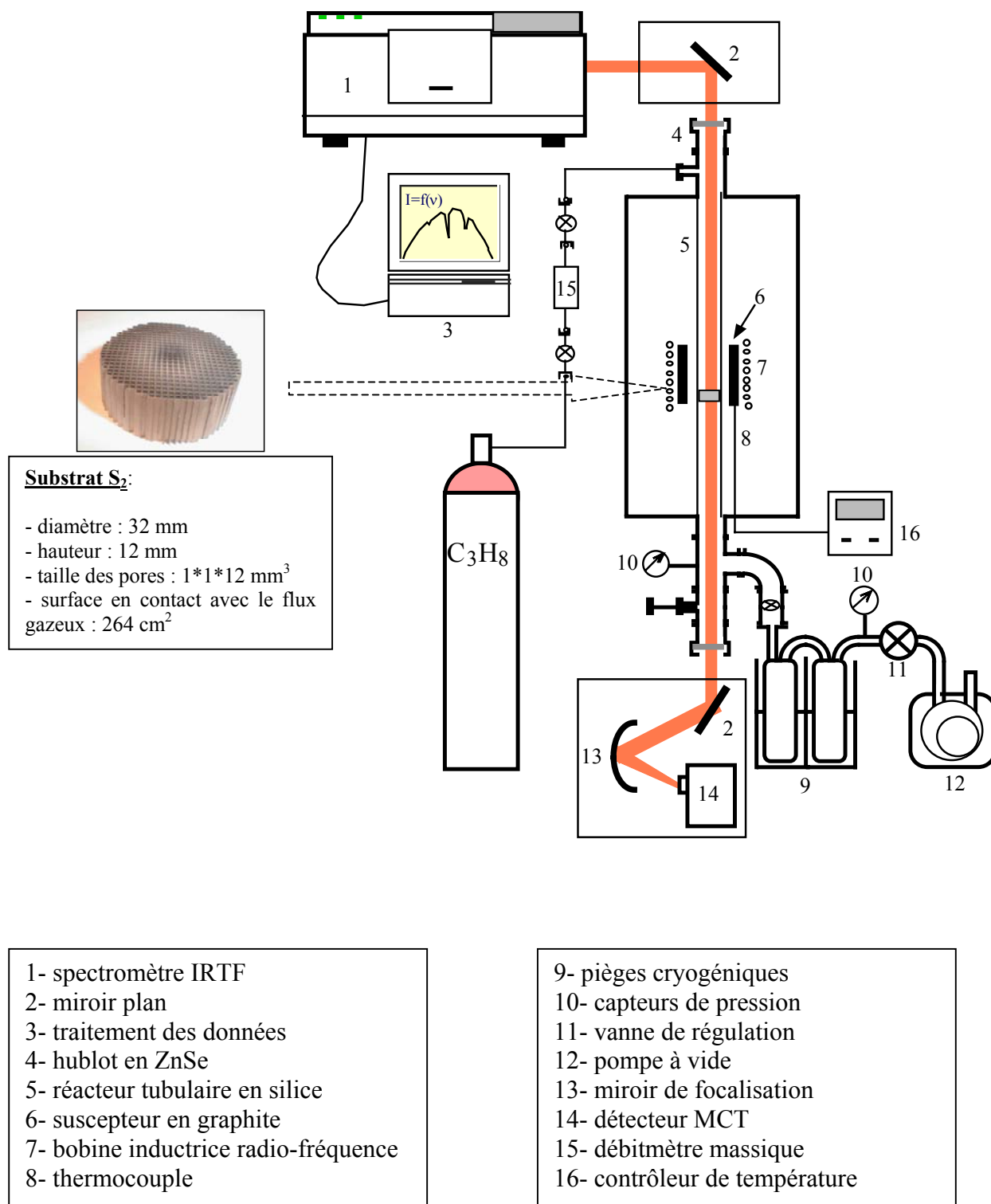


Figure 1 : Schéma de principe du couplage du réacteur de CVD au spectromètre IRTF
 Photographie et dimensions du substrat nid d'abeille, S₂, placé en zone chaude pour certaines analyses.

V - I. 1. 2/ Conditions expérimentales étudiées et objectifs

La composition de la phase gazeuse a été étudiée pour une température de **950°C**, dans une gamme de temps de séjours très étendue comprise entre **0,005 et 15s**. Trois pressions ont été considérées : **0,5, 2 et 5kPa**. La compréhension des mécanismes de formation des espèces gazeuses, au cours des réactions homogènes essentiellement radicalaires, a déjà fait l'objet d'études détaillées à 2kPa [Féron, 1998, 1999B ; Descamps, 1999, 2001 ; Lavenac, 2000]. Les processus homogènes seront donc peu abordés dans la présente étude, si ce n'est pour l'influence du facteur pression. Le but principal de cette étude est de corrélérer la composition de la phase gazeuse dans ces conditions, avec les études cinétiques et la caractérisation des pyrocarbones précédemment développées, plutôt dans le but d'approfondir la compréhension des processus hétérogènes.

La composition de la phase gazeuse a été comparée en **l'absence et en présence d'un substrat de surface élevée, S₂, en zone chaude** (rapports S/V respectifs de 1,18cm⁻¹ et 4,09cm⁻¹ – cf. II - II. 4/). Il s'agissait de tenter de préciser la nature des précurseurs effectifs des dépôts, en terme d'espèces légères, pour les différentes natures de pyrocarbone précédemment mises en évidence, en favorisant les réactions hétérogènes par rapport aux réactions homogènes. Le substrat S₂ est un substrat de type nid d'abeille en alumine, préalablement recouvert de pyrocarbone, placé en sortie de zone chaude, en position habituelle de CVD (cf. II - II. 3/). Le substrat de forme cylindrique, qui développe une surface en contact avec le flux gazeux de 264cm², occupait quasiment totalement la section du tube en silice constituant le réacteur (figure 1). Il a été introduit en zone chaude par le bas du réacteur au moyen d'un tube interne en silice sur lequel il reposait. Compte tenu de l'orientation verticale des canaux dans l'axe du réacteur, le rayonnement IR a pu être transmis au travers du substrat.

V - I. 1. 3/ Conditions d'acquisition des spectres

Les spectres d'absorption IR ont été acquis de façon similaire aux études menées par Féron et Lavenac, pour des nombres d'ondes compris entre **600 et 4000cm⁻¹** avec une résolution de **1 cm⁻¹** [Féron, 1998, 1999B ; Lavenac, 2000].

Les spectres représentent **l'absorbance, A_b, en fonction du nombre d'onde, $\bar{\nu}$** . Le calcul de l'absorbance nécessite l'acquisition de 2 interférogrammes, qui conduisent après transformation de Fourier à l'obtention de 2 courbes d'énergie transmise. Le « background » constitue la courbe d'énergie de référence ; elle représente l'intensité du signal de référence transmis en fonction du nombre d'onde, $I_0=f(\bar{\nu})$. Pour chaque condition d'analyse de la phase

gazeuse différente, cette fonction a été acquise sous flux de gaz neutre (argon), dans les conditions de température et de pression auxquelles est soumis le mélange gazeux à analyser. La courbe d'énergie « échantillon », $I=f(\bar{\nu})$, a été réalisée sous flux de gaz réactif (propane). L'absorbance est alors définie par la relation suivante : $A_b = \log_{10} (I_0/I)$. Elle ne prend en compte que l'absorption du signal IR par les espèces contenues dans le mélange gazeux à analyser.

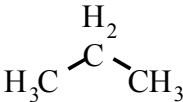
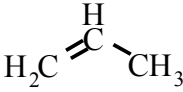
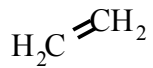
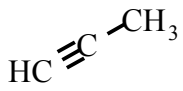
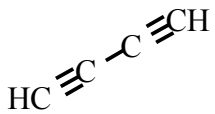
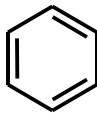
Entre chaque acquisition dans des conditions différentes, nous avons pris soin d'attendre que toutes les espèces gazeuses correspondant aux conditions d'études précédentes aient été évacuées du réacteur.

V - I. 1. 4/ Traitement des spectres et espèces détectées

Les spectres d'absorption des molécules gazeuses actives en IR présentent chacun plusieurs pics ou bandes d'absorption, qui correspondent aux modes de vibrations excités par le rayonnement IR. Ces pics sont caractéristiques d'une espèce donnée. D'après les travaux de Féron et de Lavenac [Féron, 1998, 1999B ; Lavenac, 2000], différentes espèces ont pu être identifiées à partir d'une de leur bande d'absorption caractéristique (tableau 1). Parmi les 13 ou 14 espèces mises en évidence par ces deux auteurs, seules 8 espèces, présentes en quantité suffisante en phase gazeuse (pics suffisamment intenses), ont été retenues pour la présente étude. 3 catégories de molécules sont distinguées:

- les molécules **aliphatiques saturées** : **propane** et **méthane**
- les molécules **aliphatiques insaturées** : **éthylène**, **acétylène**, **diacétylène**, **propène** et **propyne**
- une molécule **aromatique** : **benzène**

Le dihydrogène, bien qu'a priori majoritaire en phase gazeuse [Glasier et Pacey, 2001], n'est pas détecté, car cette espèce est inactive vis-à-vis du rayonnement IR. Les radicaux libres, considérés comme intermédiaires réactionnels des processus homogènes [Féron, 1998, 1999B ; Descamps, 1999, 2001 ; Lavenac, 2000], ne sont pas détectés en IR, du fait de leur faible durée de vie ou de leur faible concentration. Enfin, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont a priori présents en trop faible concentration par rapport aux espèces légères [Glasier et Pacey, 2001], pour être détectés par spectrométrie

Espèces détectées	Formule brute	Formule développée	Position de la bande d'absorption retenue pour l'étude (cm ⁻¹) et mode de vibration correspondant	Gamme spectrale retenue pour mesure des aires des pics (cm ⁻¹)
Propane	C ₃ H ₈		1471,9 (δ C-H ₂)	1462,3 – 1475,3
Méthane	CH ₄	CH ₄	1305,8 (δ C-H)	1303,4 – 1308,0
Propylène ou propène	C ₃ H ₆		912,2 (γ = C-H)	911,2 – 912,9
Ethylène	C ₂ H ₄		949,8 (γ = C-H)	944,0 – 954,6
Propyne	C ₃ H ₄		633,5 (δ ≡ C-H)	630,4 – 639,5
Acétylène	C ₂ H ₂	HC ≡ CH	729,7 (δ ≡ C-H)	727,3 – 735,0
Diacétylène	C ₄ H ₂		628,0 (δ _a ≡ C-H)	627,0 – 628,9
Benzène	C ₆ H ₆		673,8 (γ C-H)	670,9 – 675,9

Différents modes de vibrations :

- ν : vibration d'élongation de la liaison
- δ : vibration de déformation dans le plan de la molécule
- γ : vibration de déformation hors du plan de la molécule

Tableau 1 : Espèces présentes en quantité suffisante, choisies pour l'étude IRTF, et bande d'absorption principale considérée pour chacune des espèces

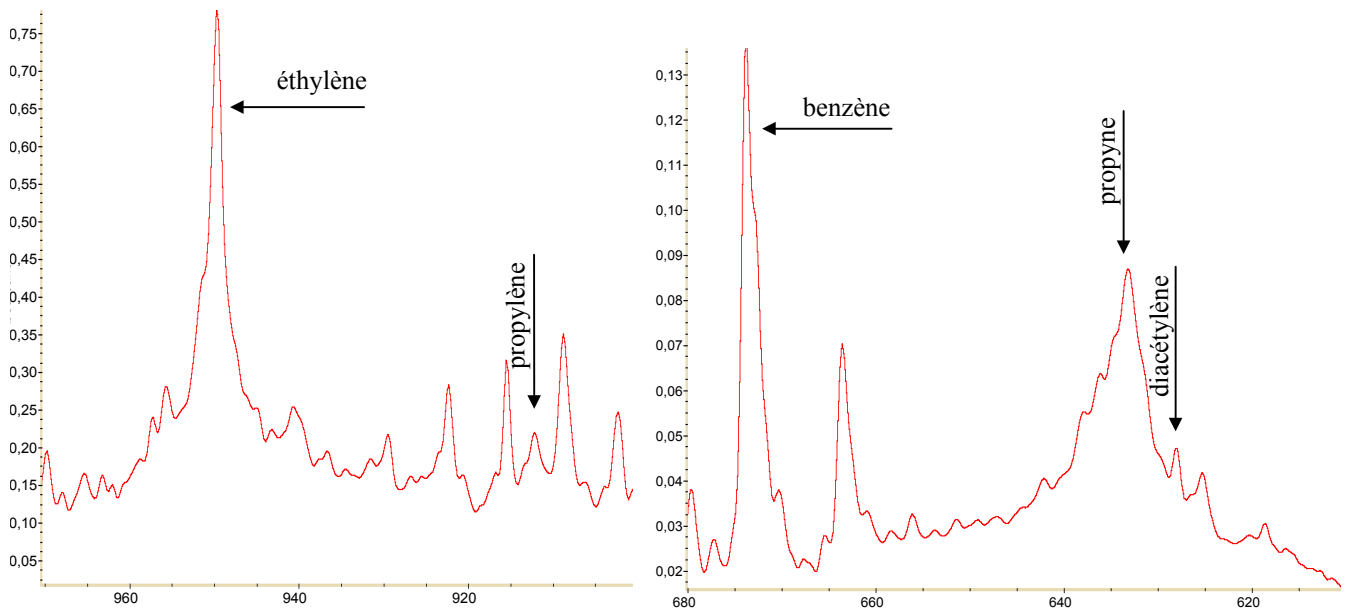
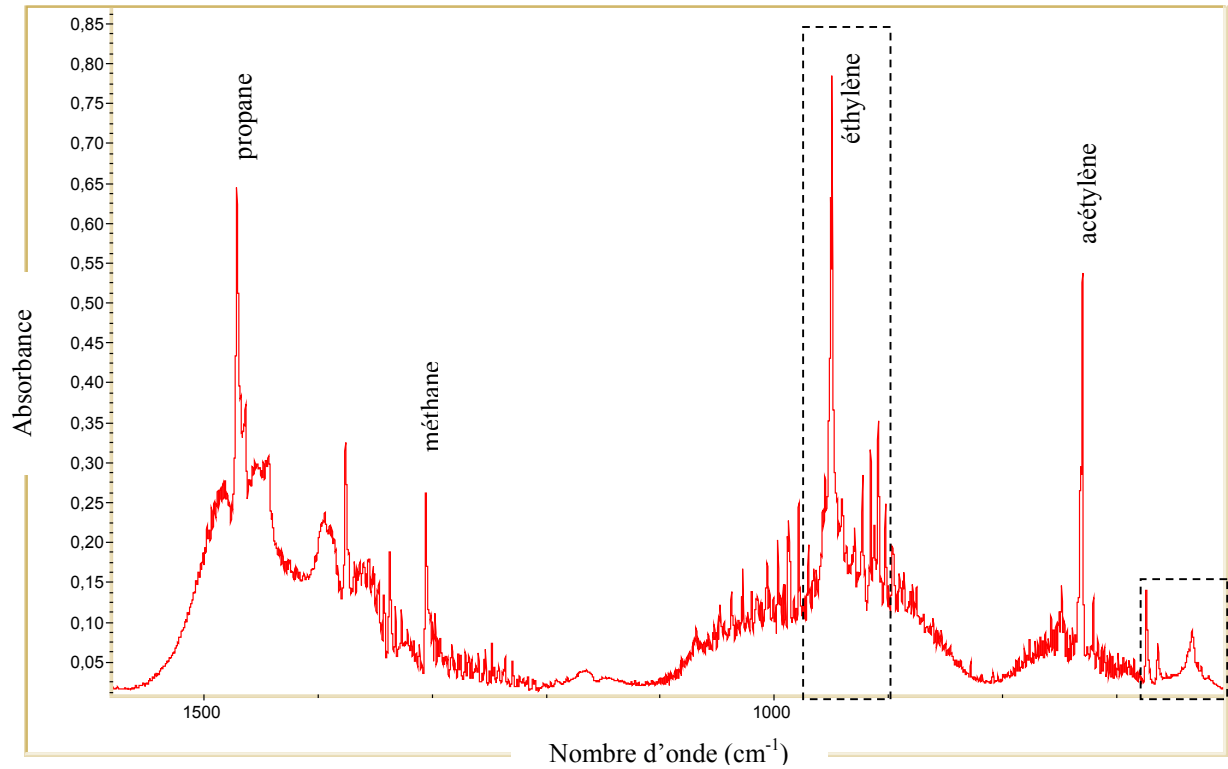


Figure 2 : Exemple de spectre IR, obtenu lors de la pyrolyse du propane, à 950°C, pour P=2kPa et $t_s=0,08s$, en l'absence de substrat en zone chaude

IRTF. Leur analyse a donc fait l'objet d'une étude ex-situ, développée dans la deuxième partie de ce chapitre.

Pour chaque espèce, l'aire du pic caractéristique considéré est proportionnelle à la concentration, c , de l'espèce dans le mélange gazeux (tant que celle-ci reste suffisamment faible), selon la loi de Beer-Lambert : $A(\bar{\nu}) = \epsilon(\bar{\nu}) \cdot L \cdot c$

L est la longueur de la colonne de gaz analysée.

$\epsilon(\bar{\nu})$ est le coefficient d'extinction molaire pour le nombre d'onde considéré.

Ce coefficient est caractéristique d'une molécule donnée. Ces coefficients n'étant pas connus à la température considérée, une **analyse quantitative n'est pas réalisable**. Les proportions respectives des différentes espèces dans le mélange ne peuvent donc pas être déterminées par cette technique d'analyse. Néanmoins, une analyse **semi-quantitative reste possible**. L'évolution de la concentration d'une espèce donnée peut être suivie en fonction des différents paramètres ajustables du réacteur, notamment les facteurs temps de séjour et pression.

V - I. 2/ Analyse de la composition de la phase gazeuse en l'absence de substrat en zone chaude : influence des facteurs t_s et P

La figure 3 présente, pour chacune des espèces considérées, l'évolution des concentrations apparentes en fonction du facteur temps de séjour, pour les 3 pressions étudiées. Elle est suivie par l'intermédiaire de l'évolution de l'aire de la bande d'absorption, considérée pour chaque espèce, en fonction des différents paramètres pris en compte.

V - I. 2. 1/ Evolution de la concentration des espèces en fonction de t_s pour $P=2\text{kPa}$: résultats et discussion

La concentration en propane décroît régulièrement, lorsque le temps de séjour du gaz augmente, pour former les différentes espèces issues de sa décomposition pyrolytique.

La concentration en méthane est relativement stable : elle augmente très légèrement en fonction de t_s . Cette espèce, formée dans les premiers instants de la décomposition du propane, semble jouer un rôle minoritaire dans les processus homogènes.

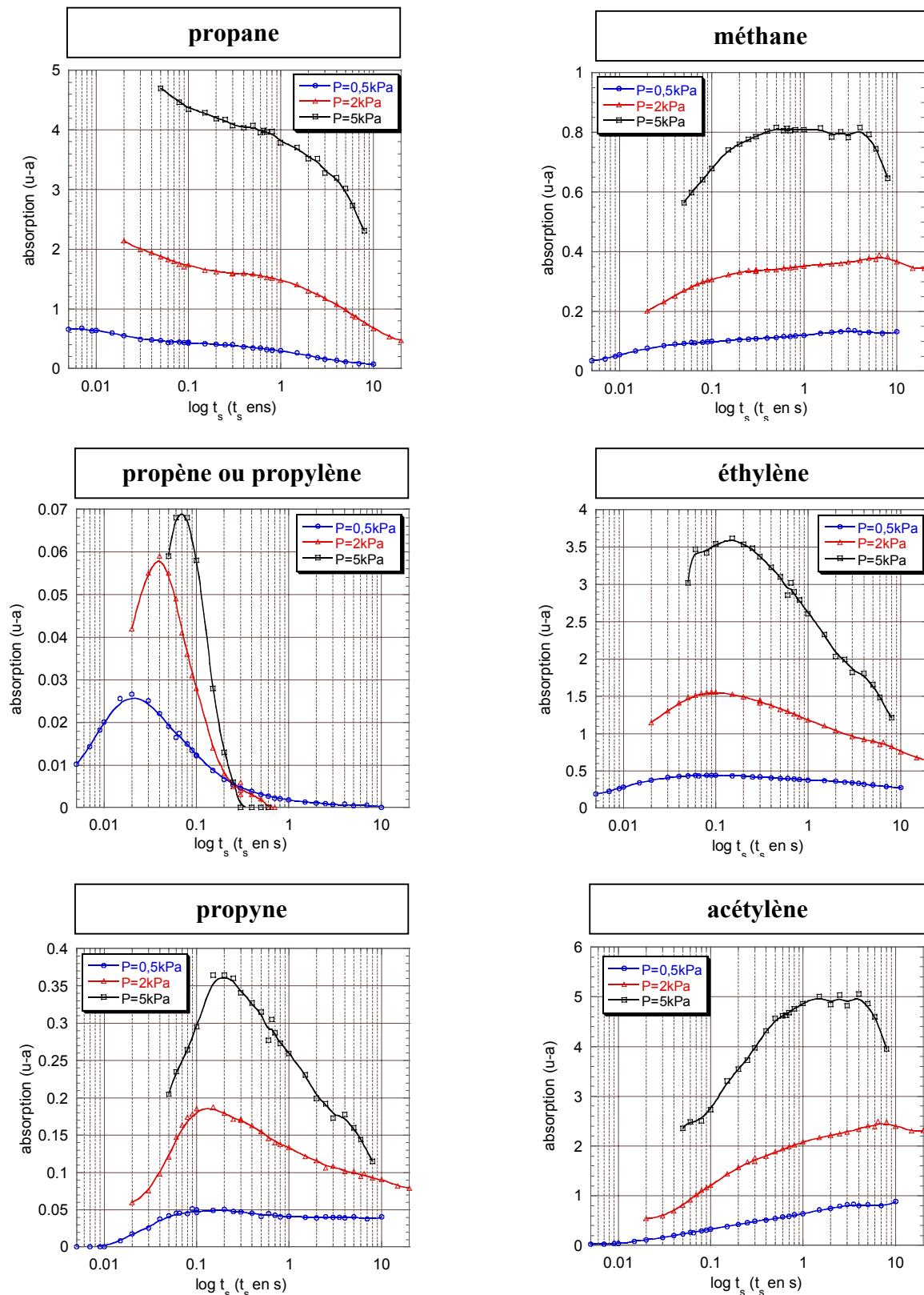


Figure 3 : Analyse de la composition de la phase gazeuse par spectrométrie IRTF, lors de la pyrolyse du propane, à 950°C, en l'absence de substrat en zone chaude
Evolution de la concentration apparente des différentes espèces en fonction du temps de séjour, t_s, pour P=0,5, 2 et 5kPa.

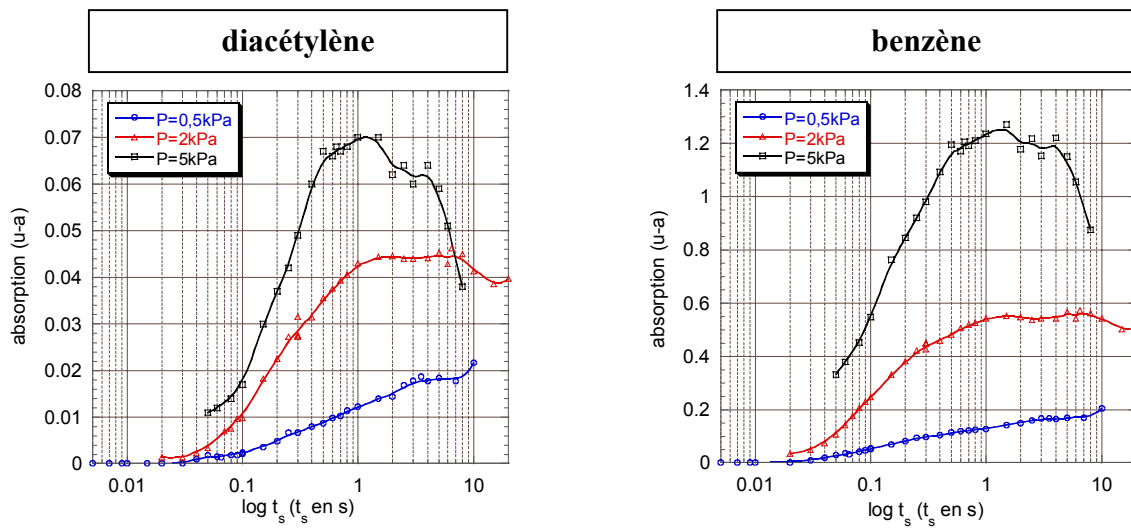


Figure 3 : Analyse de la composition de la phase gazeuse par spectrométrie IRTF, lors de la pyrolyse du propane, à 950°C, en l'absence de substrat en zone chaude
Evolution de la concentration apparente des différentes espèces en fonction du temps de séjour, t_s , pour $P=0,5, 2$ et 5kPa .

Plusieurs espèces passent par un maximum de concentration pour des temps de séjour très faibles :

- propène ou propylène : maximum de concentration pour $t_s=0,04s$
- éthylène : maximum de concentration pour $t_s=0,1s$
- propyne : maximum de concentration pour $t_s=0,15s$

Ces espèces, dites de « première génération » [Lavenac, 2000], sont des espèces intermédiaires : elles sont rapidement formées à la suite de la décomposition du propane et sont ensuite consommées pour former des espèces plus maturées (plus déshydrogénées) et plus stables.

Enfin, la concentration des autres espèces restantes détectées augmente régulièrement lorsque t_s augmente, jusqu'à atteindre un plateau pour des temps de séjour relativement élevés. Ces molécules, dites de « deuxième génération » [Lavenac, 2000], relativement stables, se forment plus tardivement dans la chaîne de réactions correspondant à la décomposition du propane. Leur formation correspond à une maturation plus avancée de la phase gazeuse. Il s'agit des espèces suivantes :

- benzène : plateau atteint pour $t_s=1s$
- diacétylène : plateau atteint pour $t_s=1s$
- acétylène : plateau atteint pour $t_s=4s$

Ce type de variation avait déjà été observé par Féron et Lavenac.

V - I. 2. 2/ Influence du facteur pression : résultats et discussion

En général, pour un temps de séjour fixé, la concentration des différentes espèces augmente avec la pression totale.

La formation des petites espèces aliphatiques insaturées intermédiaires, telles que le propène, l'éthylène et le propyne, est défavorisée par une augmentation de pression. En effet, ces espèces atteignent leur maximum de concentration d'autant plus tard que la pression totale est élevée. De plus, pour un temps de séjour donné, leur concentration augmente d'un facteur plus faible que la pression totale. Ce phénomène est particulièrement marqué pour le propène. Le propène et le propyne sont formés au cours de réactions de déshydrogénation qui conduisent à une augmentation du nombre de moles (formation de 2 molécules à partir d'une seule). Ces réactions sont donc défavorisées par une augmentation de pression.

De plus, la **consommation** de ces espèces de « première génération » pour former des molécules plus maturées, **est fortement accélérée par une augmentation de pression.** Une fois encore, ce phénomène est beaucoup accentué pour le propène. Cette espèce est

intégralement consommée et disparaît de la phase gazeuse pour des temps de séjour d'autant plus faibles que la pression totale est élevée.

La formation du benzène est, quant à elle, **nettement favorisée par une augmentation de pression**. Le palier de concentration est atteint d'autant plus rapidement que la pression est élevée ; sa vitesse de formation augmente donc avec le facteur pression. Parmi les voies proposées pour la formation du benzène (voies en « C₄ » et en « C₃ ») [Descamps, 1999 ; Lavenac, 2000], la voie en « C₃ », qui consiste notamment en un couplage de deux radicaux propargyl (C₃H₃•) [Kern et Xie, 1991], serait la voie la plus probable, vu qu'elle implique une diminution du nombre de moles (2C₃H₃•→C₆H₆) et qu'elle est donc favorisée par une augmentation de pression.

L'acétylène et le diacétylène se forment également d'autant plus rapidement que la pression est élevée (palier atteint plus rapidement).

L'ensemble de ces comportements est révélateur d'une **maturation de la phase gazeuse d'autant plus avancée, que la pression est élevée** : la formation d'espèces de masse croissante et de plus en plus déshydrogénées semble effectivement favorisée par une augmentation de la pression totale.

V - I. 2. 3/ Corrélation des résultats avec l'étude cinétique et l'analyse microtexturale

Les études cinétiques et microtexturales réalisées pour une température de 950°C avaient montré **l'effet du facteur pression sur la transition de microtexture LFA (ou LL)→LHA**, induite à 2kPa en CVD, par augmentation du temps de séjour et qui s'accompagne d'une nette augmentation des vitesses de dépôt.

Lorsque la pression chute de 2 à 0,5kPa, la transition LFA→LHA devient impossible. La microtexture des dépôts reste de type LFA sur la quasi-totalité de la gamme de temps de séjours (sauf pour les temps de séjour les plus faibles). Les HAP sont évoqués en tant que précurseurs effectifs nécessaires à la formation du pyrocarbone LHA. L'hypothèse précédemment émise pour expliquer l'absence de transition était la suivante : **à 0,5kPa, la maturation de la phase gazeuse ne serait pas suffisamment avancée** ; les HAP sources du dépôt LHA ne seraient donc pas formés en quantité suffisante, si l'on admet l'existence d'une pression seuil minimale en ce type d'espèce, nécessaire à la formation du pyrocarbone LHA. Les résultats apportés par l'analyse de la phase gazeuse vont effectivement dans ce sens. Le benzène constitue la première espèce aromatique formée au cours du chemin réactionnel conduisant aux HAP. L'acétylène est quant à lui une espèce couramment évoquée pour expliquer la formation des HAP en phase gazeuse, par un mécanisme de type HACA (H-Abstraction – C₂H₂-Addition) [Frenklach, 1987, 1996]. Or la formation de ces 2 espèces est

nettement ralentie à 0,5kPa par rapport à 2kPa : dans la gamme de temps de séjour étudiée, la concentration en benzène et en acétylène n'atteint pas le palier observé à plus forte pression. On notera également l'existence d'un temps d'incubation pour la formation du benzène (0,02s) à 0,5kPa, contrairement aux pressions plus élevées.

Par contre, lorsque la **pression augmente de 2 à 5kPa, la maturation de la phase gazeuse se trouve nettement favorisée**. Les paliers de concentration du benzène et de l'acétylène sont atteints pour des temps de séjour plus faibles, à 5kPa par rapport à 2kPa ; puis, à 5kPa, pour des temps de séjour plus élevés, les concentrations de ces espèces décroissent, mettant ainsi en évidence leur consommation pour former les HAP. Il est donc possible qu'à 5kPa, les HAP sources du dépôt LHA, soient formés plus rapidement, et pour un temps de séjour donné, en quantité plus importante. Ceci expliquerait donc l'augmentation nettement plus marquée des vitesses de dépôt, qui accompagne la transition de microtexture LFA→LHA, à 5kPa par rapport à 2kPa, ainsi que le décalage de cette transition cinétique et microtexturale vers des temps de séjour plus faibles par augmentation du facteur pression.

Enfin, la présente étude apporte un éclairage intéressant en ce qui concerne la **nature du groupe d'espèces B'**, qui intervient dans la formation des pyrocarbones de la famille des LCG, en proportion plus ou moins importante, et dont les pressions partielles contrôlent les cinétiques de dépôt. D'après les cinétiques de dépôt (domaine 1 et 1') correspondant à cette catégorie de microtexture, les espèces B' passeraient par un maximum de concentration à très faible temps de séjour (0,05s pour P=0,5kPa et 0,1s pour P=5kPa) et seraient donc formées lors des toutes premières étapes de décomposition du propane. Au vu de la très faible augmentation des vitesses de dépôt, lorsque la pression augmente, l'existence des espèces B' serait nettement défavorisée par une élévation de pression.

Parmi les espèces de « première génération », le **propène ou le propylène, C₃H₆**, constitue l'espèce aliphatique qui répond le mieux aux critères précédemment évoqués. Cependant, elle passe par des maxima de concentration, pour des temps de séjours légèrement trop faibles (0,02s pour P=0,5kPa et 0,07s pour P=5kPa) par rapport aux temps de séjour correspondant aux maxima relatifs des vitesses de dépôt. L'éthylène, C₂H₄, et le propyne, C₃H₄, passent quant à eux par des maxima de concentration pour des temps de séjour trop élevés. Une **espèce radicalaire en C₃ directement issue du propène** peut être envisagée : le radical C₃H₅•, qui constitue un intermédiaire réactionnel entre le propène et le propyne, dans la chaîne de réactions de déshydrogénation du propane [Lavenac, 2000], constitue un candidat potentiel pour les espèces B'. Par contre, le radical propargyl, C₃H₃•, issu du propyne, serait a priori formé trop tardivement en phase gazeuse pour constituer un candidat adapté.

La **proposition d'espèces en C₃ pour les espèces B'** ne va pas à l'encontre des études menées sur la nanostructure des pyrocarbones de type LCG. Les espèces B' sont effectivement supposées engendrer une croissance cohérente du pyrocarbone, notamment une

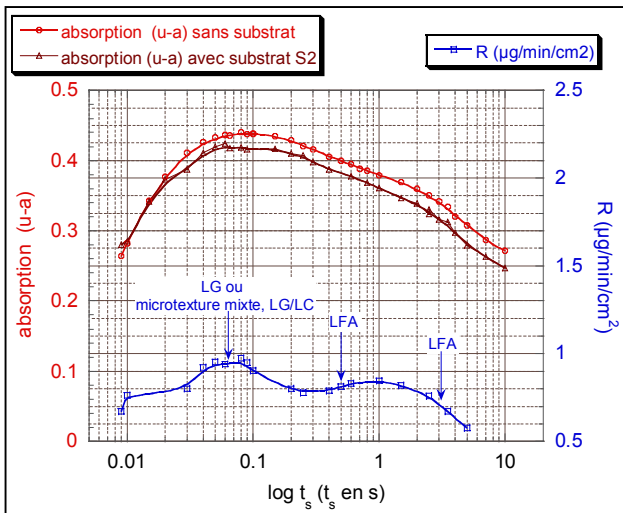
croissance latérale ordonnée (plane) des couches de graphène, contrairement aux espèces en C_2 , sources du dépôt LFA, qui induiraient des courbures marquées des couches de graphène, par additions sur des sites zig-zag en bordure de couche et formations de pentagones. Si l'on s'inspire de la formation du benzène par la voie en « C_3 » en phase homogène (recombinaison de 2 radicaux propargyl, par exemple), il semble donc possible de faire **croître une couche de graphène de façon cohérente** en phase hétérogène, par **formation d'un cycle aromatique**, au cours d'une réaction chimique entre une **molécule en C_3** , issue de la phase gazeuse, et un **site zig-zag** situé en bordure de couche.

V - I. 3/ Effet de l'ajout d'un substrat en zone chaude : résultats et discussion

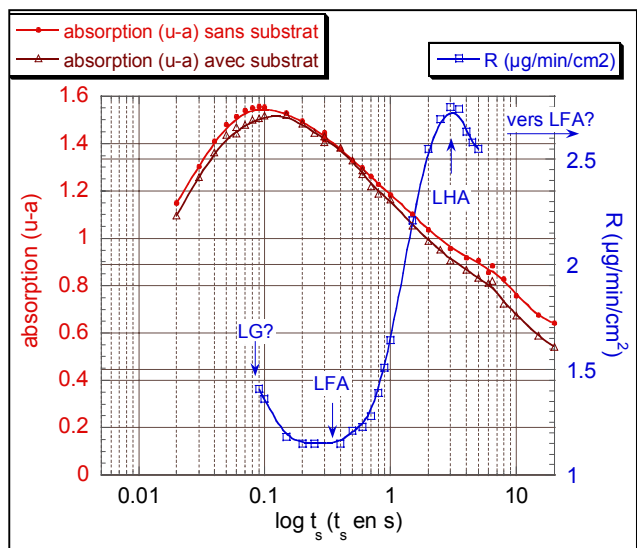
La figure 4 et les annexes V-1 à V-4 présentent l'évolution de la concentration des différentes espèces en fonction du temps de séjour, aux 3 pressions étudiées, en présence et en l'absence de substrat en zone chaude. Ces résultats sont corrélés aux courbes de cinétique donnant l'évolution de la vitesse de dépôt, R , en fonction du temps de séjour, pour la CVD du pyrocarbone à partir du précurseur propane, dans les mêmes conditions de température et de pression. Ces résultats sont également associés à la microtexture des dépôts de PyC obtenus en CVD dans ces conditions. Ces graphes n'ont été réalisés que pour 5 espèces majoritairement présentes en phase gazeuse : le **propane**, le **méthane**, l'**éthylène**, l'**acétylène** et le **benzène**. En effet, le fait d'introduire un substrat en zone chaude abaisse de façon très significative l'intensité du signal IR transmis : il n'est pas possible de réaliser un alignement parfait de l'axe des canaux du substrat avec l'axe vertical du réacteur. De plus, le substrat chaud émet un rayonnement IR non négligeable par rapport à la faible quantité de signal transmis. Les spectres d'absorption réalisés en présence d'un substrat sont donc relativement perturbés et présentent un bruit de fond important, qui ne permet pas de mesurer correctement l'aire des pics de faible intensité.

En général, l'étude des graphiques ne conduit pas à des tendances reproductibles, en ce qui concerne la consommation d'espèces précises pour former un dépôt de pyrocarbone de nature donnée. Les quantités d'espèces mises en jeu dans les mécanismes hétérogènes de formation des dépôts de pyrocarbone sont certainement trop faibles, par rapport à la concentration élevée des espèces légères en phase homogène, pour être mises en évidence en IR. L'ajout du substrat S_2 en zone chaude augmente le rapport S/V d'un facteur 4, par rapport aux conditions de dépôt en l'absence de substrat, où le pyrocarbone se dépose exclusivement sur les parois du réacteur en zone chaude. Il aurait peut-être été judicieux d'augmenter ce rapport de façon plus conséquente, par exemple par l'ajout d'une préforme fibreuse en zone

**Ethylène
P=0,5kPa**



**Ethylène
P=2kPa**



**Ethylène
P=5kPa**

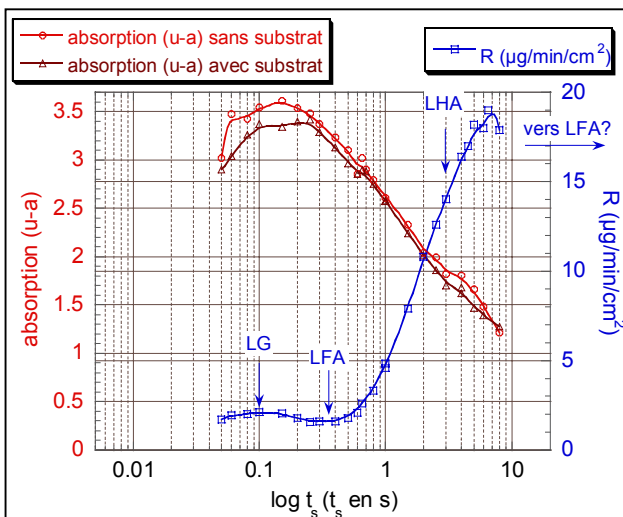


Figure 4 : Analyse de la composition de la phase gazeuse en l'absence et en présence du substrat S₂ en zone chaude, par spectrométrie IRTF, pour la CVD du PyC à partir du précurseur propane. Evolution des concentrations apparentes en éthylène en fonction du temps de séjour, t_s, pour P=0,5, 2 et 5kPa.

Corrélation avec les vitesses de dépôt R et la microtexture des dépôts associés

chaude, pour mettre en évidence une consommation marquée d'espèces légères, sources du dépôt. Cependant, le dépôt au sein d'une préforme n'est pas forcément homogène en terme de microtexture (cf. IV - I. 3/). Il n'aurait alors pas été possible d'attribuer une consommation d'espèces de nature donnée à la formation d'un dépôt de microtexture fixée.

On notera néanmoins le **comportement singulier de l'éthylène**, présenté en figure 4. A 0,5kPa, l'ajout d'un substrat en zone chaude entraîne une légère consommation d'éthylène sur la quasi-totalité de la gamme de temps de séjour étudiée. Or à cette pression, par augmentation du facteur temps de séjour, le pyrocarbone formé par CVD présente, dans un premier temps, une microtexture de type LG (ou éventuellement mixte de type LG/LC), puis une microtexture de type LFA sur le reste de la gamme de temps de séjour. A plus fortes pressions (2 et 5 kPa), sous l'effet du substrat, l'éthylène est légèrement consommé pour les temps de séjour les plus faibles et éventuellement pour les plus élevés. Pour les valeurs de t_s intermédiaires, la présence d'un substrat en zone chaude n'influe pas sur la concentration d'éthylène (pas de consommation). En terme de microtexture, dans le sens des temps de séjour croissants, le pyrocarbone est du type LG ou LFA (pour les temps de séjour les plus faibles), puis du type LHA (pour les temps de séjour intermédiaires) et enfin éventuellement à nouveau du type LFA ou LL (pour les temps de séjour très élevés), d'après Féron [Féron, 1998, 1999A]. Même si les différences observées sur la consommation d'éthylène ne coïncident pas rigoureusement avec les transitions microtexturales, en terme de temps de séjour, l'éthylène, C_2H_4 , (où une espèce qui y conduit directement) semble **appartenir au groupe d'espèces B**, sources majoritaires du dépôt de type LFA, présumées être des espèces en C_2 . On notera que ces espèces semblent effectivement participer également à la formation du PyC LG, comme précédemment supposé au chapitre IV.

Par contre, l'observation des résultats obtenus pour l'acétylène (annexe V-3) n'a pas permis d'apporter la preuve de son appartenance au groupe d'espèce B. Cependant, cette éventualité n'est pas à exclure. La concentration de cette espèce en phase homogène est peut-être trop élevée, pour qu'une consommation réduite, par des réactions hétérogènes, soit mise en évidence en spectrométrie IRTF.

V - II/ Analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces lourdes

L'analyse in-situ de la phase gazeuse par spectrométrie IRTF en transmission se limite essentiellement à la détection d'espèces aliphatiques. Les espèces plus lourdes de type aromatique, à l'exception du benzène, ne sont pas présentes en quantité suffisante en phase gazeuse pour être observées au moyen de cette méthode d'analyse. Les **hydrocarbures polycycliques et notamment les HAP** (hydrocarbures aromatiques polycycliques) ont été analysés ex-situ au moyen de différentes techniques :

- une technique classiquement employée pour l'analyse des mélanges de HAP, utilisée notamment par Féron et Lavenac [**Féron, 1998, 1999B ; Lavenac, 2000, 2001B**] : le couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (GC/MS)
- des techniques plus novatrices, en terme d'analyses de molécules polyaromatiques de taille importante : la spectrométrie de masse MALDI-TOF et la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Ces analyses ont été réalisées au sein du CESAMO (Centre d'Etude Structurale et d'Analyses des Molécules Organiques, Bordeaux) en collaboration avec C. Absalon et M. A. Dourges du LCTS.

V - II. 1/ Méthodologie

V - II. 1. 1/ Echantillonnage : technique et conditions de prélèvement des goudrons

Pour les analyses ex-situ envisagées, il s'agissait de prélever les espèces lourdes dans le réacteur pour les analyser. Une technique similaire à celle utilisée par Lavenac a été mise en œuvre [**Lavenac, 2000, 2001B**].

Une partie des espèces de masse élevées formées, en zone chaude, est récupérée en aval, en zone froide, à des **isothermes fixées**, sous forme de résidus ou de goudrons. Ce prélèvement s'effectue par **condensation des espèces sur des plaquettes de silice** (20*20*2 mm³), suspendues dans le bas du réacteur, à des cotes définies au moyen d'une étude thermique préalable, dans les conditions d'analyses envisagées.

La composition des résidus prélevés en zone froide est considérée comme représentative des espèces lourdes formées en zone chaude, dans la mesure où, une fois produites, ces espèces ne peuvent que se condenser, sans réaction chimique, lors de leur refroidissement. Par contre, les espèces présentes dans les goudrons prélevés à une isotherme fixée ne sont pas représentatives de l'ensemble des molécules lourdes formées en phase gazeuse, car elles se condensent plus ou moins haut dans la zone froide, selon leur masse. Contrairement à Lavenac, les prélèvements ne se sont donc pas limités à **100°C**. La température de **300°C** a aussi été testée, dans le but de récupérer éventuellement des espèces plus lourdes que celles prélevées à 100°C. Le fait d'utiliser ces 2 températures de prélèvement devait donc permettre de visualiser une gamme de masse plus étendue.

Le tableau 2 rassemble les conditions de prélèvement de l'ensemble des goudrons récupérés pour la présente étude.

Pression et température	Ajout d'un substrat en zone chaude	Rendement N (C dans PyC déposé sur parois) / N (C envoyé en zone chaude) (en %)	Nom de l'échantillon	Température de prélèvement (°C)	Durée du prélèvement	Quantité de goudrons récupérés (mg)	Vitesse moyenne de condensation des goudrons ($\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	
$T_{\text{zone chaude}} = 950^{\circ}\text{C}$ et $P = 2\text{kPa}$	non $S_{\text{parois}} = 107\text{cm}^2$ $S/V = 1,18\text{cm}^{-1}$	0,17	2-LFA ₁	100±20	4h	15,5	64	
			2-LFA ₃	300±30	4h	≈0,4	2	
	t_s=0,5s (condition de dépôt LFA)	non $S_{\text{parois}} = 107\text{cm}^2$ $S/V = 1,18\text{cm}^{-1}$	0,17	2bis-LFA ₁	100	4h	11	46
				2bis-LFA ₃	300	4h	≈0,5	2
		oui $S_1 = 36\text{cm}^2$ $S/V = 1,57\text{cm}^{-1}$		2-LFA ₁ (S ₁)	100	4h	13,5	56
				2-LFA ₁ (S ₂)	100	4h	13,7	57
	t_s=3s (condition de dépôt LHA)	non $S_{\text{parois}} = 107\text{cm}^2$ $S/V = 1,18\text{cm}^{-1}$	2,3	2-LHA ₁	100±20	5h40	15	44
				2-LHA ₃	300±30	5h40	3	9
		oui $S_1 = 36\text{cm}^2$ $S/V = 1,57\text{cm}^{-1}$		2-LHA ₁ (S ₁)	100	5h40	3,5	10
				2-LHA ₃ (S ₁)	300	5h40	2,5	7
oui $S_2 = 264\text{cm}^2$ $S/V = 4,09\text{cm}^{-1}$		2-LHA ₁ (S ₂)	100	5h40	4	12		

Tableau 2 : Conditions de prélèvements des goudrons pour analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces lourdes.



Figure 5 : Photographies et dimensions (en mm) des substrats nid d'abeille, S₁ et S₂, introduits en zone chaude pour augmenter le rapport S/V et favoriser les réactions hétérogènes.

Les différents prélèvements ont été effectués pour une température de **950°C en zone chaude**, une pression de **2kPa**, dans des **conditions de dépôt LFA** ($t_s=0,5s$) et **LHA** ($t_s=3s$), en faisant varier le **rapport S/V**, par l'ajout de substrat de type nid d'abeille en zone chaude, de surface variable. Les substrats en alumine utilisés, S_1 et S_2 , présentés en figure 5, ont été recouverts d'un dépôt de PyC préalablement à cette étude. Le choix de ces conditions répondait aux buts suivants :

- comparer la composition de la phase gazeuse en espèces lourdes dans les conditions de dépôt LFA et LHA (en l'absence de substrat ajouté en zone chaude), témoignant notamment d'une maturation plus ou moins avancée de la phase gazeuse au cours des réactions homogènes

- comparer la composition de la phase gazeuse avec et « sans » substrat (dépôt exclusivement sur les parois), dans les conditions de dépôt LFA et LHA, pour mettre en évidence l'éventuelle intervention d'espèces lourdes, notamment dans les réactions hétérogènes de formation des PyC LHA, comme supposé jusqu'alors.

Des prélèvements ont également été réalisés dans des conditions identiques pour tester la reproductibilité de la technique de prélèvement, d'une part, et des techniques analytiques envisagées, d'autre part.

Les quantités de goudrons récupérées par unité de temps dans les différentes conditions apportent déjà des informations intéressantes sur les points suivants.

- **Reproductibilité de la technique de prélèvement**

La comparaison des vitesses de prélèvement pour les échantillons 2-LFA₁ et 2bis-LFA₁ prélevés dans des conditions identiques à 100°C, montre une **relativement bonne reproductibilité de la technique de prélèvement, en terme de masse d'espèces récupérées**, et précise l'incertitude sur ces valeurs. Les quantités de goudrons récupérées à 300°C, dans les mêmes conditions (2-LFA₃ et 2bis-LFA₃), confirment cette tendance.

- **Effet de l'ajout d'un substrat en zone chaude dans les conditions de dépôt LFA et LHA.**

Dans les conditions de dépôt LFA, l'ajout d'un substrat nid d'abeille en zone chaude, quelle que soit la surface qu'il développe en contact avec le flux gazeux, ne met pas en évidence de diminution notable de masse de goudrons récupérée : les échantillons 2-LFA₁, 2bis-LFA₁, 2-LFA (S_1) et 2-LFA (S_2) présentent effectivement des masses voisines.

Par contre, dans **les conditions de dépôt LHA**, le simple ajout en zone chaude d'un substrat même de surface relativement réduite (S_1 : augmentation du rapport S/V d'un

facteur d'environ 1,3) suffit à faire très nettement diminuer la masse totale de goudrons, récupérée en particulier à 100°C (pour les échantillons, 2-LHA₁ et 2-LHA₃, quantité totale de goudrons récupérée : 53 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$; pour les échantillons 2-LHA₁ (S₁) et 2-LHA₃ (S₁) : 17 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$). Cette constatation constitue une **preuve de l'intervention d'espèces lourdes pour former le dépôt de type LHA**, ce qui avait été supposé jusqu'à maintenant, **tandis que le dépôt de type LFA se formerait plutôt à partir de petites espèces aliphatiques**.

Il est d'ailleurs intéressant de comparer la vitesse moyenne de disparition des goudrons pour former le dépôt de PyC LHA sur le substrat S₁ (53-17=36 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$), à la vitesse moyenne de formation du dépôt sur ce même substrat, qui développe une surface de 36cm² (environ 97 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$, d'après les études cinétiques développées au chapitre III). Sachant, de plus, que l'ensemble des espèces sources du dépôt LHA n'a pas été récupéré sur les plaquettes aux isothermes 100 et 300°C, cette comparaison met clairement en évidence la **forte contribution des espèces lourdes au dépôt de type LHA**.

Par contre, il est particulièrement étonnant de constater qu'une augmentation de la surface développée par le substrat ajouté en zone chaude (de 36cm² à 264cm²) n'induit pas d'augmentation de la quantité de goudrons consommée. En effet, les goudrons récupérés pour les échantillons 2-LHA₁ (S₁) et 2-LHA₁ (S₂) présentent des masses très voisines. Ces résultats seront discutés aux vus des analyses effectuées sur les goudrons.

- **Absence de substrat ajouté en zone chaude : influence du facteur temps de séjour**

Si l'on s'intéresse exclusivement aux réactions homogènes, a priori, la maturation de la phase gazeuse est d'autant plus avancée que le temps de séjour est élevé : des espèces d'autant plus lourdes et en quantité d'autant plus importante seraient formées, lorsque le temps de séjour augmente.

Si l'on considère que des espèces dans une gamme de masse plus élevée sont récupérées à l'isotherme 300°C par rapport à l'isotherme 100°C, la comparaison des quantités de goudrons prélevées pour les échantillons 2-LFA₃ et 2-LHA₃ (respectivement 2 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ et 9 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$) viendrait confirmer la précédente hypothèse.

Par contre, la comparaison de la quantité totale de goudron récupérée à 100 et 300°C, dans les conditions de dépôt LFA et LHA, semble incohérente, au premier abord, avec une maturation d'autant plus poussée que le temps de séjour est élevé. En effet, une masse totale de goudron moins importante est récupérée dans les conditions de dépôt LHA par rapport aux conditions de dépôt LFA (respectivement 53 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ et 66 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$).

L'estimation du rendement de transformation du carbone, apporté sous forme de propane, en dépôt de pyrocarbone sur les parois du réacteur, a permis d'expliquer cette apparente incohérence. L'annexe V-5 présente le détail du calcul de ce rendement et précise

en particulier les approximations effectuées. **Dans les conditions de dépôt LFA**, le rendement de transformation est très limité (0,17%). De plus, les espèces lourdes ne participent pas a priori à la formation de ce type de dépôt. Les goudrons prélevés dans ces conditions sont donc **exclusivement représentatifs des espèces lourdes formées en zone chaude, au cours des réactions homogènes**. Par contre, **dans les conditions de dépôt LHA**, le rendement de transformation du carbone est nettement plus élevé (2,3%, soit 13,5 fois plus élevé que dans les conditions de dépôt LFA). De plus, une partie des espèces lourdes formées au cours des réactions homogènes contribue très majoritairement à la formation du dépôt LHA. Les goudrons condensés sur les plaquettes dans ces conditions représentent donc les espèces lourdes formées au cours des réactions homogènes, mais auxquelles ont été soustraites les espèces lourdes consommées pour former le dépôt de pyrocarbone sur les parois du réacteur. Les espèces lourdes, de type HAP, étant très nettement minoritaires en phase gazeuse [**Glasier et Pacey, 2001**], le dépôt de PyC LHA sur la seule surface développée par les parois du réacteur ($S=107\text{cm}^2$) suffit à appauvrir de façon notable la phase gazeuse en espèces sources du dépôt. **Les goudrons récupérés dans ces conditions ne sont donc pas exclusivement représentatifs des réactions en phase homogène, mais témoignent d'une contribution non négligeable des réactions hétérogènes.**

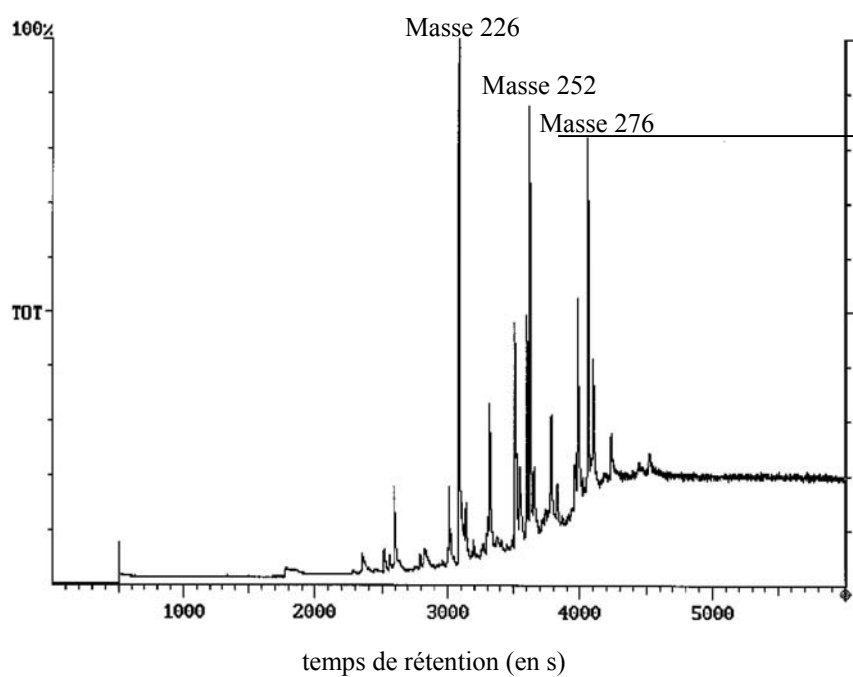
Le **solvant** retenu pour la dissolution des goudrons est le **THF** (tétrahydrofurane). On notera qu'il n'a pas été pris soin de déterminer la **concentration des différentes solutions** obtenues, qui ne sont a priori **pas comparables**. On notera également que la dissolution des goudrons prélevés à 300°C était relativement limitée, par rapport à la dissolution totale des goudrons prélevés à 100°C. La dissolution dans le solvant constitue donc une limite supplémentaire à la détermination de l'étendue en masse de l'ensemble des espèces lourdes formées en zone chaude.

Enfin, les solutions obtenues ont ensuite été étudiées au moyen des différentes techniques analytiques envisagées.

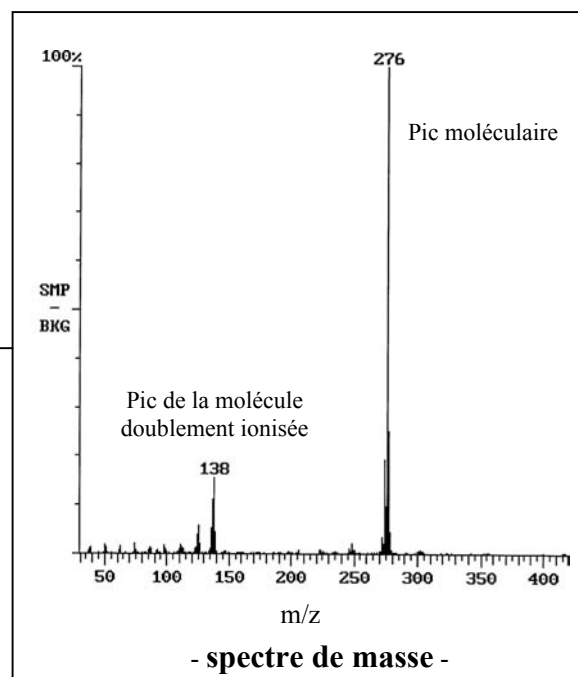
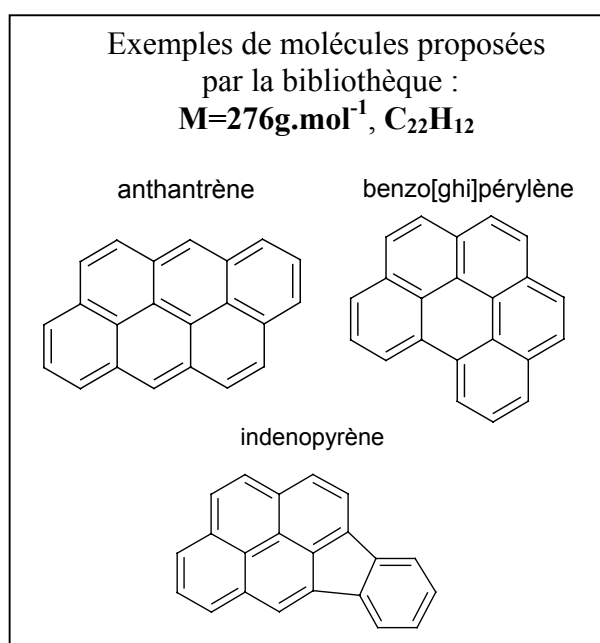
V - II. 1. 2/ Techniques d'analyse : principes et application à l'étude de mélanges complexes d'espèces aromatiques polycycliques

V - II. 1. 2. 1/ Couplage GC/MS

Le couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (GC/MS : « Gas Chromatography / Mass spectrometry ») constitue une technique adaptée à l'étude de mélanges : en effet, les espèces sont préalablement séparées par la colonne du chromatographe, puis chacune d'elles est identifiée indépendamment au moyen de son spectre de masse.



- chromatogramme -



- spectre de masse -

Figure 6 : Exemple de chromatogramme obtenu pour l'analyse des goudrons par couplage GC/MS et spectre de masse associé à l'un des pics du chromatogramme.

Proposition de molécules de type HAP d'après le spectre de masse obtenu.

L'utilisation de cette méthode d'analyse est bien **appropriée aux mélanges d'hydrocarbures polyaromatiques**. Le couplage GC/MS constitue d'ailleurs une technique couramment employée pour ce type d'analyse [Biggs et Fetzer, 1996], notamment pour l'analyse de mélanges complexes de HAP, provenant de la décomposition pyrolytique d'hydrocarbures [Lavenac, 2000, 2001B ; Féron, 1998 ; 1999B ; Glasier et al., 2001 ; Lafleur et al., 1996].

Les hydrocarbures aromatiques sont des espèces relativement stables ; elles sont donc peu fragmentées par le spectromètre de masse. Les spectres obtenus sont assez simples : le pic moléculaire est le plus intense ; il permet de connaître la masse de l'espèce analysée (figure 6). La qualité de la colonne du chromatographe permet de séparer différents isomères pour une masse donnée, qui correspondent chacun à un pic du chromatogramme. Néanmoins, la similitude de leur spectre de masse ne permet pas de les différencier. La comparaison des spectres de masse obtenus avec ceux contenus dans une bibliothèque permet de proposer un groupe d'espèces vraisemblables pour un pic donné du chromatogramme. Finalement, **pour chaque pic du chromatogramme, on est capable d'associer une masse et une formule brute** et plusieurs pics sont associés à la même masse.

De plus, une **analyse semi-quantitative du mélange** est réalisable : l'aire relative des différents pics du chromatogramme permet de déterminer la proportion relative des différentes espèces dans le mélange.

Dans le cadre de la présente étude, la solution à analyser est injectée dans le chromatographe, vaporisée à une température de 250°C. Les différentes espèces vaporisées sont séparées par une colonne de type DB5MF (95% diméthylpolysiloxane / 5% diphénylpolysiloxane). Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium à 69kPa. Un exemple de chromatogramme obtenu est présenté en figure 6 : il présente les différents pics, correspondant à chaque groupe d'espèces séparées, en fonction de leur temps de rétention dans la colonne. Au fur et à mesure de leur séparation, les produits passent dans un spectromètre de masse² pour être identifiés. Une acquisition de spectre est effectuée environ toutes les secondes, permettant d'associer deux ou trois spectres de masse à un pic chromatographique fixé. La comparaison de chaque spectre à la banque de données NIST-60000 permet de proposer un groupe d'espèces correspondant à une masse fixée.

La comparaison de la composition semi-quantitative de deux mélanges de goudrons prélevés dans des conditions identiques montre la **bonne reproductibilité de la méthode de prélèvement**, d'une part, et de la **technique d'analyse**, d'autre part (annexe V-6).

² Spectromètre Varian-Saturn, à trappe ionique

Pour les goudrons prélevés dans différentes conditions, les plus fortes masses détectées sont d'environ 300g.mol⁻¹. Cette limitation haute en masse est certainement due à une limitation de la technique : la température de vaporisation de 250°C sous vide empêche l'observation de molécules plus lourdes.

D'autres techniques analytiques, qui ne présentent pas de limitation en masse, ont donc été testées pour visualiser l'ensemble des espèces lourdes présentes dans le mélange prélevé, quelle que soit leur masse.

V - II. 1. 2. 2/ Spectrométrie de masse MALDI-TOF

- **Principe de la technique**

La spectrométrie de masse MALDI-TOF (« Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time of Flight ») est une méthode d'analyse basée sur la désorption et l'ionisation, par laser, des molécules à étudier, qui sont ensuite séparées selon leur masse au moyen d'un analyseur à temps de vol. Le couplage de la source d'ionisation et de l'analyseur permet de **déterminer la masse exacte de molécules de masse même très élevée**, qui sont **très peu fragmentées** par la méthode d'ionisation, contrairement aux techniques classiques de spectrométrie de masse. Cette technique avantageuse ne présente **pas de limitation en masse**.

La figure 7 présente un schéma de principe de la technique MALDI, qui permet la mise en phase gazeuse de molécules, même de haut poids moléculaire, au moyen d'une ionisation par impact laser. La production des ions est réalisée au moyen d'un laser N₂ ($\lambda=337\text{nm}$), par irradiation d'une cible, sur laquelle est déposé un mélange, constitué des espèces à analyser diluées dans une matrice. Cette dernière est chargée notamment d'absorber l'énergie du laser pour la transférer aux espèces à étudier, permettant ainsi leur désorption sous forme neutre ou ionisée. **La technique MALDI est reconnue comme peu dégradante pour les molécules à analyser.**

- **Application de la technique à l'analyse de HAP**

Ce type de spectrométrie de masse est couramment utilisé pour l'analyse de molécules de masse très élevée, telles que les polymères et les molécules biologiques. Par contre, l'utilisation de cette technique pour étudier des mélanges de HAP est peu courante et a donc nécessité la mise au point d'une démarche analytique adaptée.

L'étude de 4 HAP modèles (masses comprises entre 300 et 532 g.mol⁻¹) a constitué une étape importante dans ce travail de mise au point technique, qui est détaillé en

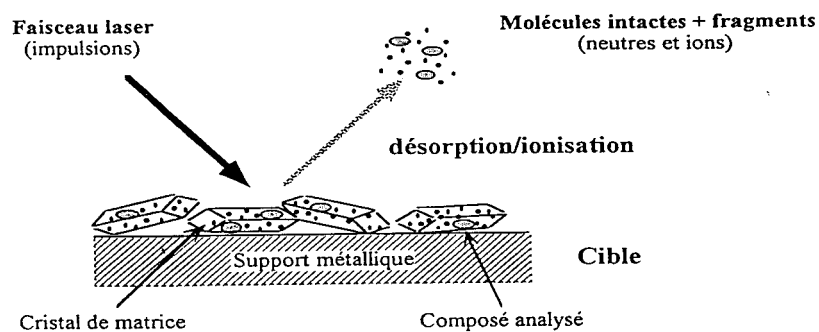


Figure 7 : Schéma de principe de la technique MALDI

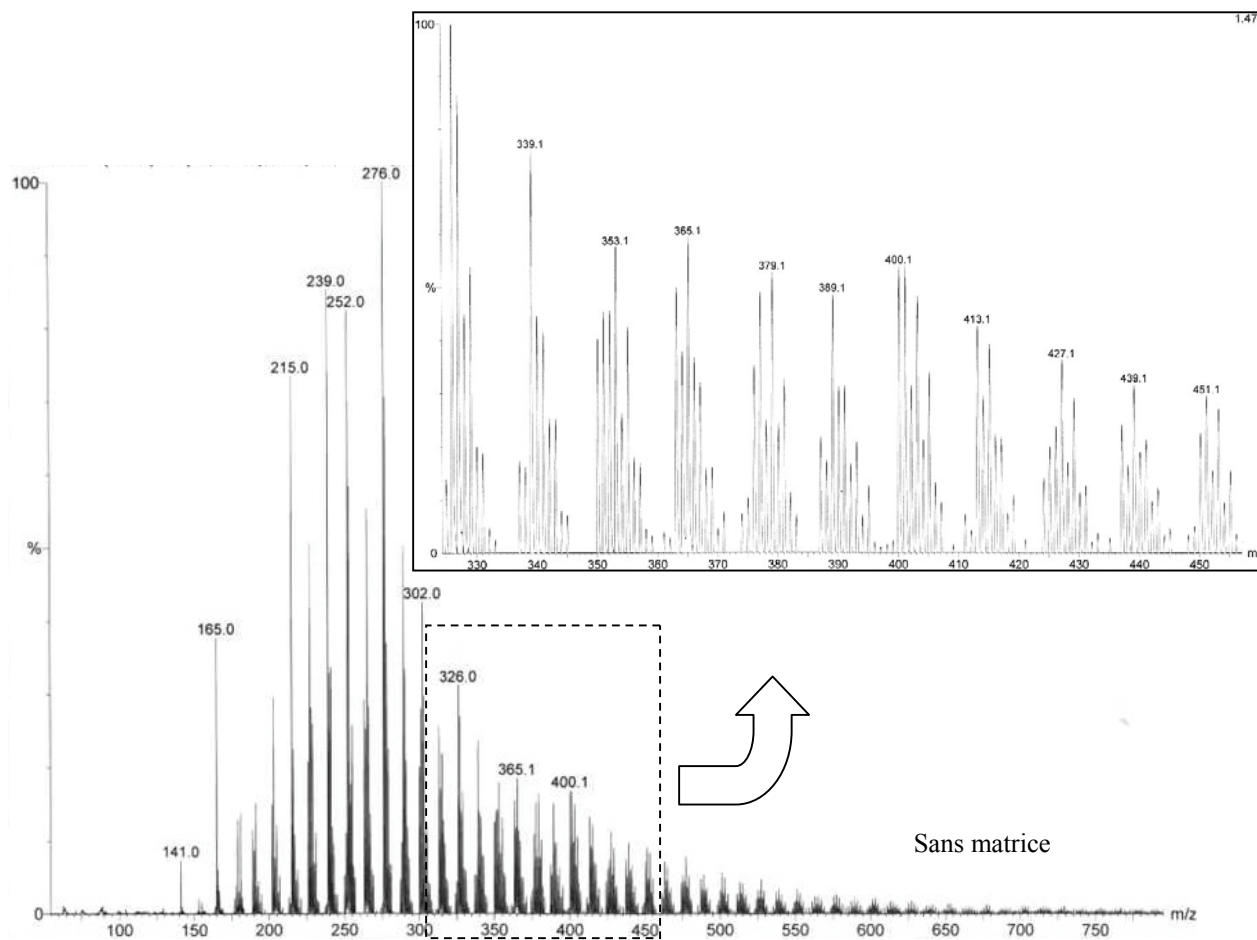


Figure 8 : Exemple de spectre de masse obtenu pour le prélèvement 2-LFA₁ (acquisition à partir de 40g.mol⁻¹) : précurseur propane ; T=950°C ; P=2kPa ; conditions de dépôt LFA (t_s=0,5s) ; absence de substrat en zone chaude ; Tprélèvement=100°C

annexe V-8 et qui a abouti aux principales conclusions suivantes, concernant les conditions d'analyses les mieux adaptées et la potentialité de la spectrométrie de masse MALDI-TOF pour l'analyse de mélanges de HAP [Absalon et al., 2001].

Les matrices les plus appropriées sont le dithranol et le TCNQ (7,7,8,8-téracyanoquinodiméthane). Il est également possible de travailler en l'absence de matrice, du fait de la forte absorption des HAP à la longueur d'onde du laser [Przybilla et al., 2000].

Des spectres de masse obtenus pour un HAP modèle donné, dans différentes conditions d'analyse, par spectrométrie de masse MALDI-TOF et par spectrométrie de masse par impact électronique, ont été comparés. Quelles que soient les conditions d'analyse (nature de la matrice ou absence de matrice), cette étude montre le **caractère très peu dégradant de la technique d'ionisation vis à vis des HAP**. Le spectre de masse d'un HAP de masse M est constitué d'un massif de 5 pics principaux entre $M-2$ et $M+2$; le pic moléculaire, correspondant à la masse M , est le plus intense.

Les spectres de masse réalisés pour un mélange équimolaire des 4 HAP modèles montrent clairement le **caractère non quantitatif de la technique d'analyse**. En effet, selon les conditions d'analyse (par exemple, présence ou absence de matrice, nature de la matrice), les HAP de nature fixée sont plus ou moins sensibles à l'excitation du laser et les massifs de pics correspondants sont plus ou moins intenses.

Ce travail de mise au point de la démarche analytique a finalement permis de montrer que l'analyse de mélanges de HAP par spectrométrie de masse MALDI-TOF apporte des **informations plutôt qualitatives**. Si une analyse semi-quantitative n'est pas possible, cette méthode analytique offre cependant une **bonne potentialité pour évaluer la distribution en masse d'un mélange de HAP**. Herod et al. utilisent d'ailleurs cette technique dans cette optique pour analyser des fractions de brais de houille [Herod et al., 1996].

- **Conditions d'analyses des goudrons et spectres de masse obtenus**

Pour chaque condition de prélèvement explorée, les spectres de masse des goudrons ont été enregistrés dans 3 conditions d'analyse : sans matrice, avec une matrice de dithranol et avec une matrice de TCNQ. L'acquisition des spectres s'effectue sur une gamme de masse définie par avance. Pour l'analyse des différents goudrons, les spectres présentés correspondront à des acquisitions à partir de $40\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ce qui permet une visualisation de l'ensemble de la gamme de masse des espèces de l'échantillon) ou à partir de $250\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La figure 8 montre un exemple de spectre de masse obtenu pour un échantillon de goudron. Le spectre de masse révèle la **très grande complexité du mélange**. Le spectre est formé d'un ensemble de massifs qui présentent une périodicité de $12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (masse correspondant à un atome de carbone). Chaque massif est lui-même constitué d'une dizaine de pics espacés de $1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Chaque massif est en fait représentatif de plusieurs HAP de

masses voisines (2 ou 3), dont les figures isotopiques se superposent (cf. spectres de HAP modèles purs en annexe V-8).

Vu la très grande variété de molécules contenues dans les goudrons prélevés, la technique analytique permet seulement d'évaluer **l'étendue et la distribution en masse des molécules dans le mélange**. Il n'y a **pas d'identification possible des espèces**.

Au cours de cette étude, l'intérêt se portera donc uniquement sur les **enveloppes des spectres de masse obtenus**. En effet, selon les conditions d'acquisition des spectres (présence ou absence de matrice, nature de la matrice), certains pics sont plus ou moins intenses. Par contre, la distribution globale en masse, qui nous intéresse, reste sensiblement la même. Par la suite, selon la qualité des spectres obtenus, il sera donc possible de comparer l'enveloppe des spectres de masse, correspondant à deux échantillons différents, même si les conditions d'analyse, en terme de matrice, sont différentes. Enfin, les spectres de masse correspondant aux goudrons prélevés dans des conditions identiques présentent des enveloppes similaires, ce qui témoigne de la **bonne reproductibilité de la technique de prélèvement**, ainsi que de la **technique analytique** (cf. annexe V-9).

V - II. 1. 2. 3/ Chromatographie d'exclusion stérique, SEC :

- **Principe de la technique**

La chromatographie d'exclusion stérique (**SEC** : « Size Exclusion Chromatography ») ou **GPC** : « Gel Permeation Chromatography ») est une méthode qui permet de **séparer les molécules suivant leur taille, par différence de pénétration dans un milieu poreux**. La taille d'une molécule est définie par son **volume hydrodynamique**, c'est-à-dire l'encombrement stérique de la molécule dans un solvant donné.

Le principe de cette méthode d'analyse repose en général sur un **mécanisme d'exclusion volumique** (figure 9). La colonne de séparation est constituée d'un matériau à la fois granuleux et poreux. Seules les molécules inférieures en taille à une dimension critique peuvent pénétrer dans certains de ces pores. Les molécules de taille plus grande sont exclues de ces pores et s'écoulent avec le solvant dans les interstices séparant les granules. Si le phénomène ne s'accompagne pas d'adsorption physique, le volume de solvant requis pour l'élution d'une espèce donnée ne dépendra que de sa taille et de la structure du matériau poreux. **Plus la taille de la molécule est élevée, plus le volume d'élution (V_e) est faible donc plus le temps de rétention de la molécule dans la colonne sera faible également**. **Deux grandeurs limites** sont définies en SEC :

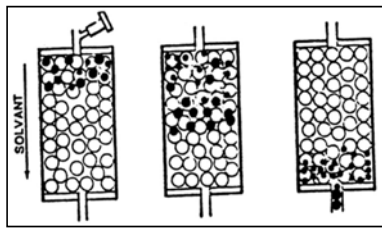


Figure 9 : Schéma de principe de l'éluion d'un échantillon par la colonne en SEC

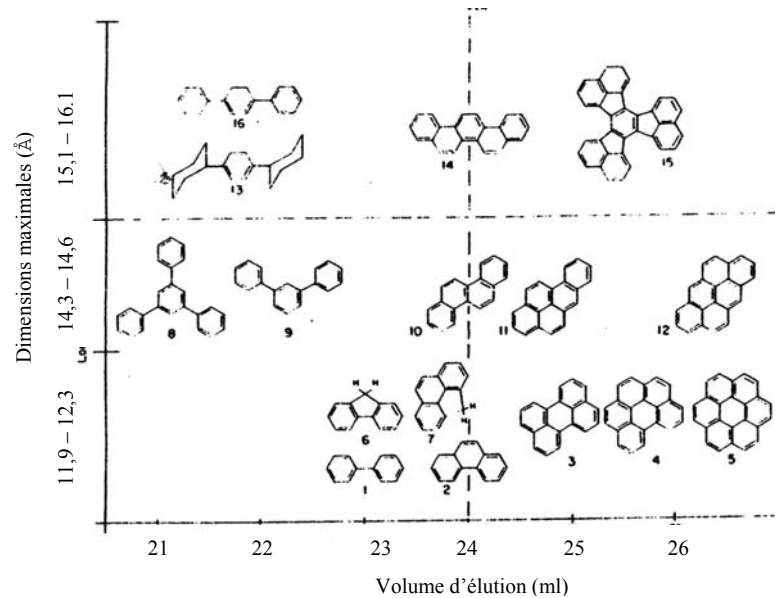


Figure 10 : Effets de la taille et de la configuration des molécules sur le volume d'éluion en SEC pour 3 groupes de HAP de dimensions voisines [Lafleur et Wornat, 1988]

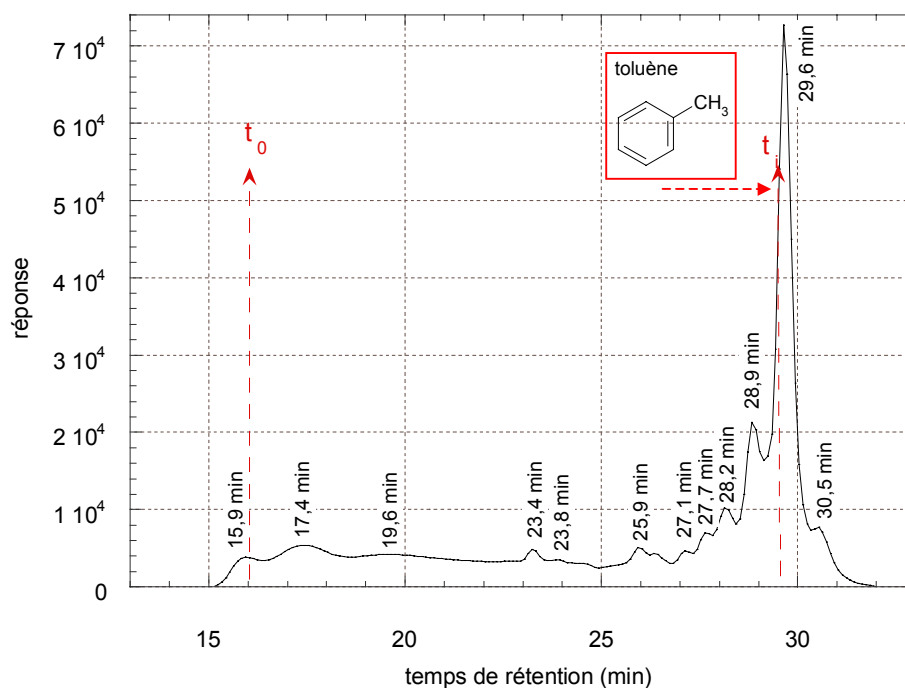


Figure 11 : Exemple de chromatogramme obtenu pour l'analyse des goudrons par SEC. Echantillon 2-LFA₁ : conditions de dépôt LFA ($t_s=0,5s$), absence de substrat en zone chaude, $T_{\text{prélèvement}}=100^\circ\text{C}$.

- le **volume intersticiel**, V_o (qui correspond à un **temps de rétention limite** t_o) : volume de solvant requis pour éluer les molécules de tailles trop importantes qui ne pénètrent pas dans les pores

- le **volume interne des pores**, V_i (qui correspond à un **temps de rétention** t_i) : volume de solvant requis pour éluer les plus petites molécules qui passent par tous les pores. Ce volume est défini à l'aide d'une molécule de petite taille qui sert de marqueur.

Pour des molécules de géométrie similaire, le volume d'élution peut être relié plus ou moins facilement à la masse molaire des molécules. Plus la masse molaire est élevée, plus le volume d'élution est faible. A ce titre, la SEC est une technique couramment utilisée pour déterminer la distribution en masse de polymères.

- **Application de la technique à l'étude de mélanges de HAP**

La séparation d'un mélange de HAP par cette technique est beaucoup plus complexe. **Ce n'est pas la masse de la molécule qui va régir son volume d'élution mais plutôt sa forme ou sa géométrie [Biggs et Fetzer, 1996].**

Lafleur et Wornat ont étudié la séparation de HAP modèles dans une colonne de polydivinylbenzène avec une phase mobile de dichlorométhane (figure 10) [Lafleur et Wornat, 1988]. Indépendamment de leur masse, les HAP non plans substitués par des groupes alkyls ou phényl ont les volumes d'élution les plus faibles. Les HAP plans ont des volumes d'élution plus élevés. Ils se séparent en 2 groupes par ordre d'élution: les HAP de forme plutôt linéaire et les HAP « condensés », de forme compacte. De plus, pour les HAP plans, des phénomènes d'interaction avec le matériau constituant la colonne interviennent (adsorption...). Le mode de séparation des HAP est donc un phénomène complexe qui va dépendre en outre de la nature du couple colonne / phase mobile choisi.

- **Conditions d'analyses utilisées et application de la technique à l'étude des divers prélèvements de goudrons**

Dans le cadre de notre étude, la phase mobile utilisée est le THF (tétrahydrofurane) ; la colonne est en polystyrène divinylbenzène (PSDVB).

La détection des molécules se fait par absorption du rayonnement UV à la longueur d'onde de 337nm. Les chromatogrammes obtenus ne permettent pas vraiment d'apporter des informations semi-quantitatives, au vu de la très grande variété de molécules contenues dans le mélange. En effet, l'absorption du rayonnement UV à une longueur d'onde fixée dépend de la nature de la molécule.

Les temps de rétention limites précédemment définis sont les suivants :

- $t_o \approx 16$ min

- $t_i \approx 29,5$ min, défini à l'aide du marqueur toluène ($m=82\text{g.mol}^{-1}$).

L'application de la technique SEC pour l'étude de nos mélanges complexes de HAP s'est limité à l'apport d'informations très qualitatives, concernant la nature éventuelle des HAP présents dans les différents mélanges étudiés, en terme de **géométrie et de masse. Il n'y a pas d'identification possible des espèces.**

La figure 11 présente un exemple de chromatogramme obtenu pour un échantillon de goudron prélevé dans les conditions de dépôt LFA.

La comparaison des chromatogrammes correspondant aux échantillons prélevés dans des conditions identiques, présentée en annexe V-10, montre la **très bonne reproductibilité de la technique de prélèvement et de la technique analytique.** En effet, si les valeurs absolues des réponses UV pour un temps de rétention donné ne sont pas comparables, du fait de concentrations différentes des 2 solutions, les différents pics obtenus, ainsi que leur aire relative, sont identiques.

Le mélange équimolaire des 4 HAP modèles qui ont servi à la mise au point de l'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF, a aussi été étudié par SEC, dans les mêmes conditions d'analyse que les goudrons (annexe V-11). Les temps de rétention correspondant à chacune de ces molécules serviront de référence pour les hypothèses émises concernant la nature des espèces présentes dans les goudrons.

Des expériences de **chromatographie d'exclusion stérique préparative** ont également été tentées, dans le but de préciser la gamme de masse des espèces correspondant à une zone donnée du chromatogramme, pour les goudrons prélevés à 100°C , en l'absence de substrat en zone chaude, dans les conditions de dépôt LFA et LHA (2-LFA₁ et 2-LHA₁). Il s'agissait de fractionner le mélange au fur et à mesure de son élution par la colonne du chromatographe. Les différentes fractions obtenues (cf. annexe V-12 pour la délimitation des fractions en temps de rétention) ont ensuite été étudiées par spectrométrie de masse MALDI-TOF.

V - II. 2/ Analyses des divers prélèvements de goudrons : résultats et discussion

V - II. 2. 1/ Analyses par couplage GC/MS

Les analyses au moyen de cette technique se sont limitées aux **solutions de goudrons prélevés à 100°C , dans les conditions de dépôt LFA et LHA, en l'absence de substrat ajouté en zone chaude (2-LFA₁ et 2-LHA₁), ainsi que dans les conditions de dépôt LHA, en présence du substrat S₁ (2-LHA₁ (S₁)),** dans le but de déterminer la nature

des espèces lourdes sources du dépôt LHA. La gamme de masse mise en évidence dans les goudrons prélevés à 100°C par cette méthode d'analyse s'étend de **152g.mol⁻¹** (C₁₂H₈) à **300g.mol⁻¹** (C₂₄H₁₂). La limitation basse en masse est due à l'isotherme de prélèvement choisie ; par contre, la limitation haute est vraisemblablement liée à l'impossibilité de vaporiser à 250°C sous vide des espèces de masses supérieures.

Les solutions de goudrons prélevés à 300°C n'ont pas pu être analysées par couplage GC/MS. Les échantillons contiennent certainement des espèces trop lourdes pour être vaporisées.

L'annexe V-7 liste l'ensemble des espèces détectées dans les goudrons prélevés à 100°C. Comme Lavenac l'avait mis en évidence au cours de l'analyse de la phase gazeuse à 1000°C, 2 catégories d'espèces lourdes peuvent aussi être distinguées à 950°C en phase gazeuse [Lavenac, 2000, 2001B] :

- **des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)** : ils possèdent un nombre pair d'atomes de carbone tous hybridés sp². Ces molécules sont, en général, planes et relativement stables.

- **des hydrocarbures partiellement aromatiques polycycliques (« HPAP »** d'après Lavenac) : ils possèdent soit un atome de carbone de type sp³ et un nombre total d'atomes de carbone impair, soit 2 atomes de carbone de type sp³ et un nombre total d'atomes de carbone pair. Ces molécules ne sont pas planes et sont plus réactives que les HAP.

- **Influence du facteur temps de séjour (en l'absence de substrat ajouté en zone chaude) : conditions de dépôt LFA et LHA**

La comparaison de la composition en espèces lourdes des goudrons 2-LFA₁ et 2-LHA₁ est présentée en figure 12. Les espèces de type HAP et HPAP sont distinguées. Les formules semi-développées de quelques isomères correspondant à une masse et une formule brute donnée sont proposées en annexe V-7.

Dans les conditions de dépôt LFA et LHA, à 2kPa et 950°C, d'un point de vue qualitatif, la phase gazeuse contient des espèces lourdes de nature similaire, en terme de masse et de formule brute.

Par contre, les proportions des différentes espèces diffèrent nettement dans les goudrons prélevés dans les conditions de dépôt LFA et LHA. Les masses molaires des espèces majoritaires (exprimées en g.mol⁻¹) sont les suivantes :

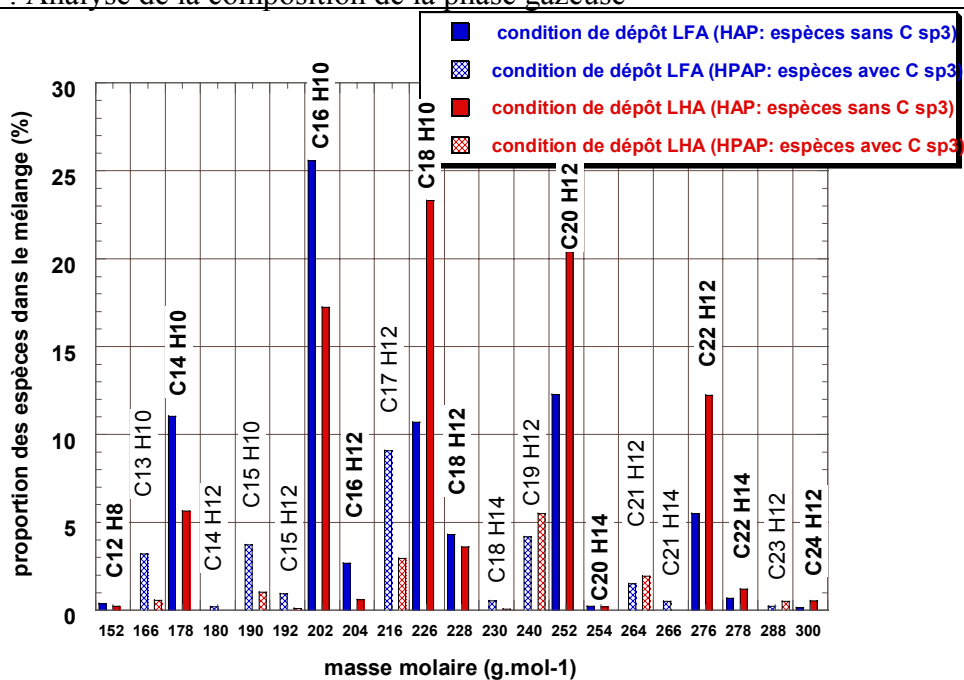


Figure 12 : Comparaison de la composition en espèces lourdes pour les goudrons 2-LFA₁ et 2-LHA₁, déterminée par GC/MS, en l'absence de substrat en zone chaude ($T_{\text{prélèvement}}=100^{\circ}\text{C}$)

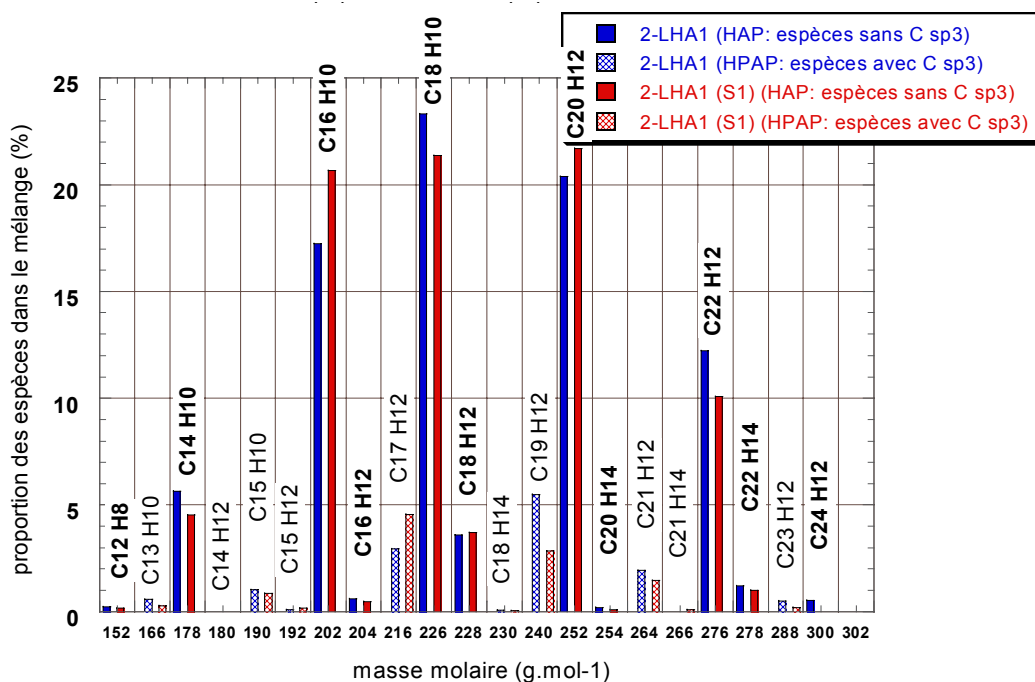


Figure 13 : Comparaison de la composition en espèces lourdes pour les goudrons 2-LHA₁ et 2-LHA₁ (S₁), déterminée par GC/MS, en l'absence et en présence du substrat S₁ en zone chaude ($T_{\text{prélèvement}}=100^{\circ}\text{C}$)

- dans les conditions de dépôt LFA : m=178 (11%), m=202 (25,4%), m=216 (9%), m=226 (10,6%) et m=252 (12,2%)
- dans les conditions de dépôt LHA : m=202 (17,2%), m=226 (23,3%), m=252 (20,4%) et m=276 (12,2%).

Ces résultats confirment la **maturation plus avancée de la phase gazeuse correspondant à la formation d'un dépôt de type LHA**, même si des espèces lourdes similaires sont aussi formées dans les conditions de dépôt LFA, en quantité non négligeable. Ceci avait déjà été mis en évidence précédemment par Lavenac. Néanmoins, les résultats obtenus par ce dernier en terme de différence dans la nature des espèces présentes sont à nuancer. Ses études réalisées à $P=2\text{kPa}$ et $T=1000^\circ\text{C}$ lui avait permis d'avancer les différences suivantes : dans les conditions de dépôt LFA, les espèces lourdes contenues dans la phase gazeuse sont majoritairement des HPAP, non plans contenant un atome de carbone de type sp^3 ; les espèces majoritaires pour les conditions de dépôt LHA, sont quant à elles complètement aromatiques et ne contiennent que des carbones sp^2 . Notre étude montre que les **constatations de J. Lavenac ne sont pas reproductibles à 950°C** . Dans les 2 types de conditions explorées ici, les **espèces complètement aromatiques restent majoritaires**. Néanmoins, la **proportion totale d'espèces avec des C sp^3** reste notablement **plus importante dans les conditions de dépôt LFA (24%)** que dans les conditions de dépôt LHA (13%).

- **Influence de l'ajout du substrat S_1 dans les conditions de dépôt LHA**

La figure 13 compare la composition des goudrons 2-LHA₁ et 2-LHA₁ (S_1). Les compositions relativement similaires (à savoir dans la gamme d'incertitude liée à la technique de prélèvement et d'analyse) ne permettent pas de mettre en évidence une consommation d'espèces lourdes de nature particulière pour former un dépôt de PyC LHA, malgré les observations faites sur les masses de goudrons récupérées à 100°C (cf. partie V - II. 1. 1). Deux explications sont envisageables. Soit, toutes les espèces lourdes détectées dans les goudrons sont consommées, en proportions équivalentes, indépendamment de leur nature, ce qui semble peu vraisemblable ; soit, les espèces sources du dépôt LHA possèdent des masses plus élevées que $300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et ne sont donc pas détectées par cette méthode analytique. D'autres techniques d'analyse ont donc été testées.

V - II. 2. 2/ Analyses par spectrométrie de masse MALDI-TOF

L'ensemble des goudrons prélevés a fait l'objet d'une étude en spectrométrie de masse MALDI-TOF.

- **Influence de la température de prélèvement sur la distribution en masse des goudrons**

Les spectres pour l'ensemble des **échantillons prélevés à 100°C** révèlent des masses comprises **entre 150 et environ 700g.mol⁻¹**, quelles que soient les conditions de prélèvement (exemple de spectre en figure 14). Cette méthode analytique, qui permet de visualiser l'ensemble de la gamme de masse des espèces présentes dans les prélèvements, confirme la limitation de la technique GC/MS, qui ne permettait pas de mettre en évidence des espèces de masse supérieure à 300g.mol⁻¹ dans les goudrons malgré leur existence.

Les espèces récupérées à l'isotherme 300°C sont globalement plus lourdes que celles prélevées à 100°C : elles présentent des masses comprises entre environ 300 et 700g.mol⁻¹, ce qui explique l'impossibilité d'analyser ces molécules par le couplage, GC/MS (exemple de spectre en annexe V-13).

Les échantillons prélevés à 100°C présentent des espèces dans la gamme de masse la plus étendue, incluant celle des goudrons prélevés à 300°C, bien que celle-ci soit en proportions moindres. Il a donc été choisi de limiter la présentation des résultats aux prélèvements réalisés à 100°C. Les résultats de l'étude des goudrons prélevés à 300°C conduisent effectivement à des conclusions similaires.

- **Absence de substrat en zone chaude : influence du facteur temps de séjour**

La comparaison des spectres des échantillons **2-LFA₁** et **2-LHA₁** sur l'ensemble de la gamme de masse ne révèle pas de différences marquées de composition de la phase gazeuse (figure 14). Les deux spectres présentent des masses comprises entre environ 150 et 700g.mol⁻¹, avec un massif intense centré autour de 250g.mol⁻¹, qui est représentatif des espèces majoritaires dans ces goudrons. On notera que les masses contenues dans ce massif correspondent aux espèces précédemment analysées par couplage GC/MS.

Par contre, l'acquisition des spectres réalisée à partir de 250g.mol⁻¹ révèle clairement la présence d'un second massif dans les conditions de dépôt LHA, correspondant à des masses comprises entre environ 375 et 550g.mol⁻¹, et un creusement de l'enveloppe des masses autour d'environ 325 et 350g.mol⁻¹. Ce second massif n'est pas présent dans les conditions de dépôt LFA. Ces observations viennent confirmer **une maturation de la phase**

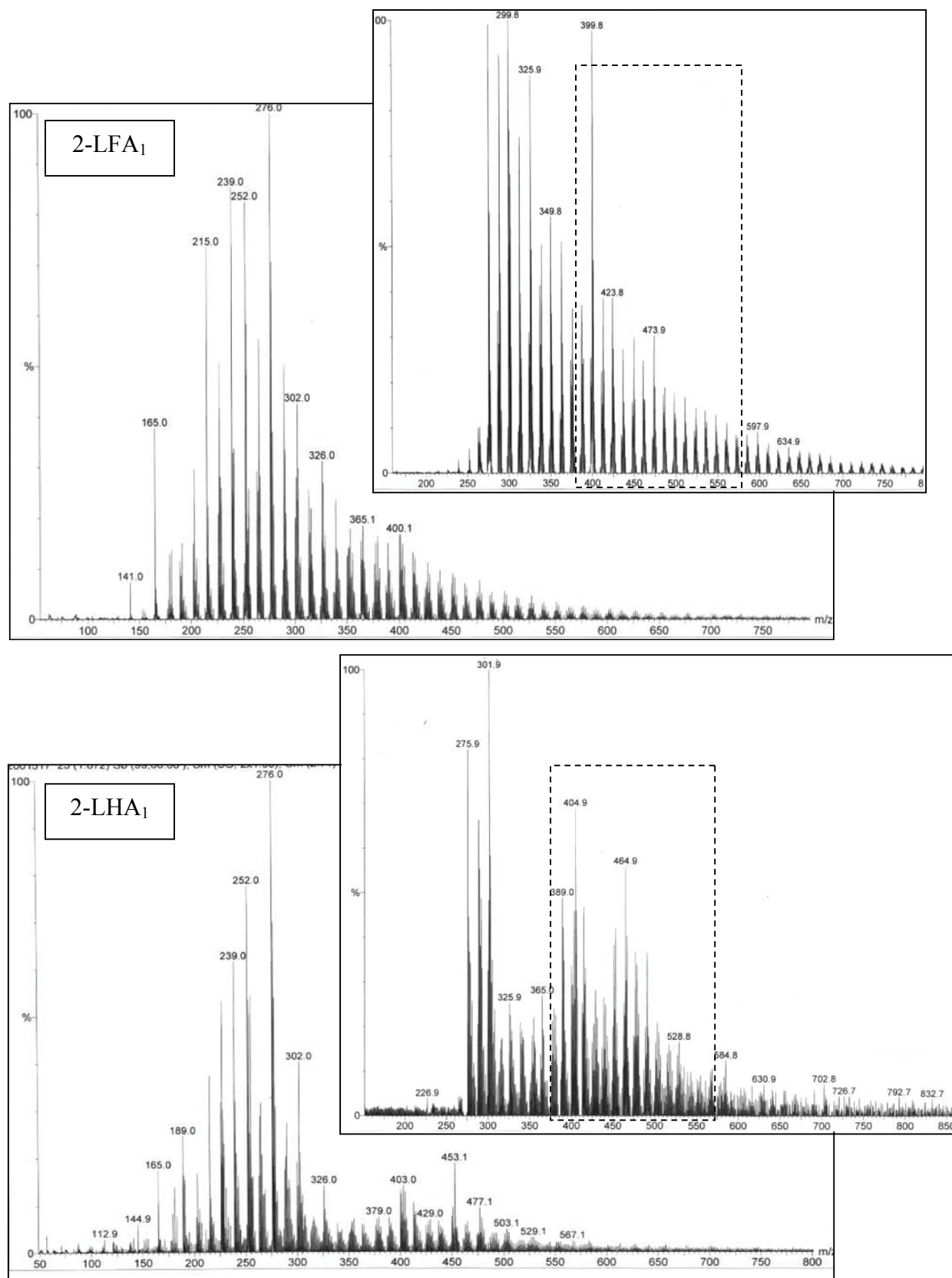


Figure 14 : Comparaison des spectres MALDI-TOF des échantillons 2-LFA₁ et 2-LHA₁ prélevés à 100°C, en l'absence de substrat en zone chaude, dans les conditions de dépôt LFA ($t_s=0,5s$) et LHA ($t_s=3s$)

gazeuse plus avancée dans les conditions de dépôt LHA que dans les conditions de dépôt LFA.

- **Effet de l'ajout d'un substrat de surface variable dans les conditions de dépôt LFA et LHA**

La comparaison des spectres des échantillons **2-LFA₁**, **2-LFA₁ (S₁)** et **2-LFA₁ (S₂)**, présentant l'ensemble de la gamme de masse, ne montre pas de différences notables entre les enveloppes. Par contre, la comparaison des spectres, acquis à partir de $250\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, semble mettre en évidence une **légère disparition d'espèces, dont la masse est comprise entre environ 300 et 350g.mol⁻¹**, lors de l'ajout des substrats nid d'abeille en zone chaude (figure 15). Ceci prouverait que des **espèces lourdes pourraient aussi contribuer à la formation du pyrocarbone de type LFA**, ce qui n'avait pas été envisagé jusqu'à maintenant.

Cependant, au vu du peu d'influence de l'ajout d'un substrat sur les masses de goudrons récupérées (cf. partie V - II. 1. 1, tableau 2), les **quantités d'espèces lourdes mises en jeu dans les processus hétérogènes seraient très limitées** (consommation au maximum de 2mg en 4h de dépôt sur les substrats S₁ ou S₂, soit $8\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$). De plus, on notera que le taux de consommation de ces espèces semble être a priori indépendant de la surface développée par le substrat. Ceci n'est peut-être pas forcément le cas : les très faibles quantités mises en jeu ne sont pas nettement perceptibles par rapport aux masses totales de goudrons récupérés. Elles restent dans la gamme d'incertitude liée à la technique de prélèvement et à la mesure de la masse.

Enfin, si l'on tente de comparer la vitesse apparente de consommation d'espèces lourdes (évaluée sur les prélèvements à 100°C), par formation d'un dépôt de pyrocarbone LFA (au maximum $8\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$), et la vitesse de dépôt du pyrocarbone LFA sur les substrats S₁ ($43\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$) et S₂ ($317\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$), on constate que la **contribution d'espèces lourdes à la formation du PyC LFA est très réduite et nettement plus faible que leur contribution à la formation du PyC LHA** (mise en évidence dans la partie V - II. 1. 1).

La comparaison des spectres **2-LHA₁** et **2-LHA₁ (S₁)** sur l'ensemble de la gamme de masse, ne révèle pas de différences évidentes dans la composition de la phase gazeuse en présence et en l'absence du substrat S₁. Il faut observer les spectres, acquis à partir de $250\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour voir une nette disparition des espèces constituant le second massif, lié à l'ajout du substrat S₁ en zone chaude (figure 16). Ce phénomène confirme le fait que des **molécules lourdes interviennent de manière directe dans les processus hétérogènes de formation du pyrocarbone LHA**, ce qui avait déjà été mis en évidence sur les masses de goudrons récupérés. La technique MALDI-TOF permet de préciser la gamme de masse correspondant à ces espèces sources du dépôt LHA : **elles auraient des masses comprises**

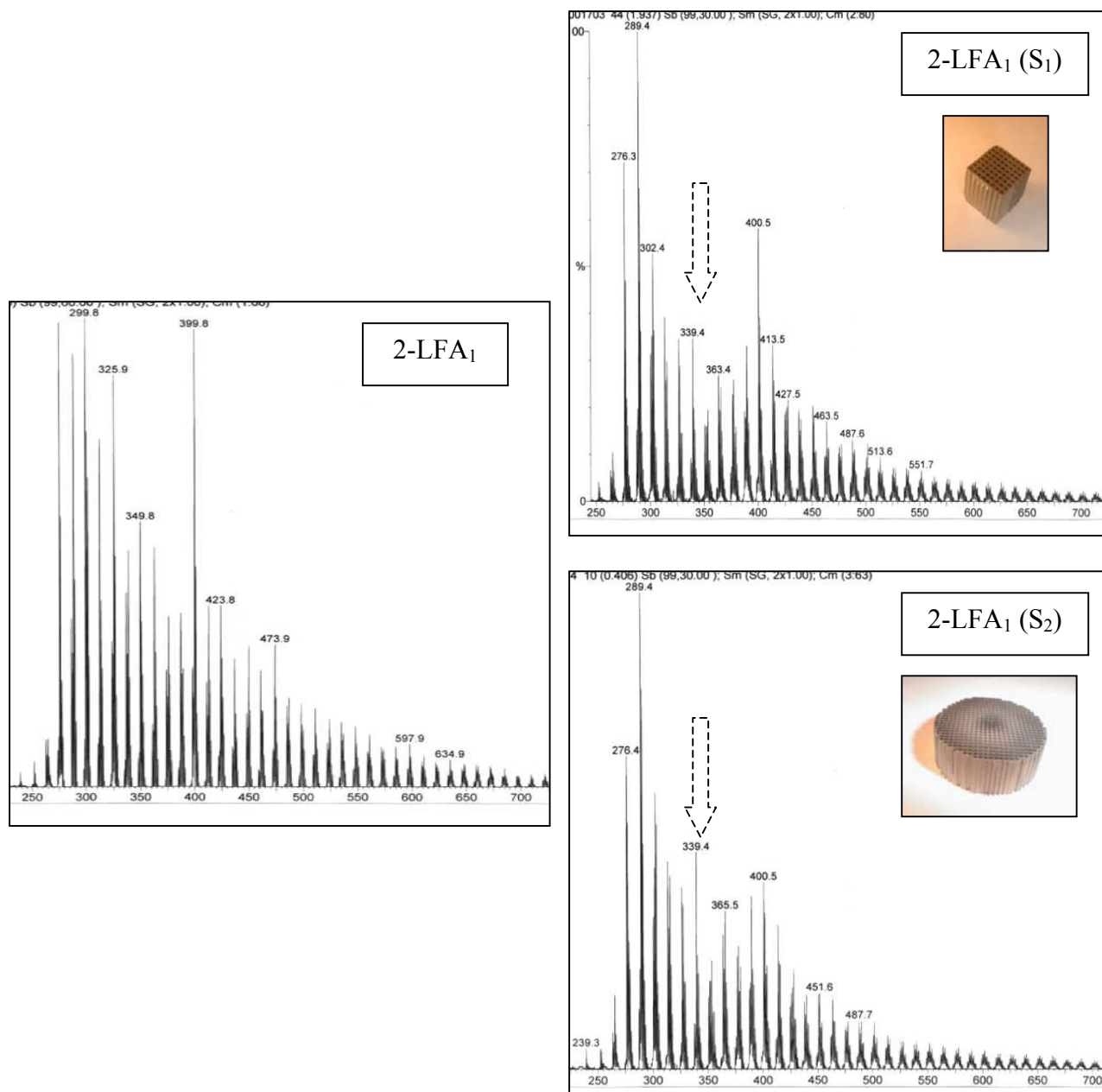


Figure 15 : Effet de l'ajout d'un substrat en zone chaude dans les conditions de dépôt LFA. Comparaison des spectres MALDI-TOF des échantillons **2-LFA₁**, **2-LFA₁ (S₁)**, **2-LFA₁ (S₂)** (acquis à partir de $250\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : prélevés à 100°C , dans les conditions de dépôt LFA ($t_s=0,5\text{s}$), en l'absence et en présence d'un substrat ajouté en zone chaude.

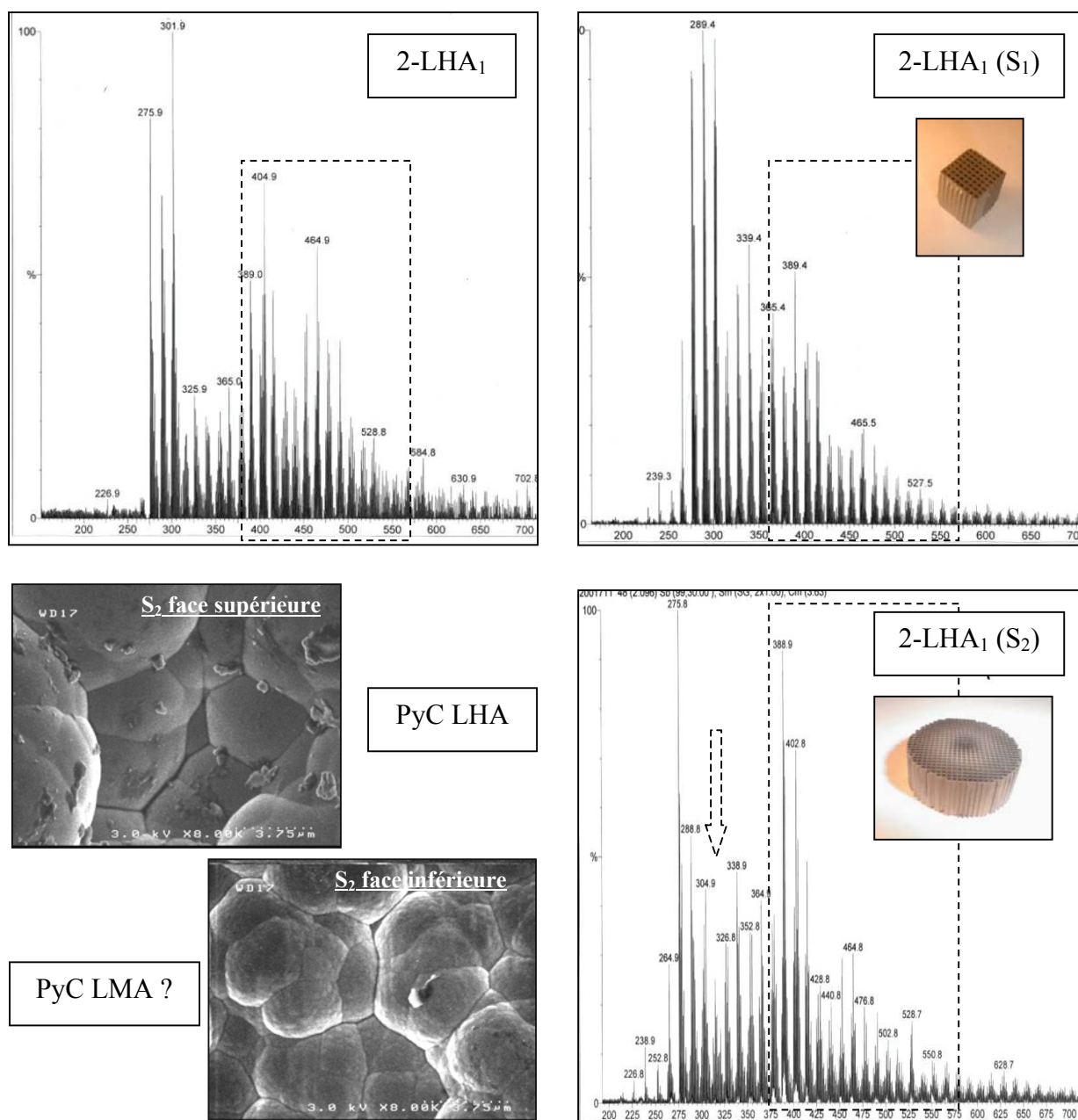


Figure 16 : Effet de l'ajout d'un substrat en zone chaude dans les conditions de dépôt LHA. Comparaison des spectres MALDI-TOF des échantillons **2-LHA₁**, **2-LHA₁ (S₁)**, **2-LHA₁ (S₂)** (acquis à partir de 250g.mol⁻¹) : prélevés à 100°C, dans les conditions de dépôt LHA (t_s=3s), en l'absence et en présence d'un substrat ajouté en zone chaude. Observation de la morphologie du dépôt de PyC sur le substrat S₂, au niveau des faces supérieures et inférieures, au MEB.

entre environ 400 et $550\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'observation des spectres des échantillons 2-LHA₃ et 2-LHA₃ (S₁) (prélevés à 300°C) vient confirmer la consommation des espèces lourdes, dans la gamme de masse précédemment définie, du fait de l'ajout du substrat S₁ en zone chaude (annexe V-13). On notera que **ces espèces sont présentes en très faible quantité en phase gazeuse**, même en l'absence de substrat en zone chaude (échantillons 2-LHA₁ et 2-LHA₃). En fait, dans ces conditions, la phase gazeuse a déjà été appauvrie d'une grande partie de ces espèces par formation d'un dépôt de PyC LHA sur les parois chaudes du réacteur ($S=107\text{cm}^2$), ceci à cause d'un rendement de transformation du carbone relativement élevé et une forte contribution des espèces lourdes à la formation du dépôt.

La comparaison des spectres associés aux échantillons **2-LHA₁ et 2-LHA₁ (S₂)** (prélevés à 100°C) constitue une preuve supplémentaire de la consommation des espèces précédemment citées dans les conditions de dépôt LHA, en présence d'un substrat (figure 16).

Enfin, la comparaison plus approfondie des spectres **2-LHA₁ (S₁) et 2-LHA₁ (S₂)**, acquis à partir de $250\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, semble mettre en évidence une très légère consommation supplémentaire d'espèces dont les masses sont comprises entre environ 300 et $350\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas de l'échantillon 2-LHA₁ (S₂) (figure 16). En outre, bien que la surface du substrat S₂ soit nettement plus grande que celle du substrat S₁, la consommation de la gamme d'espèces comprise entre environ 400 et $550\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ne semble pas s'intensifier. Cette observation est en accord avec la mesure des masses de goudrons récupérés : consommation équivalente d'espèces lourdes sur le prélèvement à 100°C , pour former le dépôt sur S₁ ou S₂, d'environ $34\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ (tableau 2).

Ceci nous a conduit à observer la surface du dépôt de pyrocarbone en MEB au niveau de la face supérieure et de la face inférieure du substrat S₂ (par rapport au sens de circulation du gaz). La figure 16 révèle un **début de transition d'un pyrocarbone de type LHA vers un pyrocarbone de type LFA entre la face supérieure et la face inférieure du substrat**. En effet, au niveau de la face supérieure, le dépôt se caractérise par l'émergence de cônes de croissance (due à la faible épaisseur de dépôt), dont la surface présente un aspect lisse (PyC LHA). Par contre, au niveau de la face inférieure, un relief secondaire apparaît à la surface des cônes à l'échelle d'une centaine de nanomètres, ce qui est certainement caractéristique d'un dépôt de type LMA, qui constitue une microtexture de transition entre le PyC LHA et le PyC LFA. Les espèces lourdes sources du dépôt LHA ($400\text{-}550\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont présentes en faible quantité en phase gazeuse. Au niveau de la face supérieure du substrat ajouté en sortie de zone chaude, ces espèces sont déjà en grande partie appauvries par le dépôt de PyC LHA sur les parois du réacteur. L'appauvrissement se poursuit ensuite le long du substrat ajouté en zone chaude. Si ce dernier présente une surface trop importante (cas de S₂), les espèces sources du dépôt LHA vont finir par être consommées en quasi-totalité et les espèces lourdes sources du dépôt LFA (300 à $350\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), encore présentes en phase gazeuse,

sont consommées à leur tour, pour former un dépôt de PyC LMA, qui combine les mécanismes de formation des dépôt LHA et LFA.

V - II. 2. 3/ Analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

- **Influence de la température de prélèvement**

Les chromatogrammes des échantillons prélevés à 300°C, qui contiennent des espèces de masse en moyenne plus lourdes que celles prélevées à 100°C, témoignent d'une mauvaise séparation des espèces par le chromatographe. Seuls les chromatogrammes relatifs aux échantillons prélevés à 100°C seront donc présentés dans cette étude.

- **Absence de substrat en zone chaude : influence du facteur temps de séjour**

La figure 17 compare les chromatogrammes des échantillons **2-LFA₁** et **2-LHA₁**, prélevés respectivement dans les conditions de dépôt LFA et LHA, en l'absence de substrat ajouté en zone chaude.

Quelles que soient les conditions de réalisation des échantillons, les chromatogrammes ont des aspects globalement assez proches : ils possèdent de nombreux pics en commun avec des intensités relatives variables suivant les conditions de prélèvements, ce qui est révélateur de la **présence en phase gazeuse d'espèces communes aux conditions de dépôt LFA et LHA**. La majorité des espèces est éluée de la colonne au bout d'un temps de rétention élevé compris entre environ 28 et 31 min, aux alentours du temps de rétention limite, t_i , correspondant au marqueur toluène ($m=82\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (défini en partie V - II. 1. 2. 3). Cela ne signifie pas forcément que les masses correspondant à ces espèces sont aussi faibles que celle du toluène, mais plutôt qu'il s'agirait de molécules plutôt compactes, de masses variables, occupant un volume hydrodynamique aussi réduit que celui du toluène (d'après les travaux de Lafleur et Wornat [**Lafleur et Wornat, 1988**]). Cette géométrie des molécules impliquerait des temps de rétention très élevés dus au passage des espèces par la quasi-totalité des pores de la colonne.

Cependant, une analyse plus fine des chromatogrammes obtenus montre la présence de pics propres aux conditions de réalisation des échantillons. **Ceci révèle certainement la présence de certaines espèces, de nature et de géométrie différentes, dans la phase gazeuse correspondant à un dépôt de pyrocarbone LFA et celle correspondant à un dépôt de pyrocarbone LHA**. Pour l'échantillon 2-LFA₁, on notera plus particulièrement la présence de pics, avec des temps de rétention proches de la limite inférieure, t_0 (15,9 et 17,4min). Ces pics ne sont pas présents sur le chromatogramme de

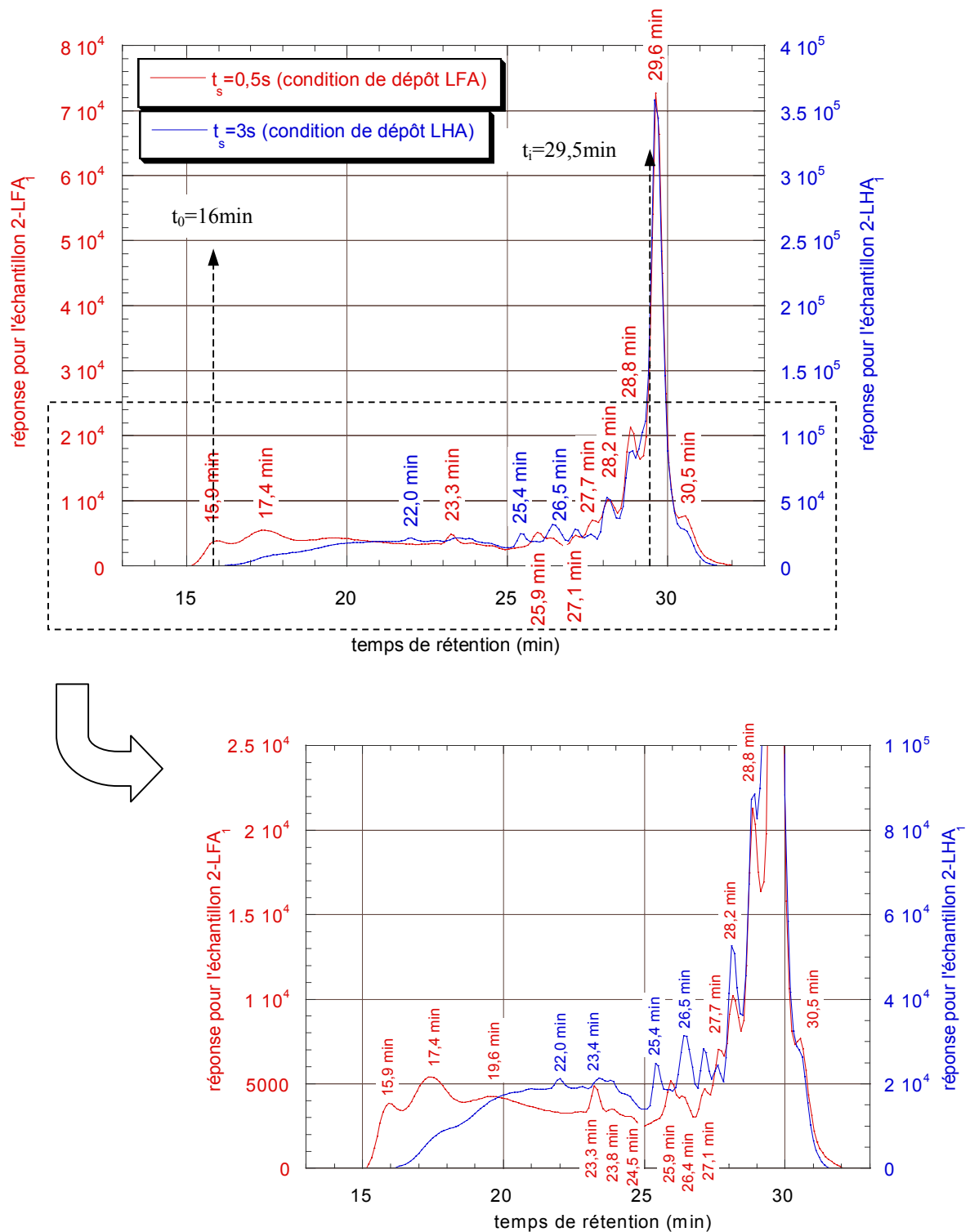


Figure 17 : Comparaison des chromatogrammes obtenus par SEC pour les échantillons 2-LFA₁ et 2-LHA₁.

Echantillons prélevés à 100°C, en l'absence de substrat en zone chaude, dans les conditions de dépôt LFA ($t_s = 0,5s$) et LHA ($t_s = 3s$).

l'échantillon 2-LHA₁. A priori, la présence de molécules de masses plus élevées dans les conditions de dépôt LFA, par rapport aux conditions de dépôt LHA, n'est pas une raison qui peut être évoquée pour expliquer ce phénomène. En effet, il a été montré à plusieurs reprises que la maturation de la phase gazeuse est plus avancée dans les conditions de dépôt LHA. De plus, les analyses par spectrométrie de masse MALDI-TOF ont montré que tous les goudrons prélevés à 100°C rassemblent des espèces dans la même gamme de masse (entre 150 et 700g.mol⁻¹ environ). Ces pics pourraient plutôt correspondre à des molécules, possédant des masses pas forcément parmi les plus élevées existant dans l'échantillon, mais présentant des géométries particulières. Ces espèces occuperaient un volume hydrodynamique très important, ce qui limiterait, voire empêcherait, la pénétration des molécules dans les pores. Par exemple, au vu des travaux de Lafleur et Wornat [**Lafleur et Wornat, 1988**], des HAP non plans substitués par des groupes alkyl pourraient être envisagés (cf. partie V - II. 1. 2. 3). Les études menées par couplage GC/MS pour ces mêmes échantillons avaient d'ailleurs révélé une proportion d'hydrocarbures partiellement aromatiques avec des C sp³ nettement plus importante dans les conditions de dépôt LFA que dans les conditions de dépôt LHA (cf. partie V - II. 2. 1). Des phénomènes d'agrégation entre molécules de masse variable sont aussi envisageables pour expliquer cette présence de pics à faible temps de rétention.

Les goudrons 2-LFA₁ et 2-LHA₁ ont également été étudiés par **SEC préparative**. Les résultats sont présentés en annexe V-12. Les analyses en spectrométrie de masse MALDI-TOF des différentes fractions, séparées par le chromatographe, apporte des informations, qui demeurent très qualitatives, et témoignent de la complexité de séparation d'un mélange de HAP, selon la technique SEC.

Comme cela a été envisagé pour cette étude, au vu des travaux de Lafleur et Wornat, les principaux résultats, exposés ci-après, montrent clairement que **les temps de rétention ne sont pas directement corrélés aux masses des espèces éluées. Des critères de géométrie** des molécules entrent certainement en jeu en premier lieu pour la séparation des HAP.

Une fraction du chromatogramme, même réduite en temps de rétention, correspond à des espèces dans une très large gamme de masse. De plus, des espèces d'une masse donnée se retrouvent dans de très nombreuses fractions, donc pour des temps d'élution très variables, ce qui est révélateur de leur nature et de leur géométrie distinctes.

Les fractions associées aux pics aux temps d'élution les plus élevés (entre 28 et 31min) contiennent bien des masses qui peuvent être élevées, nettement supérieure à celle du toluène, comme cela a été précédemment envisagé : entre environ 200 et 500g.mol⁻¹ pour l'échantillon 2-LFA₁ et entre environ 150 et 300g.mol⁻¹ pour l'échantillon 2-LHA₁.

L'analyse des fractions associées aux temps d'élution les plus courts, notamment pour l'échantillon 2-LFA₁, confirme la présence d'espèces légères, en référence à

l'ensemble des masses des espèces présentes dans l'échantillon global (masses détectées dans ces fractions entre 145 et 500g.mol⁻¹).

- **Effet de l'ajout d'un substrat en zone chaude dans les conditions de dépôt LFA et LHA**

La figure 18 superpose les chromatogrammes correspondant aux échantillons **2-LFA₁**, **2-LFA₁ (S₁)** et **2-LFA₁ (S₂)**. L'ajout d'un substrat nid d'abeille en zone chaude entraîne la disparition de certains pics (à 23,3 min et 30,5 min), ainsi que l'atténuation de l'aire relative d'autres pics (à 25,9min, 27,7min, 28,8min et 29,6min). Ceci constitue une **preuve supplémentaire de l'intervention d'espèces lourdes pour former le dépôt de PyC LFA**. Les espèces lourdes sources du dépôt correspondent à de nombreux pics du chromatogramme. Ceci tend à prouver la **grande diversité de nature et notamment de géométrie des espèces mises en jeu dans la formation du PyC LFA**.

Les espèces sources du dépôt LFA, correspondant aux pics associés aux temps de rétention les plus élevés (27,7min, 28,8min, 29,6min et 30,5min), seraient des **molécules plutôt compactes**, qui occuperait un **volume hydrodynamique** d'autant plus **réduit** que le temps de rétention est élevé. A titre indicatif et de comparaison, l'annexe V-11 présente les temps de rétention obtenus dans les mêmes conditions d'analyse pour les 4 HAP modèles. On notera que les temps de rétention précédemment cités sont compris entre celui du diphénylanthracène de masse 330g.mol⁻¹ (27,5min) et celui du coronène de masse 300g.mol⁻¹ (30,4min). Ceci rappelle la gamme de masse des espèces sources du dépôt LFA, mise en évidence par spectrométrie de masse MALDI-TOF, comprise entre environ 300 et 350g.mol⁻¹.

Les autres espèces sources du dépôt LFA correspondent à des temps de rétentions plus faibles (23,3min et 25,9min), proches de celui du rubrène de masse 532g.mol⁻¹ (23,3min) et de celui du décacyclène de masse 450g.mol⁻¹ (26min). D'après les analyses MALDI-TOF, ces espèces sources du dépôt n'ont pas des masses aussi élevées que celle du rubrène et du décacyclène. Il s'agirait donc plutôt de molécules de masse plus faibles (entre 300 et 350g.mol⁻¹) mais qui, du fait de leur **géométrie non compacte**, occuperait des volumes hydrodynamiques importants (par rapport aux autres espèces précurseurs du dépôt, plutôt compactes), proches de celui du rubrène et du décacyclène. **Des HAP, non plans, plutôt linéaires, substitués par des chaînes alkyls peuvent être envisagés** d'après les travaux de Lafleur et Wornat [Lafleur et Wornat, 1988].

Enfin, l'atténuation des pics considérés est d'autant plus marquée que la surface du substrat ajouté en zone chaude est élevée. **Ceci est révélateur d'une consommation des espèces lourdes sources du dépôt d'autant plus importante que la surface disponible pour le dépôt est élevée**. Par contre les quantités d'espèces mises en jeu sont trop faibles pour être mises en évidence sur les masses de goudrons récupérées sur les plaquettes.

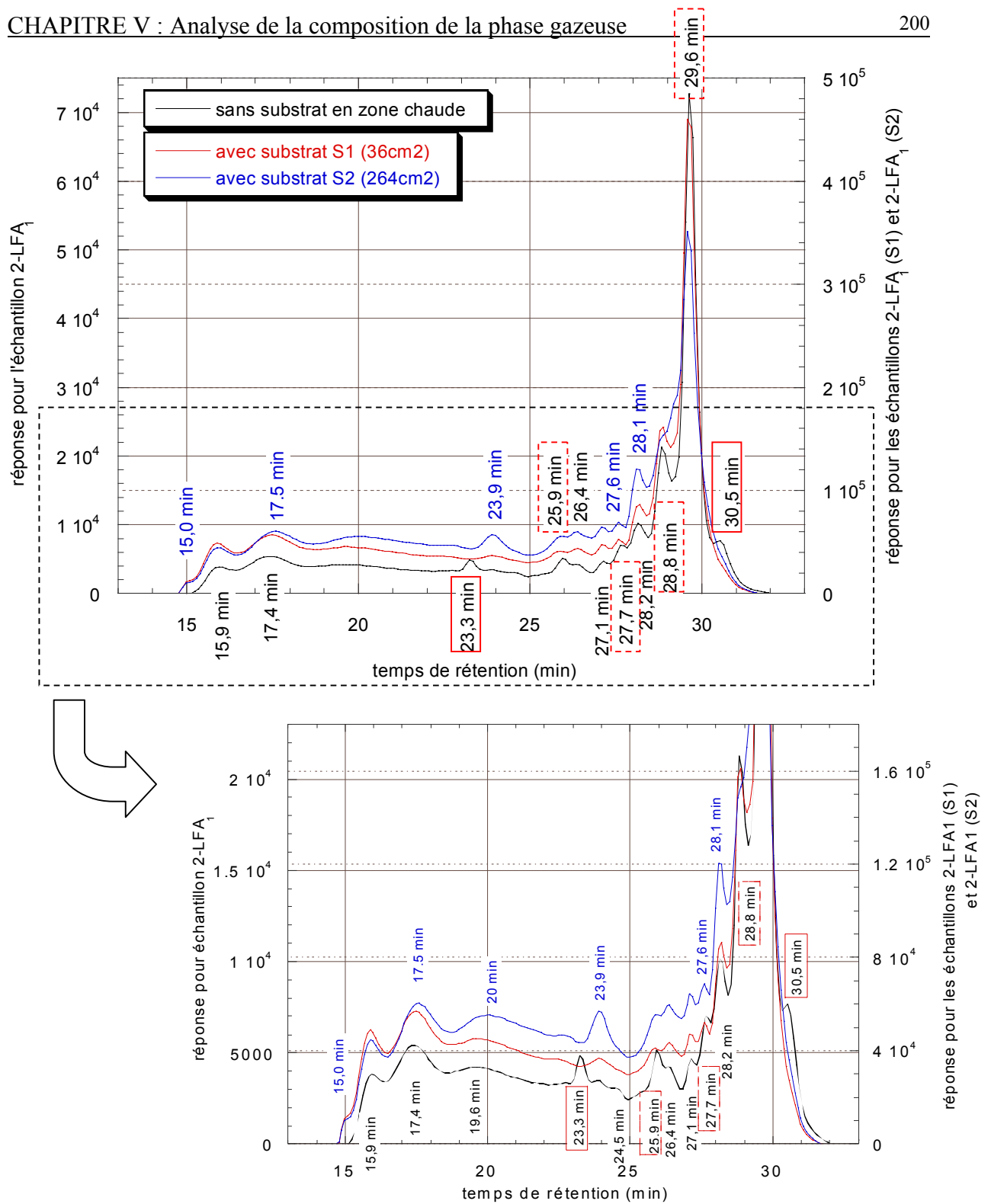


Figure 18 : Analyses par SEC – Effet de l’ajout d’un substrat dans les conditions de dépôt LFA.

Comparaison des chromatogrammes des échantillons 2-LFA₁, 2-LFA₁ (S₁), 2-LFA₁ (S₂) : prélevés à 100°C, dans les conditions de dépôt LFA ($t_s=0,5s$), en l’absence et en présence d’un substrat en zone chaude de surface variable (S₁ ou S₂).

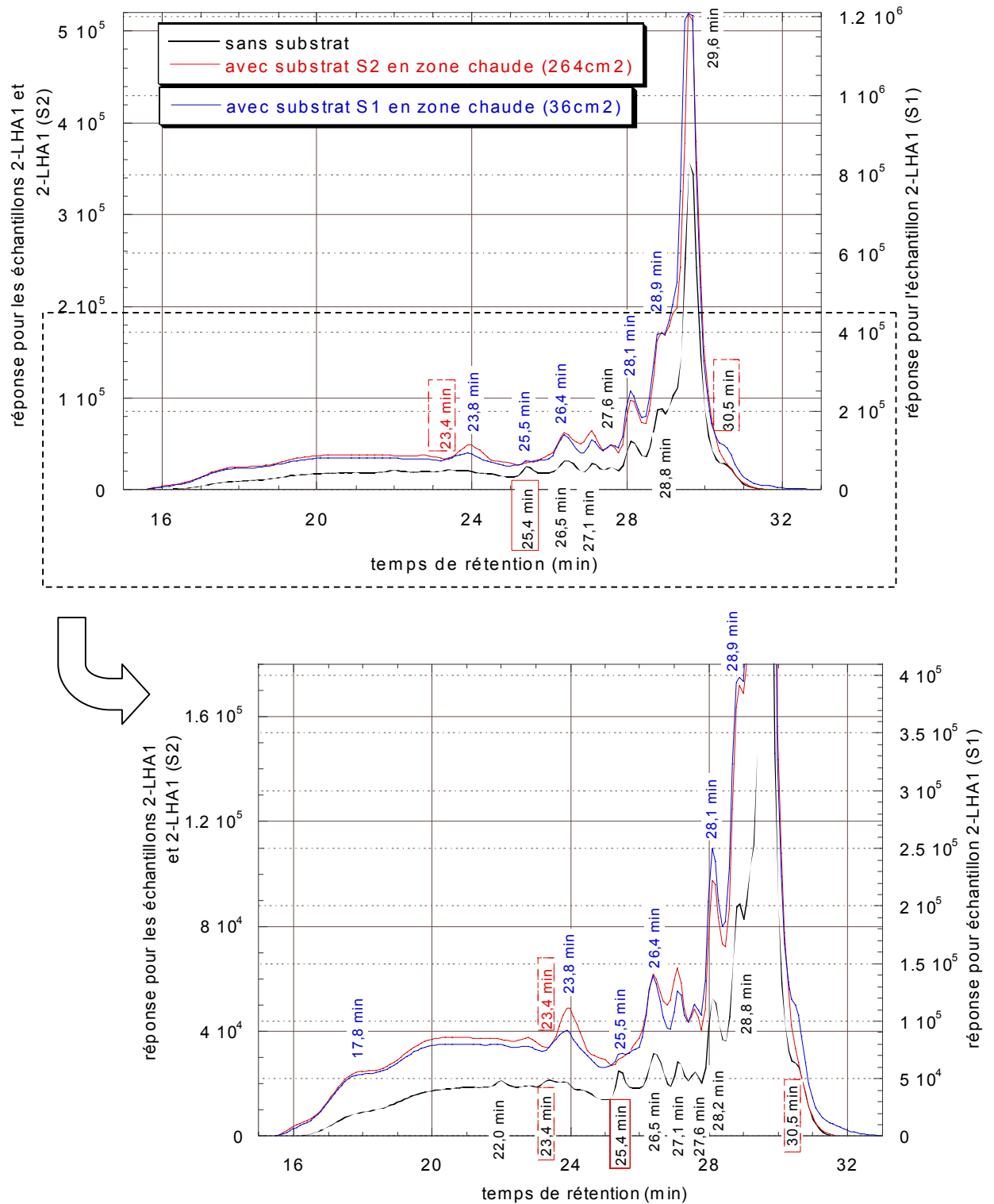


Figure 19 : Analyses par SEC – Effet de l’ajout d’un substrat dans les conditions de dépôt LHA.

Comparaison des chromatogrammes des échantillons 2-LHA₁, 2-LHA₁ (S₁), 2-LHA₁ (S₂) : prélevés à 100°C, dans les conditions de dépôt LHA (t_s=3s), en l’absence et en présence d’un substrat en zone chaude de surface variable (S₁ ou S₂).

La figure 19 superpose les chromatogrammes des échantillons **2-LHA₁**, **2-LHA₁ (S₁)** et **2-LHA₁ (S₂)**.

L'ajout du substrat S₁ en zone chaude induit principalement une forte atténuation de l'aire relative d'un des pics du chromatogramme, correspondant à un temps de rétention de 25,4min. **Ceci confirme l'intervention d'espèces lourdes pour former le dépôt de type LHA.** Contrairement aux conditions de dépôt LFA, où un nombre élevé de pics subit des variations sous l'effet de l'ajout d'un substrat, **les espèces sources du dépôt LHA auraient donc une géométrie ou une forme particulière, bien définie.** A titre indicatif, le temps de rétention associé à ces molécules est compris entre celui du rubrène, de masse 532g.mol⁻¹ (23,3min) et celui du décacyclène de masse 450g.mol⁻¹ (26,0min). Ceci rappelle la gamme de masse, révélée en spectrométrie de masse MALDI-TOF, pour les espèces sources du dépôt LHA, comprise entre environ 400 et 550g.mol⁻¹. Des **HAP plutôt compacts**, occupant des volumes hydrodynamiques intermédiaires, proches des 2 molécules modèles citées, sont envisagées. De plus, d'après la composition de la phase gazeuse en type d'espèces lourdes dans les conditions de dépôt LHA, déterminée par couplage GC/MS, des HAP plans sans C sp³ constituent des précurseurs probables du dépôt. Enfin, on notera que le pic à 25,4min considéré est inexistant dans les conditions de dépôt LFA. **Les espèces sources du dépôt LHA ne sont donc pas présentes ou du moins en quantité très limitée dans les conditions de dépôt LFA.**

L'ajout du substrat S₂ en zone chaude fait disparaître complètement le pic à 25,4min, qui correspond à des espèces sources du dépôt LHA. De plus, on constate la disparition de pics identifiés précédemment comme étant associés à des espèces sources du dépôt LFA (23,4min et 30,5min). Ceci vient confirmer la transition de microtexture observée le long du substrat S₂. Les HAP, qui contribuent fortement au dépôt de PyC LHA et qui sont nécessaires à sa formation, sont déjà fortement appauvris par le dépôt sur les parois chaudes du réacteur, en amont du substrat. Si le substrat développe une surface trop élevée, à force d'appauvrissement, les HAP sources du dépôt LHA finissent par devenir insuffisants pour inhiber la formation d'un PyC LFA. Dans ce cas, on consomme les espèces lourdes sources du dépôt LFA, qui restent présentes en phase gazeuse même dans les conditions de dépôt LHA, bien qu'en moindre quantité que dans les conditions de dépôt LFA.

V - III/ Bilan de l'analyse de la phase gazeuse

L'ensemble de cette étude a permis d'éclairer la compréhension des mécanismes de formation du pyrocarbone, en précisant la nature des précurseurs effectifs des trois catégories principales de microtexture, mises en évidence au cours de la CVD et de la CVI à partir du propane.

Cette étude a également apporté la preuve que la maturation de la phase gazeuse est d'autant plus avancée, que la pression et le temps de séjour sont élevés.

L'ensemble des conclusions de l'analyse de la phase gazeuse sera repris plus en détail au chapitre VI (partie IV – I. 1). Leur corrélation avec les deux autres approches expérimentales (études cinétiques et texturales) permettra de proposer des mécanismes de formation des différentes catégories de pyrocarbone mises en évidence dans cette étude.

<p style="text-align: center;">CHAPITRE VI : Proposition finale de mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires</p>

VI - I/ Mécanismes de formation des 3 microtextures principales mises en évidence : LC (ou LR), LFA (ou LL) et LHA **p204**

VI - I. 1/ Nature des précurseurs effectifs des dépôts **p204**

VI - I. 2/ Mécanismes hétérogènes de formation des 3 microtextures principales **p206**

VI - I. 2. 1/ Formation du PyC LC (ou LR) p206

VI - I. 2. 2/ Formation du PyC LFA (ou LL) p208

VI - I. 2. 3/ Formation du PyC LHA (ou « Laminaire Régénéré, LRe », différent d'un PyC LR) p211

VI - II/ Transitions progressives entre ces 3 microtextures principales **p212**

VI - II. 1/ Formation des pyrocarbones à partir d'espèces légères majoritairement : famille des PyC LCG et PyC LFA **p213**

VI - II. 2/ Formation des pyrocarbones par intervention progressive de HAP : PyC LFA, LMA et LHA **p218**

VI - III/ Bilan sur les mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires **p220**

CHAPITRE VI : Proposition finale de mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires
--

VI - I/ Mécanismes de formation des 3 microtextures principales mises en évidence : LC (ou LR), LFA (ou LL) et LHA**VI - I. 1/ Nature des précurseurs effectifs des dépôts**

Les analyses menées sur la composition de la phase gazeuse ont permis de répondre à certaines interrogations concernant la **nature des précurseurs effectifs** des différentes catégories de pyrocarbone, formé par CVD et CVI à partir du précurseur propane à 950°C.

La nature des groupes d'espèces **B', B et C**, précurseurs respectifs majoritaires des 3 microtextures principales **LC, LFA et LHA** a notamment pu être définie de façon plus ou moins précise, dans le cadre du modèle qualitatif simplifié développé au cours des chapitres précédents (schéma 1).

D'après les analyses par spectrométrie IRTF, **des hydrocarbures en C₃, éventuellement de type radicalaire** (tels que le radical C₃H₅• issu du propylène, C₃H₆), sont proposés comme **espèces B', sources des dépôts de type LC (ou LR)**.

En ce qui concerne la **formation du PyC LFA (ou LL)**, les analyses par spectrométrie IRTF ont mis en évidence expérimentalement la contribution d'**espèces aliphatiques en C₂** au dépôt, **éventuellement sous forme d'éthylène (espèces B)**. L'intervention d'acétylène dans les réactions hétérogènes n'a pas pu être prouvée, peut-être du fait de sa concentration trop élevée en phase gazeuse. Cependant, cette éventualité n'est pas à exclure.

De plus, l'étude de la composition de la phase gazeuse en espèces lourdes, en fonction du rapport S/V, a apporté un nouvel éclairage en termes de précurseurs effectifs du PyC LFA : elle a révélé l'intervention d'un autre groupe d'espèces que les espèces B pour former le dépôt. Il s'agit d'**espèces lourdes dont les masses sont comprises entre environ 300 et 350g.mol⁻¹** (d'après la spectrométrie de masse MALDI-TOF). Des espèces de type **HPAP** (hydrocarbures partiellement aromatiques polycycliques), **non planes**, contenant des **carbones sp³** et donc **réactives** sont envisagées, aux vus des analyses par couplage GC/MS, du fait de leur proportion relativement élevée parmi les espèces lourdes, dans les conditions de dépôt LFA. Enfin, les analyses par SEC laissent supposer une **grande diversité de géométrie de ces espèces**, qui peuvent être de forme plutôt **compacte**, comme de forme plutôt **linéaire**. Des **HAP substitués par des chaînes alkyls** sont aussi envisageables.

Cependant, il a aussi été montré que la **contribution de ces espèces lourdes** (très minoritaires en phase gazeuse) au dépôt de PyC LFA reste **très limitée**. **Les espèces en C₂ (largement majoritaires) demeurent certainement la source principale de formation de cette nature de PyC**. La distinction de 2 étapes parallèles dans le processus hétérogène, à savoir la nucléation et la croissance des couches de graphène, pourrait peut-être expliquer l'intervention de ces 2 groupes d'espèces de nature très différente pour former le dépôt de PyC LFA. Ces étapes seront détaillées dans la suite de cette partie.

A ce stade, il est intéressant d'introduire les résultats des travaux de N. Reuge, évoqués en partie I - II. 2. 2 [Reuge, 2002]. La modélisation du dépôt de PyC LFA (ou LL) à partir d'une seule « espèce moyenne », C₂H_{14/3}, représentative du groupe d'espèces B, est suffisante pour reproduire correctement les comportements cinétiques en CVD. Par contre, le modèle devient insuffisant pour simuler les comportements en CVI. En effet, des essais expérimentaux menés sur l'infiltration de pores modèles ont montré la nécessité de complexifier le modèle de départ, pour la formation du PyC LFA. Il a été utile d'introduire un deuxième groupe d'espèces sources de ce pyrocarbone, pour pouvoir reproduire, par la modélisation, les profils d'épaisseur de dépôt le long du pore, qui mettent en évidence une rupture de pente. Ces nouvelles espèces sources du dépôt seraient présentes en très faible quantité en phase gazeuse, par rapport à l'autre groupe d'espèces (supposées en C₂), et conduiraient à des cinétiques de dépôts plus élevées. Ces résultats et hypothèses sont en accord avec les 2 groupes d'espèces, mis en évidence au cours de nos études de la composition de la phase gazeuse, et définis comme précurseurs effectifs du PyC LFA.

Enfin, les analyses de la composition de la phase gazeuse en espèces lourdes, en fonction du rapport S/V, ont apporté la preuve de la **contribution importante d'espèces lourdes au dépôt LHA**, supposée jusqu'à maintenant. Les **espèces C** seraient plutôt des **hydrocarbures polycycliques totalement aromatiques**, sans atomes de carbone de type sp³, **planes** et très peu **réactives**, par rapport aux espèces lourdes sources du dépôt LFA. Ces HAP, mis en évidence par couplage GC/MS, sont effectivement des espèces très nettement majoritaires par rapport aux espèces de type HPAP, parmi l'ensemble des espèces lourdes formées dans les conditions de dépôt LHA. Néanmoins, ils demeurent **très nettement minoritaires dans la composition globale de la phase gazeuse, où les espèces aliphatiques prédominent largement**. D'après la spectrométrie de masse MALDI-TOF, les HAP sources du dépôt LHA sont nettement plus lourds que les HPAP sources du dépôt LFA. La formation de ces espèces C, dont la **masse est comprise entre environ 400 et 550g.mol⁻¹**, nécessite un degré de maturation de la phase gazeuse plus élevé, que celui nécessaire à la formation des espèces lourdes précurseurs du dépôt LFA. Enfin, les études par SEC ont montré la **géométrie précise** des molécules C, qui sont considérées comme étant des **HAP plutôt compacts**. D'après l'ensemble de ces caractéristiques, des molécules formées d'une **dizaine de cycles aromatiques** peuvent être proposées (voir tableau 1).

Aux vues de ces résultats, le schéma 1 présente un modèle qualitatif final, très simplifié, dûment complété, concernant la formation des 3 microtextures principales de PyC, mises en évidence au cours de la CVD et de la CVI, à partir du précurseur propane, à 950°C, sous pression réduite ($P \leq 8 \text{ kPa}$). Seuls les précurseurs effectifs, qui contribuent majoritairement aux différents dépôts, y figurent.

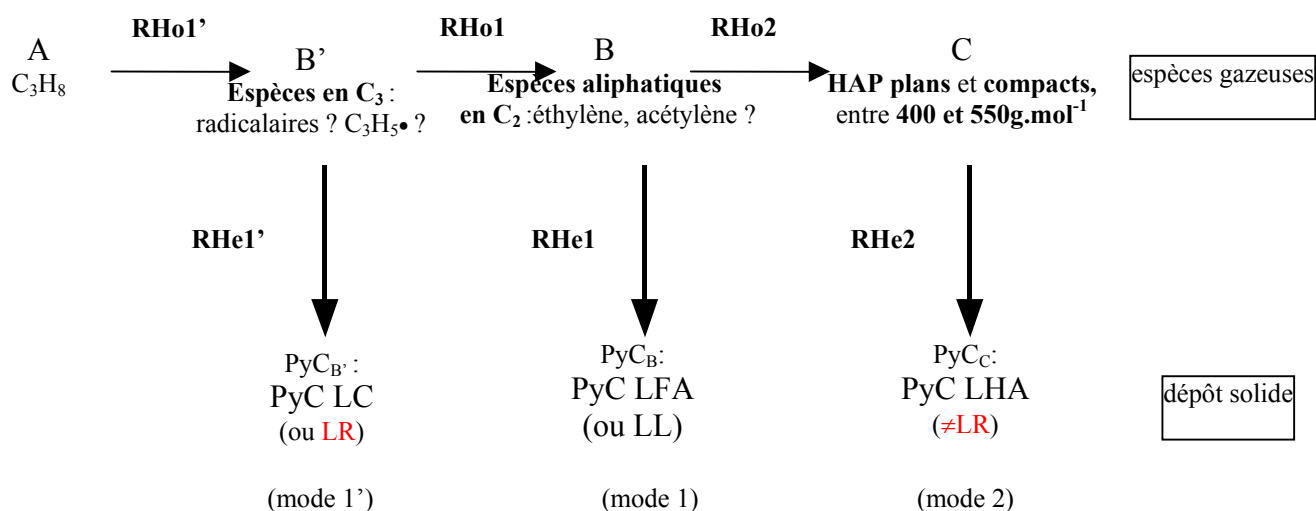


Schéma 1 : Modèle qualitatif simplifié de formation des PyC laminaires au cours de la CVD et CVI, à partir du propane, à 950°C, pour $P \leq 8 \text{ kPa}$.

C'est l'avancement de la maturation de la phase gazeuse au cours des réactions homogènes, qui va induire la formation préférentielle de l'un des 3 types de précurseurs effectifs des dépôts et ainsi favoriser la formation d'un PyC de nature donnée, au cours de réactions hétérogènes, selon l'un des 3 modes principaux de dépôt.

Ces réactions hétérogènes seront détaillées dans la partie suivante, en corrélant les résultats des différentes études menées au cours de l'ensemble du travail : analyses de la phase gazeuse, études cinétiques, analyses de la texture et de la structure des PyC. Pour chaque nature de PyC, nous avons pris soin de distinguer la nucléation et la croissance des couches de graphène, en tant qu'étapes parallèles constituant le processus hétérogène.

VI - I. 2/ Mécanismes hétérogènes de formation des 3 microtextures principales (tableau 1).

VI - I. 2. 1/ Formation du PyC LC (ou LR)

Ce matériau serait formé quasi-exclusivement à partir d'espèces en C_3 , éventuellement de type radicalaire, précédemment définies, qui correspondent à un degré de

maturation de la phase gazeuse très limité. D'après les études réalisées sur le PyC LR par Bourrat et al. en MET [Bourrat et al., 2002], ces espèces permettraient une **croissance cohérente hétérogène du PyC dans les 3 directions de l'espace**, sur des domaines relativement étendus par rapport aux autres catégories de PyC mises en évidence, dans le cadre de notre étude : la hauteur de cohérence (évaluée par le paramètre N) est nettement plus élevée que pour les PyC LFA et LHA ; la largeur de cohérence, qui correspond à l'extension latérale d'une couche plane sans défaut, est nettement plus élevée que pour le PyC LFA (ou LL), dont les couches présentent de nombreuses courbures marquées. La formation de PyC LC (ou LR) est assimilable à un mécanisme de **croissance cristalline cohérente**, à partir de petites molécules gazeuses, susceptibles de diffuser facilement en surface.

La **croissance** des couches de graphène s'effectuerait **exclusivement en phase hétérogène**, par **chimisorption** de petites espèces radicalaires en C_3 , sur des **sites zig-zag**, situés en bordure des couches en cours de croissance. L'addition de molécules en C_3 sur ces sites induirait la formation de cycles aromatiques supplémentaires, permettant ainsi une croissance latérale cohérente, sous forme de couches planes (tableau 1). Par contre, vu que l'addition se limite aux sites zig-zag, l'extension latérale des couches de graphène (L_2) reste réduite par rapport au PyC LFA ou LL (cf. IV - II.).

L'étape de **nucléation** des couches de graphène demeure, par contre, mal connue. La croissance cohérente des couches, à partir exclusivement de molécules en C_3 qui s'additionnent sur les sites zig-zag, nécessite l'existence d'un **germe bidimensionnel stable formé d'au minimum 2 cycles aromatiques**, tels que le naphthalène, par exemple. La formation de ce germe peut s'effectuer en phase hétérogène à partir de petites espèces gazeuses, adsorbées en surface des plans de graphène (éventuellement chimisorbées sur les sites réactifs de surface). En comparaison à la chimie homogène de formation du naphthalène (cf. tableau 1), cette formation nécessiterait l'intervention d'espèces aliphatiques en C_2 (éthylène, acétylène), en plus de radicaux en C_3 (tels que le propargyl). Il n'est pas non plus exclu que ce germe se forme en phase homogène sous forme d'un hydrocarbure polycyclique réactif, contenant au moins deux cycles aromatiques. La première hypothèse est cependant plus probable du fait du très faible degré de maturation de la phase gazeuse correspondant à la formation du PyC LC (ou LR).

Ces mécanismes hétérogènes de formation du PyC LC (ou LR) induisent la formation d'un **dépôt très anisotrope à l'échelle nanométrique, comme à l'échelle micrométrique**. Ce mode de croissance ordonné entraîne la transmission des défauts de surface du substrat sur toute l'épaisseur du dépôt, à l'échelle micrométrique, sous forme de cônes de croissance traversants en très forte densité.

Enfin *d'un point de vue cinétique*, le **processus hétérogène global**, qui consiste en la nucléation / croissance par chimisorption de petites espèces aliphatiques, est **difficile** par rapport aux réactions homogènes très rapides de formation des précurseurs effectifs du dépôt. **Ce processus contrôle les cinétiques de dépôt qui sont relativement lentes**. La vitesse de dépôt globale est régie par la **concentration des espèces C₃** sources du dépôt.

VI - I. 2. 2/ Formation du PyC LFA (ou LL)

Deux groupes d'espèces de nature très différentes ont été mis en évidence comme précurseurs effectifs du dépôt. Ces espèces résultent d'une maturation moyennement avancée de la phase gazeuse.

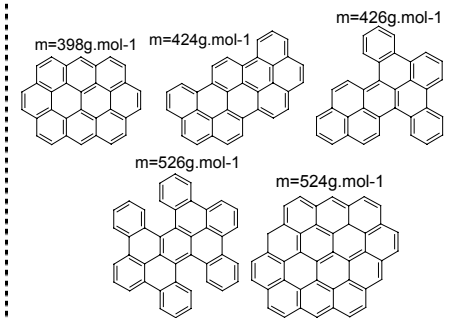
Les **espèces polycycliques de type HPAP**, décrites précédemment, présentes en très faible quantité en phase gazeuse et qui contribuent en proportion très limitée au dépôt, pourraient jouer le rôle de **germes** au cours de l'étape de **nucléation des couches de graphène**. Ces HPAP supposés réactifs se **chimisorberaient** sur les sites réactionnels de surface [Lavenac, 2000, 2001B]. La croissance des couches de graphène s'amorcerait à partir de ces germes supposés non plans et de géométrie très variable, ce qui pourrait en partie expliquer le caractère fortement désorienté de ces couches.

Par rapport à l'étape de nucléation, la **croissance des couches** de graphène constitue **l'étape très nettement dominante du processus hétérogène**, comme en témoigne la forte extension latérale des couches. Cette étape fait appel à l'intervention d'**espèces aliphatiques en C₂**, qui contribuent majoritairement à la formation du dépôt. La **chimisorption** de ces espèces sur des sites réactifs radicalaires, situés en bordure de couche, induirait une **croissance à la fois cohérente et incohérente** : l'addition des espèces en C₂ sur les sites chaises et bateaux entraîne la formation de cycles aromatiques supplémentaires, tandis que l'addition de ces espèces sur les sites zig-zag est responsable de la formation de pentagones, qui induisent des **courbures marquées des couches de graphène** (tableau 1). La proportion de sites zig-zag en bordure de couche étant très nettement majoritaire, les couches de graphène sont particulièrement désorientées, contrairement au PyC LC (ou LR) où la planéité des couches s'explique par la non-contribution d'espèces en C₂ à la croissance des couches.

De plus, le fait que les espèces en C₃ n'interviennent pas dans la formation du PyC LFA semble responsable de la perte d'ordre dans la direction perpendiculaire aux couches. En effet, contrairement au PyC LC, les couches s'empilent sur des hauteurs de cohérences très limitées.

Le mode de croissance du PyC LFA (ou LL) est donc responsable d'un **désordre marqué à l'échelle nanométrique**, qui se traduit par un **faible degré d'anisotropie à**

Degré de maturation de la phase gazeuse	Maturation très limitée	Maturation moyennement avancée	Haut de degré de maturation
Microtextures de PyC Dénomination d'après MOLP	PyC LC Laminaire Colonnaire (= PyC LR véritable)	PyC LFA Laminaire Faiblement Anisotrope (= PyC LL)	PyC LHA Laminaire Hautement Anisotrope (= PyC LRe, Laminaire Régénéré, mais ≠LR)
Degré d'anisotropie optique (A_e en °)	> 18°	10 à 13°	> 18°
Précurseurs effectifs des dépôts : Précurseurs majoritaires (forte contribution au dépôt)	Espèces en C₃ : Espèces radicalaires ? C ₃ H ₃ •, C ₃ H ₅ • ?	Espèces aliphatiques en C₂ : éthylène, acétylène ?	HAP de masses élevées (400-500g.mol⁻¹) Plans et plutôt compacts ? Peu réactifs Exemple de molécules envisageables :
Précurseurs minoritaires (faible contribution au dépôt)	Espèces aliphatiques en C ₂ : éthylène, acétylène ?	HPAP , non plans, de géométrie variable, HAP substitués par des chaînes alkyls ? Espèces réactives ? Masses comprises entre environ 300 et 350g.mol ⁻¹	Espèces en C ₂ ?



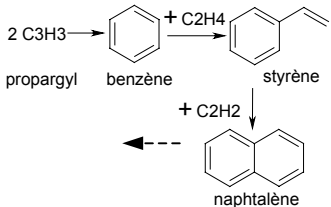
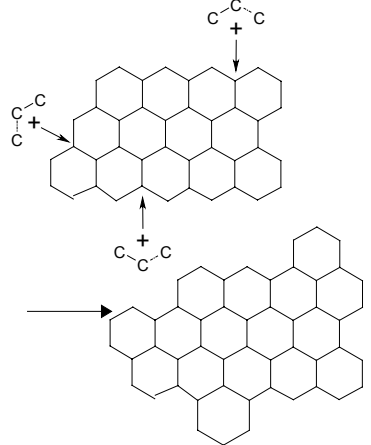
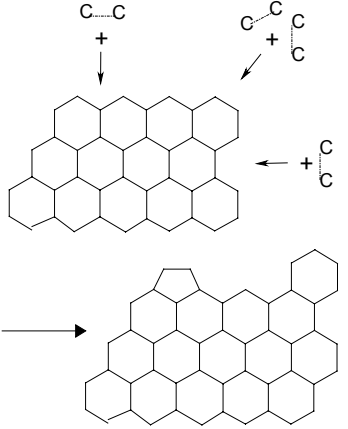
Mécanismes hétérogènes	<p>Nucléation des couches de graphène</p>	<p>Nucléation limitée : Formation hétérogène sur les plans de graphène de germes bidimensionnels stables à partir d'espèces en C₂ et en C₃ ? Exemple :</p> 	<p>Nucléation limitée : Chimisorption des HPAP sur les sites réactifs de surface ?</p>	<p>Processus dominant : Physisorption des HAP indépendamment des sites réactionnels de surface</p>
	<p>Croissance des couches de graphène</p>	<p>Processus dominant : Chimisorption des espèces en C₃ sur les sites zig-zag en bordure de couche</p>  <p>→ couches de graphène planes et peu étendues</p>	<p>Processus dominant : Chimisorption des espèces en C₂ sur les sites bateaux, chaises et zig-zag en bordure de couche</p>  <p>→ couches de graphène de forte extension latérale + courbures marquées</p>	<p>Croissance latérale très limitée Coalescence entre 2 ou 3 HAP physisorbés en surface pour former une couche Intervention limitée d'espèces en C₂ ?</p> <p>→ couches de graphène quasi-planes, avec de légères ondulations, peu étendues</p>

Tableau 1 : Mécanismes de formation des 3 microtextures principales de PyC, formées à partir du propane à 950°C, en CVD et CVI

l'échelle micrométrique. Il induit la formation de **figures de croissance d'une dizaine de nanomètres**, qui forment une **texture régénérative d'aspect granuleux**. Ce phénomène provoque à l'échelle microscopique une très faible densité de cônes de croissance traversants : les défauts de surface du substrat, dont les dimensions sont inférieures à une taille critique, ne sont plus transmis sur toute l'épaisseur du dépôt, comme pour le PyC LC (ou LR), à cause de l'existence de cette sous-texture régénérative. En effet, la croissance du dépôt autour des défauts locaux, créés par les courbures des couches en cours de croissance (par exemple, formation de porosités fermées), au sein de l'épaisseur, induit la perte de mémoire de l'état de surface du substrat.

Enfin, *d'un point de vue cinétique*, comme pour le PyC LC, les réactions homogènes de formation des espèces sources du dépôt LFA sont relativement limitées et rapides. **Ce sont donc les réactions hétérogènes, principalement de croissance des couches, cette fois à partir d'espèces en C₂, qui constituent l'étape cinétiquement limitante.** Ces réactions difficiles induisent des **vitesse de dépôt relativement faibles**, comme pour le PyC LC (ou LR). La **concentration au voisinage du substrat des espèces en C₂**, sources majoritaires du dépôt, contrôle les cinétiques de formation du pyrocarbone.

VI - I. 2. 3/ Formation du PyC LHA (ou « Laminaire Régénéré, LRe », différent d'un PyC LR)

Le dépôt LHA est formé essentiellement à partir de **HAP, plans et compacts, de masses comprises entre 400 et 550g.mol⁻¹**. Ces espèces sont produites, en faibles proportions, à partir du précurseur propane, à la suite d'un long chemin réactionnel en phase homogène : elles correspondent à un haut degré de maturation de la phase gazeuse.

L'étape de nucléation constitue cette fois l'étape nettement dominante du processus hétérogène. Les HAP, plans et peu réactifs, se **physisorbent** sur le substrat, indépendamment de son état de surface [Lavenac, 2000, 2001B].

Les couches de graphène quasi-planes, peu étendues, montrent le **caractère très limité de l'étape de croissance latérale des couches**, contrairement au cas du PyC LFA (ou LL). Les HAP, physisorbés en surface, sont susceptibles de se mouvoir [Bouchard, 1999] pour se recombinaison entre eux et former une couche de graphène d'extension limitée. **Ces étapes de recombinaison pourraient nécessiter l'intervention réduite, au cours de réactions chimiques, de petites espèces en C₂**, qui restent majoritaires en phase gazeuse. Les observations par MET ont montré que les couches de graphène ne sont pas parfaitement planes mais qu'elles présentent de **légères ondulations**. Il est particulièrement intéressant de comparer la distance entre ces très légères courbures (entre environ 0,8 et 1,1nm) avec l'extension latérale des HAP envisagés comme espèces sources du dépôt (environ 1nm – cf.

tableau 1). Cette comparaison montre clairement que les **imperfections des couches de graphène correspondent aux zones de recombinaison entre les HAP**. L'extension latérale moyenne d'une couche de graphène, L_2 , a été estimée à environ 2nm (cf. IV - II. 2. 3). La **recombinaison de 2 ou 3 HAP** suffit donc à former une couche de graphène.

Comme pour le PyC LFA (ou LL) et contrairement au PyC LC (ou LR), les **hauteurs de cohérence** demeurent relativement faibles. Elles correspondent à l'**empilement par physisorption de quelques HAP**, qui peut s'effectuer en surface du substrat ou en phase gazeuse au voisinage du substrat.

Ce mode de croissance du dépôt, à partir de HAP plans, permet l'obtention d'un matériau **très bien organisé à l'échelle nanométrique**, ce qui se traduit par un **haut degré d'anisotropie à l'échelle micrométrique**, comme pour le PyC LC (ou LR) et contrairement au PyC LFA (ou LL). Par contre, ce mode de croissance est responsable de la formation de légers défauts locaux sous forme d'ondulations des couches de graphène ; il ne permet pas l'obtention de couches parfaitement planes comme pour le PyC LC (ou LR), formé à partir de petites espèces en C_3 . Ces imperfections sont responsables de la formation d'une **texture régénérative**, sous forme de cônes fins et allongés, qui prennent naissance au niveau des ondulations [Bourrat et al., 2002]. Comme pour le PyC LFA (ou LL), cette texture régénérative entraîne une très faible densité en cônes de croissance traversants du PyC LHA à l'échelle micrométrique, ce qui le distingue très clairement d'un PyC LR ou LC.

Enfin, **en terme de cinétique**, l'étape hétérogène, où la nucléation par physisorption des HAP domine, est facile et rapide. Contrairement aux PyC LC et LFA, c'est cette fois le **processus homogène de formation des HAP qui constitue l'étape cinétiquement limitante**. La concentration en HAP sources du dépôt joue un rôle prépondérant dans les cinétiques de dépôt. De plus, on notera que la croissance des couches de graphène sous forme de HAP en phase homogène permet des vitesses de dépôt globales nettement plus élevées, que la croissance des couches de graphène en phase hétérogène à partir de petites molécules.

VI - II/ Transitions progressives entre ces 3 microtextures principales

Les différentes conditions explorées au cours de l'étude, pour la CVD et CVI du PyC à partir du précurseur propane à 950°C, ont montré différentes transitions entre les 3 microtextures principales mises en évidence, en faisant varier principalement les paramètres opératoires pression, temps de séjour et S/V.

Ces transitions s'effectuent de façon très progressive : de nombreuses microtextures de transition ont effectivement été révélées (microtexture mixte LG/LC et PyC LG ; microtexture

LMA). Leurs processus de formation, particulièrement complexes, combinent les mécanismes de formation de 2 des 3 microtextures principales, LC (ou LR), LFA (ou LL) et LHA.

La grande diversité de nature des pyrocarbones, ainsi que la complexité des mécanismes mis en jeu sont régies par la **composition locale de la phase gazeuse au voisinage du substrat**, qui comprend les principales espèces sources des dépôts LC, LFA et LHA, à savoir les espèces B', B et C (cf. schéma 1), mais en proportions variables, selon les conditions opératoires. Il est donc utile de définir des **rapports de concentrations d'espèces clés**, ainsi que des **valeurs critiques de ces rapports**, qui contrôlent les différentes transitions observées. On notera que Lieberman et Pierson, ainsi que, très récemment, Dong et Hüttinger, ont adopté une approche similaire [**Lieberman et Pierson, 1974, 1975 ; Dong et Hüttinger, 2002**] (cf. I - II. 1 et 2). Pour la présente étude, 2 rapports clés, faisant intervenir la concentration en phase gazeuse des espèces sources principales, ont été définis : $R_1 = B'/B = C_3/C_2$ et $R_2 = B/C = C_2/HAP$.

Le tableau 2 rassemble l'ensemble des microtextures mises en évidence, leurs précurseurs effectifs principaux, les différentes transitions observées, ainsi que les différents degrés de maturation de la phase gazeuse correspondants.

VI - II. 1/ Formation des pyrocarbones à partir d'espèces légères majoritairement : famille des PyC LCG et PyC LFA

Les mécanismes de formation des PyC de la famille LCG et du PyC LFA consistent principalement en la croissance hétérogène des couches de graphène, par chimisorption de petites espèces en C_3 et en C_2 . Cette étape difficile impose des vitesses de dépôt relativement lentes. C'est le rapport $R_1 = C_3/C_2$ qui va régir les différentes transitions de microtexture.

*Lorsque le rapport R_1 est suffisamment élevé ($R_1 \geq R_1^1$), la formation du dépôt de PyC se fait **quasi-exclusivement à partir d'espèces en C_3** , qui permettent l'obtention d'un dépôt de type **LC ou LR**. La **croissance latérale cohérente, à partir uniquement d'espèces en C_3 et non en C_2** , conduit à des couches parfaitement planes. Il est cependant possible que des espèces en C_2 interviennent en proportion très limitée dans les étapes de nucléation. Les espèces en C_3 semblent également responsables de la croissance du dépôt avec des hauteurs de cohérence relativement élevées.*

*Lorsque le rapport R_1 devient trop faible ($R_1 \leq R_1^3$), le dépôt devient de type **LFA ou LL**, car les espèces en C_3 ne participent plus à la formation du dépôt. La **croissance latérale des couches se fait exclusivement à partir d'espèces en C_2** , responsable de la formation de nombreuses courbures marquées dans les couches de graphène. Le fait que les espèces en C_3 n'interviennent plus dans le dépôt, entraîne une diminution marquée de la taille des domaines cohérents (hauteurs et largeurs de cohérences très limitées).*

Degré d'avancement de la maturation de la phase gazeuse à partir du propane par augmentation de P ou t_s , ou diminution du rapport S/V	Maturation très limitée			Maturation moyennement avancée		Haut de degré de maturation
Principaux précurseurs effectifs des dépôts (d'après modèle qualitatif)	B' Espèces en C_3 : radicaux ($C_3H_3\bullet$) ?	B'+ (B)	B'+(B)	B Espèces aliphatiques en C_2 : éthylène, acétylène ?	B+C	C HAP : masses comprises entre 400 et 550g.mol ⁻¹
Rapports de concentration clés qui régissent les transitions de microtextures	infini	$R_1 = B'/B = C_3/C_2$			$R_2 = B/C = C_2/HAP$	
Transitions de microtexture observées par augmentation de P ou t_s, ou diminution du rapport S/V (dénominations d'après MOLP)	<i>PyC Laminaires Granulaires - Colonnaires (LGC)</i>			<i>PyC Laminaires</i>		
	LC (dont LR)	<i>Microtextures mixtes (LG/LC)</i>	LG	LFA (LL)	LMA (LL)	LHA (LRe, ou ex-LR Féron)
Caractéristiques à l'échelle micrométrique : degré d'anisotropie optique (MOLP)	Plutôt élevé ($A_e > 18^\circ$?)	Intermédiaire (A_e : 14 à 18° ?)	Plutôt faible ($A_e \leq 13^\circ$?)	A_e : 10 à 13°	A_e : 14 à 18°	$A_e > 18^\circ$
Caractéristiques à l'échelle nanométrique (MET)	- N élevé - extension latérale limitée - couches planes (cf. PyC LR [Bourrat et al., 2002])		- N élevé - extension latérale élevée - parfois courbures sur les couches	- N limité - Extension latérale élevée - couches avec courbures marquées	- N limité - couches étendues avec courbures + couches peu étendues quasi-planes	- N limité - extension latérale limitée - couches quasi-planes : parfois légères ondulations

Tableau 2 : Ensemble des microtextures de PyC, ainsi que des transitions, observées en CVD et CVI, à partir du précurseur propane, à 950°C.

Enfin, *pour des valeurs intermédiaires du rapport R_1* , une microtexture de transition de type **LG**, intermédiaire entre celles des PyC LC et LFA, est obtenue. Le dépôt LG combine les mécanismes de formation des dépôts LC et LFA : **la croissance latérale des couches de graphène se fait à la fois à partir d'espèces en C_2 et en C_3 . L'addition des espèces en C_2 sur les sites bateaux et les sites chaises, ainsi que l'addition des molécules en C_3 sur les sites zig-zag induit une croissance latérale cohérente, tandis que l'addition des molécules en C_2 sur les sites zig-zag induit la formation de courbures marquées.** Par rapport au dépôt LC ou LR, où la croissance latérale se limite aux sites zig-zag, le dépôt LG possède des couches, d'extension latérale nettement plus élevée, mais présentant des imperfections sous forme de courbures. On notera que l'intervention d'espèces en C_3 permet de garder des hauteurs de cohérences relativement élevées, contrairement au cas du PyC LFA ou LL. Enfin, les courbures des couches sont responsables de l'existence de la texture granulaire. La **taille de ces grains** est contrôlée par la **quantité relative de ces courbures par rapport aux zones cohérentes**, elle-même imposée par la proportion des espèces en C_2 par rapport aux espèces en C_3 . Lorsque le rapport R_1 diminue, les courbures sont en proportion de plus en plus élevées et la taille des grains devient de plus en plus faible. Il devient alors très difficile de distinguer un PyC LG d'un PyC LFA, qui possède aussi une texture granuleuse à l'échelle nanométrique. Lorsque le rapport R_1 augmente, les courbures se raréfient, la taille des grains (nettement visibles en MOLP) augmente et le degré d'anisotropie augmente à l'échelle nanométrique et micrométrique.

Enfin, *toujours pour des valeurs intermédiaires de R_1 , si ce rapport devient trop important ($R_1^1 \leq R_1 \leq R_1^2$)*, et si le **rapport S/V est suffisamment élevé**, des **microtextures mixtes LG/LC** peuvent être obtenues : un dépôt de type LG est obtenu au voisinage du substrat, puis la microtexture transite vers un PyC LC ou LR le long de l'épaisseur du dépôt. Si au début de la formation du dépôt, les **espèces en C_2** sont présentes en proportion suffisamment faibles, **elles vont s'appauvrir préférentiellement aux espèces en C_3 au cours du dépôt.** En effet, l'addition des espèces en C_2 sur les sites zig-zag est plus facile que l'addition des espèces en C_3 sur ces mêmes sites. De plus, les espèces en C_2 sont plus rapidement consommées car elles interviennent aussi sur les sites chaises et bateaux, contrairement aux espèces en C_3 . Une fois les espèces en C_2 appauvries, le dépôt devient de type LC ou LR.

D'un point de vue cinétique, tant que des espèces en C_3 interviennent dans la formation des dépôts (famille des PyC LCG), même si leur contribution est limitée (par rapport aux espèces en C_2), **leur concentration contrôle les cinétiques de dépôt.** L'addition des espèces en C_3 sur les sites zig-zag, relativement difficile, constitue effectivement l'étape cinétiquement limitante du processus hétérogène.

- **Transitions cinétiques et microtexturales observées en CVD** (cf. figure 1)

A partir du précurseur propane, à 950°C, dans les diverses conditions explorées, il semble impossible de former un dépôt de PyC LC ou LR en CVD. L'emploi de paramètres qui favorisent un très faible degré de maturation de la phase gazeuse (faibles pression, très faibles temps de séjour, rapport S/V élevé), ne suffit pas à rendre le rapport R_1 assez élevé ($\leq R_1^1$) : la concentration relative des espèces en C_2 reste trop importante.

Seule l'obtention d'un PyC de microtexture mixte LG/LC est obtenue à faible pression (0,5kPa), pour un temps de séjour très faible (0,065s), à condition que le rapport S/V soit suffisamment élevé (en périphérie d'une préforme fibreuse). A pression plus élevée (5kPa), dans des conditions équivalentes de temps de séjour (0,1s) et du rapport S/V, on transite vers une microtexture purement de type LG, car le rapport R_1 diminue sous l'effet de l'augmentation de pression. En effet, la formation des espèces en C_3 (telles que le propylène) est nettement défavorisée par une augmentation de pression, tandis que la formation des espèces en C_2 (telles que l'acétylène) est favorisée par une augmentation de pression (cf. V - I. 2. 2). **A temps de séjour très faible et rapport S/V élevé, une transition microtexturale LG→LG/LC est donc induite par une diminution de pression. Le comportement cinétique reste similaire (domaine 1 et 1') :** les vitesses de dépôt sont contrôlées par la concentration des espèces en C_3 , sources du dépôt, qui passent par un maximum de concentration à faible temps de séjour, quelle que soit la pression.

Enfin à pression et rapport S/V fixés, une transition microtexturale LG (ou LG/LC)→LFA est observée par augmentation du facteur temps de séjour, ce qui s'explique par une diminution du rapport R_1 . Ce dernier devient inférieur à R_1^3 , sous l'effet d'une disparition progressive des espèces en C_3 sources du dépôt : elles sont consommées en phase homogène pour former des espèces gazeuses plus maturées (cf. V - I. 2. 1). **Cette transition s'accompagne d'un changement de comportement cinétique du domaine 1' vers le domaine 2.** Les espèces en C_2 , qui contrôlent maintenant la cinétique de dépôt, sont alors présentes en quantité trop importante en phase gazeuse et **satulent les sites réactionnels de surface** : les vitesses de dépôt sont alors indépendantes de la concentration de ces espèces.

- **Rappel de quelques comportements observés en CVI** (cf. IV - I. 3 et IV - III. 1)

S'il n'a pas été possible d'observer un dépôt LC ou LR en CVD, un tel dépôt a pu se former en CVI, pour des conditions expérimentales qui permettent d'obtenir un rapport R_1 suffisamment élevé, en périphérie de préforme, dans le milieu libre. Pour une pression de 0,5kPa et un temps de séjour de 0,065s, une transition **LG→LG/LC→LC (ou LR)** est effectivement observée entre la périphérie et le cœur de la préforme. Cette transition s'explique par un **appauvrissement préférentiel des espèces en C_2 par rapport aux espèces**

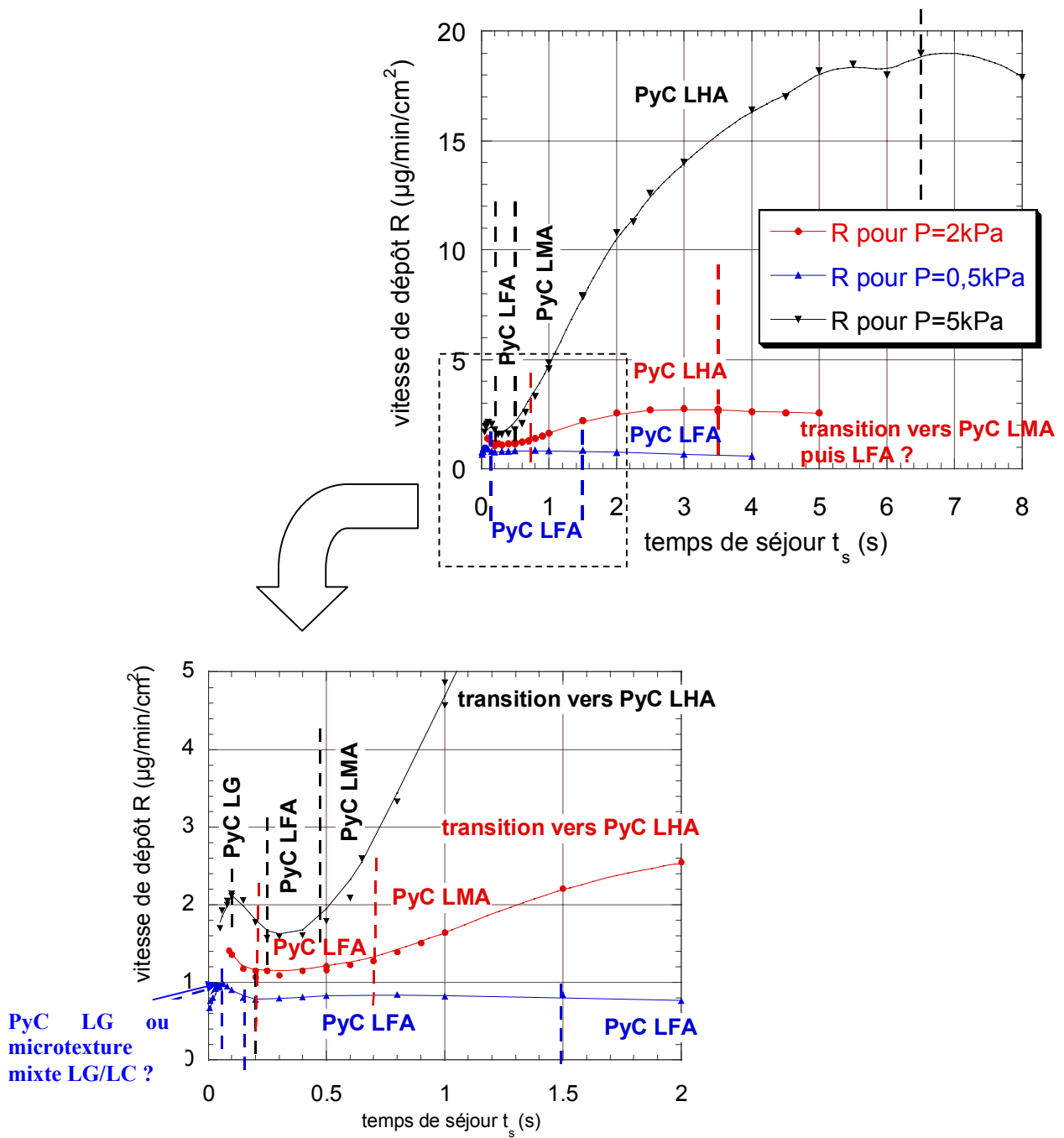


Figure 1 : Corrélation de l'étude cinétique et microtexturale pour la CVD du PyC à partir du précurseur propane à 950°C

C_3 (lié à la consommation de ces espèces au cours des processus hétérogènes), **lorsque la profondeur d'infiltration augmente**. Ce phénomène induit une augmentation très importante du rapport R_1 , qui finit par devenir supérieur à R_1^1 , lorsque les espèces en C_2 ont presque totalement disparu. La microtexture transite alors vers un PyC LC ou LR.

Par contre, si le rapport R_1 est trop faible en périphérie de préforme (proche de R_1^3), cette transition n'est plus possible. A 5kPa et 0,1s (dans le milieu libre), le PyC reste de type LG dans toute la préforme, voire transite vers un PyC LFA à cœur. Les espèces en C_3 , nettement minoritaires par rapport aux espèces en C_2 , en périphérie de préforme, sont appauvries préférentiellement aux espèces en C_2 , lorsque la profondeur d'infiltration augmente.

VI - II. 2/ Formation des pyrocarbones par intervention progressive de HAP : PyC LFA, LMA et LHA

La formation des PyC LFA, LMA et LHA fait intervenir progressivement des espèces lourdes aromatiques en proportion de plus en plus importante, dans l'étape de nucléation des couches de graphène, tandis que la contribution des espèces en C_2 , dans la croissance des couches de graphène, est de plus en plus limitée pour les PyC LFA, LMA et LHA. Cette fois, c'est donc le rapport $R_2 = B/C = C_2/HAP$, qui fait intervenir les concentrations des espèces majoritaires sources des dépôts LFA et LHA, qui va imposer les différentes transitions entre ces microtextures. On notera que, dans tous les cas, ce rapport reste élevé car les espèces en C_2 sont toujours des espèces majoritaires en phase gazeuse par rapport aux HAP.

Lorsque le rapport R_2 est trop élevé ($R_2 \geq R_2^1$), les HAP sources du dépôt LHA, sont quasi-inexistants en phase gazeuse. Ils ne sont pas présents en proportion suffisante pour inhiber la croissance latérale désordonnée des couches de graphène et ils ne participent pas au dépôt : le dépôt reste alors de type **LFA ou LL**.

Lorsque le rapport R_2 est suffisamment faible ($R_2 \leq R_2^2$), les HAP considérés sont présents en phase gazeuse en proportion suffisante pour **bloquer complètement le processus de croissance latérale à partir des espèces en C_2** , propre au dépôt LFA. Le dépôt est de type **LHA** : il est essentiellement formé à partir de ces HAP.

Pour des valeurs intermédiaires de R_2 , les HAP sources du dépôt LHA interviennent dans la formation du dépôt en proportion plus ou moins importante. Le dépôt est de type **LMA**. Il combine les mécanismes de formation du PyC LFA et LHA : il est formé à la fois à partir des espèces en C_2 sources du dépôt LFA et à partir des HAP sources du dépôt LHA. Il contient donc à la fois des couches courbées de forte extension latérale et des couches planes

d'extension latérale réduite. A l'échelle micrométrique, il présente donc un degré d'anisotropie intermédiaire entre celui d'un PyC LFA et celui d'un PyC LHA.

D'un point de vue cinétique, lorsque les HAP sources du dépôt LHA contribuent à la formation du dépôt (LMA ou LHA), ceci quelle que soit l'importance de leur contribution, **la cinétique de dépôt globale est alors imposée par les réactions homogènes de formation de ces espèces**. La concentration de ces HAP contrôle la vitesse de dépôt globale. **L'intervention progressive à la formation du dépôt, des HAP, de type C (schéma 1), en proportion de plus en plus importante s'accompagne d'une nette augmentation des vitesses de dépôt.**

- **Transitions cinétiques et microtexturales observées en CVD (figure 1)**

Pour un rapport S/V fixé, une transition LFA (ou LL)→LMA→LHA, associée à une transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3, est classiquement observée, par augmentation du facteur pression ou temps de séjour. Ceci s'explique par une diminution du rapport R_2 , due à une maturation de la phase gazeuse d'autant plus avancée que la pression ou le temps de séjour est élevé, ce qui a été clairement mis en évidence au cours de nos travaux. La transition cinétique du domaine 2 vers le domaine 3, marquée par une nette augmentation des vitesses de dépôt, coïncide avec la valeur critique R_2^1 et correspond au début de l'intervention des HAP de type C à la formation du dépôt.

A faible pression (0,5kPa), pour des temps de séjour pas trop faibles, l'augmentation de ce dernier facteur n'induit pas une maturation de la phase gazeuse, vers les HAP considérés, suffisante pour permettre la transition précédente. Le rapport R_2 demeure trop élevé (supérieur à R_2^1) et **la microtexture demeure de type LFA (ou LL) malgré l'augmentation du temps de séjour.**

Même pour des valeurs du rapport R_2 inférieures à R_2^2 , **les HAP sources du dépôt LHA, restent des espèces nettement minoritaires en phase gazeuse.** De plus, elles contribuent fortement à la formation du dépôt. Elles sont donc **susceptibles de s'appauvrir très facilement**, même en CVD où le rapport S/V demeure pourtant limité.

Pour un rapport S/V faible (cas du plot cylindrique utilisé pour les études cinétiques), **des pressions et des temps de séjour suffisamment élevés, une transition LHA→LMA→LFA, inverse à la précédente, associée à une transition cinétique du domaine 3 vers le domaine 4, est supposée, lorsque le temps de séjour augmente :** elle s'accompagne effectivement d'une chute des vitesses de dépôt et du degré d'anisotropie optique [Féron, 1999A]. Cette transition est due à une augmentation du rapport R_2 , sous l'effet d'un **appauvrissement trop important en HAP de type C**, à cause de la consommation hétérogène de ces espèces pour former un dépôt de type LHA sur les parois

chaudes du réacteur, en amont du substrat. La phase gazeuse passe trop lentement dans la zone chaude : elle n'a pas le temps d'être renouvelée en ce type d'espèces avant d'arriver au niveau du substrat.

Pour des rapports S/V nettement plus importants (substrat de type nid d'abeille de surface élevée tel que S₂) **et pour des temps de séjour plus faibles, le dépôt transite d'une microtexture de type LHA vers une microtexture de type LMA ou LFA le long du substrat** (cf partie V – II. 2. 2). Là encore, un appauvrissement en HAP de type C intervient, tandis que les espèces en C₂ sont encore majoritairement présentes en phase gazeuse.

- **Comportements en CVI**

Le rapport S/V beaucoup plus élevé en CVI favorise très nettement les réactions hétérogènes par rapport aux réactions homogènes. **Si l'on se place dans des conditions de dépôt qui permettent la formation d'un dépôt de type LHA en périphérie de préforme, il n'est cependant pas possible d'obtenir un dépôt de microtexture uniforme sur l'ensemble de la préforme.** Lorsque la profondeur d'infiltration augmente, l'appauvrissement rapide des HAP sources du dépôt LHA et l'absence de renouvellement de ces espèces, alors que les espèces en C₂ sont encore présentes en proportion importante, entraîne une augmentation marquée du rapport R₂. Une transition **LHA→LMA→LFA**, plus ou moins brutale, est donc toujours observée sous l'effet d'une augmentation de la profondeur d'infiltration.

VI - III/ Bilan sur les mécanismes de formation des pyrocarbones laminaires

En définitive, il existe donc deux mécanismes nettement distincts pour former un dépôt de pyrocarbone très organisé :

- une croissance des couches de graphène, totalement en phase hétérogène, par un mécanisme de croissance cristalline cohérente, à partir de petites espèces, qui se chimisorbent (PyC LC ou LR).

- une « croissance homogène des plans de graphène », sous forme de HAP formés en phase gazeuse, qui se physisorbent pour former le dépôt (PyC LHA).

Le second processus s'accompagne de vitesses de dépôt nettement plus élevées que le premier : il est effectivement nettement plus facile de faire croître des cycles aromatiques sous forme de HAP en phase gazeuse, que de faire croître une couche de graphène de façon cohérente selon un processus hétérogène.

L'ensemble des autres microtextures obtenues (telle que la microtexture LFA ou LL) combine finalement à la fois la croissance en phase gazeuse et en phase hétérogène (avec une

domination des réactions hétérogènes pour les PyC LFA). Les dépôts obtenus possèdent des degrés d'organisation variables, qui restent inférieurs à ceux des PyC LC (ou LR) et LHA.

CHAPITRE VII : Conclusion générale

L'élaboration des composites C/C par voie gazeuse consiste à venir déposer au sein d'une préforme fibreuse en carbone un dépôt solide de pyrocarbone (PyC) élaboré à partir d'un hydrocarbure gazeux. La maîtrise du processus industriel complexe que constitue la CVI, nécessite une compréhension fine des mécanismes de formation des différentes natures de pyrocarbone. Les présents travaux se sont précisément inscrits dans cette optique et ont pris la suite de ceux menés par Féron et Lavenac au LCTS [Féron, 1998, 1999A et B ; Lavenac, 2000, 2001A et B]. En CVD du pyrocarbone, à partir du précurseur propane, à 2kPa, ces derniers avaient mis en évidence une transition microtexturale d'un PyC Laminaire Lisse (LL) vers un PyC Laminaire Rugueux (LR), par augmentation des facteurs température et temps de séjour. Les conclusions de leurs travaux aboutissent à l'élaboration d'un modèle qualitatif simplifié, qui explique la formation de ces deux natures de pyrocarbone, selon deux modes de dépôt distincts (cf. schéma 1) : ils proposent la formation du PyC LL par un mécanisme de chimisorption d'espèces aliphatiques en C₂ et la formation du PyC LR par un mécanisme de physisorption de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques).

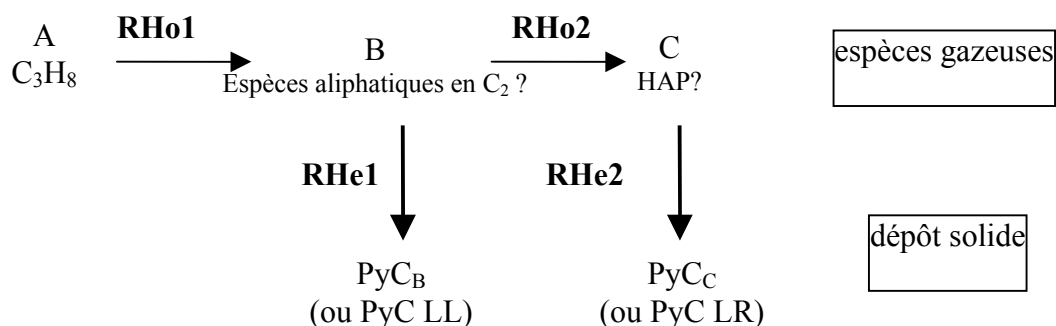


Schéma 1 : Modèle de formation des PyC LL et LR selon Féron

Ce modèle a servi de point de départ pour la présente étude. Il s'agissait d'approfondir la compréhension des mécanismes de formation du PyC LL et du PyC LR, plus particulièrement la **compréhension des étapes hétérogènes**, qui demeuraient mal connues. Dans ce but, il a été choisi d'étudier la **CVD du pyrocarbone**, à partir du **précurseur propane**, à **950°C**, en fonction du facteur **pression** et du **rapport S/V** (non étudiés jusqu'alors), ainsi que du facteur **temps de séjour**. La CVI du pyrocarbone, qui met en jeu des rapports S/V très élevés, a également été abordée. Trois types d'approches expérimentales ont été progressivement corrélés : une étude des cinétiques des dépôts, une étude de la texture des dépôts à l'échelle micrométrique et nanométrique, et enfin une analyse de la composition de la phase gazeuse.

A 2kPa, Féron avait montré que la transition microtexturale LL→LR, par augmentation du temps de séjour, s'accompagne d'une transition de comportement cinétique, marquée par une nette augmentation des vitesses de dépôt. La présente *étude cinétique* a permis de mettre en évidence une forte dépendance de cette transition cinétique et microtexturale avec la pression totale. Il a notamment été montré **l'existence d'une pression seuil** (pression totale et pression partielle en HAP sources du dépôt LR) à partir de laquelle la transition est possible. Des grandeurs cinétiques quantitatives, telles que des ordres réactionnels apparents par rapport à la pression totale, utiles à la modélisation des processus de dépôt, ont également été déterminées : un ordre quasi-nul a été associé à la formation du PyC LL, tandis qu'un ordre élevé, proche de 2 a été associé à la formation du PyC LR. Enfin, un **comportement cinétique singulier**, jamais mis en évidence jusqu'alors, a été révélé pour des conditions de **très faibles temps de séjour**. Ce comportement n'a pas pu être expliqué par le modèle de Féron, ce qui a conduit à complexifier ce modèle par l'ajout d'un nouveau mode de dépôt, correspondant à des réactions homogènes très limitées (très faible degré de maturation de la phase gazeuse).

L'étude des microtextures des dépôts obtenus en CVD, par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) et par microscopie électronique à balaye (MEB), avait pour but d'associer une nature de pyrocarbone à chacun des comportements cinétiques observés, ceux-ci étant révélateurs de mécanismes de formations particuliers. La plupart des microtextures observées possédait des caractéristiques particulières, qui ne permettaient pas de ranger ces matériaux parmi les différentes catégories de la classification couramment utilisée pour caractériser les dépôts de PyC, dans le cadre des matériaux composites [**Lieberman et Pierson, 1974, 1975**]. Pour faciliter la désignation de ces matériaux dans la suite du mémoire, de **nouvelles dénominations ont été proposées**. Ces appellations tiennent compte à la fois de l'aspect des dépôts observés en MOLP et de leur degré d'anisotropie optique. La transition de comportement cinétique, correspondant à une forte augmentation des vitesses de dépôt, avait été associée par Féron à la transition microtexturale LL→LR. Ceci a été remis en cause par les présents travaux. Il a été établi qu'il s'agissait en fait d'une **transition LL (rebaptisé LFA, Laminaire Faiblement Anisotrope)→LHA (Laminaire Hautement Anisotrope)**. Comme le PyC LR, le PyC LHA possède un haut degré d'anisotropie optique, ce qui a induit la confusion. Par contre, en MOLP, il présente un aspect clairement différent du véritable PyC LR : il ne possède pas les figures de croissance caractéristiques d'un PyC LR, ce qui est révélateur de mécanismes de formation des PyC LHA et LR nettement distincts. Enfin, le **comportement cinétique singulier** mis en évidence à très faible temps de séjour, a été associé à des **microtextures particulières, appartenant à la famille des pyrocarbones Laminaires Granulaires-Colonnaires, (LGC)**. Dans des conditions de faible pression et de faible temps de séjour, la microtexture de PyC obtenue (microtexture mixte LG/LC) se rapproche d'une microtexture de type LR véritable, bien que ce matériau possède un degré

d'anisotropie optique légèrement plus faible. Des observations des différentes natures de PyC, obtenus par CVD, ont été réalisées par microscopie électronique en transmission (MET). L'observation des couches de graphène en cours de croissance et la détermination de paramètres structuraux et texturaux a permis de confirmer et de préciser les transitions microtexturales précédemment établies, et de mieux comprendre les mécanismes de croissance des différents pyrocarbones.

Enfin, *le comportement de ces différents matériaux a été étudié en CVI*. En MOLP, différentes transitions microtexturales ont été mises en évidence, selon les conditions d'infiltration. On retiendra plus particulièrement, que **s'il n'a pas été possible de former un PyC LR véritable en CVD à partir du propane, ceci semble possible en CVI** : entre la périphérie et le cœur de la préforme, une transition de microtexture LG→LC (très certainement équivalent à LR), qui s'accompagne d'une augmentation du degré d'anisotropie optique, a été effectivement mise en évidence, dans des conditions de faible pression et de très faible temps de séjour. On retiendra également **qu'il ne semble pas possible d'obtenir une microtexture homogène de PyC LHA au sein d'une préforme** : une transition LHA→LFA (ou LL) est observée par augmentation de la profondeur d'infiltration.

Dans les conditions explorées de CVD et de CVI, trois microtextures principales de pyrocarbone ont donc finalement été mises en évidence : un PyC LC (a priori équivalent au PyC LR véritable), un PyC LFA (ou LL) et un PyC LHA (différent d'un PyC LR). *L'étude de la phase gazeuse* avait pour but de déterminer la **nature des principaux précurseurs effectifs** de ces trois types de dépôts, notamment en faisant varier le rapport S/V. L'analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces légères, par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), a permis de **proposer la formation du PyC LC (ou LR) à partir de petites espèces radicalaires en C₃**. Cette étude a également permis d'apporter une **preuve de l'intervention d'espèces aliphatiques en C₂** (telle que l'éthylène) **à la formation du dépôt LFA (ou LL)**. Enfin, une analyse approfondie de la composition de la phase gazeuse en espèces lourdes, au moyen de 3 techniques (couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse, spectrométrie de masse MALDI-TOF et chromatographie d'exclusion stérique) a notamment permis de **prouver la forte contribution de HAP au dépôt de PyC LHA**, envisagée jusqu'à maintenant, et de préciser leur nature : il s'agit de **HAP de masses élevées (comprises entre 400 et 550g.mol⁻¹), supposés plans et compacts**.

La corrélation de l'ensemble des trois approches expérimentales a finalement permis de proposer des **mécanismes de formation pour l'ensemble des microtextures mises en évidence en CVD et en CVI**. Des mécanismes de formation des trois microtextures principales LC, LFA et LHA ont été proposés. Les processus hétérogènes ont été plus particulièrement exposés, en prenant soin de distinguer les étapes de nucléation et de

croissance. Un modèle qualitatif très simplifié, inspiré de Féron, a pu finalement être proposé (schéma 2).

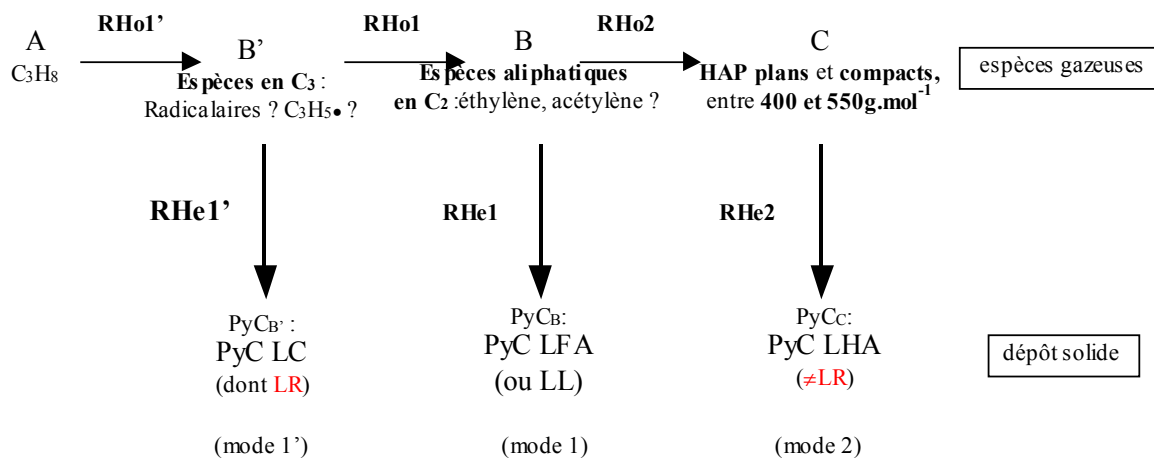


Schéma 2 : Modèle qualitatif très simplifié de formation des 3 microtextures principales obtenues en CVD et CVI à partir du propane

Enfin, les **différentes transitions microtexturales observées, LC→LFA→LHA, par augmentation des facteurs pression et temps de séjour ou diminution du rapport S/V**, sont induites par des changements de composition de la phase gazeuse. **L'introduction de 2 rapports clés**, qui font intervenir les concentrations des principales espèces sources des dépôts (B', B et C), ainsi que des **valeurs critiques pour ces rapports**, a apporté des explications aux changements progressifs de microtexture observés. Ces derniers s'effectuent par passage par des microtextures de transition, plus ou moins complexes (LG/LC, LG et LMA), qui combinent les mécanismes de formation de deux des trois microtextures principales.

En définitive, il existe deux mécanismes nettement distincts conduisant à un pyrocarbone très organisé (à forte anisotropie) :

- une croissance des couches de graphène, lente, totalement en phase hétérogène, par un mécanisme de croissance cristalline cohérente, à partir de petites espèces, qui se chimisorbent (PyC LC ou LR).

- une « croissance homogène des plans de graphène », rapide, sous forme de HAP formés en phase gazeuse, qui se physisorbent pour former le dépôt (PyC LHA).

Au vu du haut degré d'anisotropie optique du PyC LHA, comparable à celui du PyC LR, il sera intéressant d'évaluer précisément les propriétés thermo-mécaniques de ce matériau, afin d'évaluer son potentiel industriel. S'il présente l'avantage d'être formé avec des cinétiques nettement plus rapides que le PyC LR, le PyC LHA présente néanmoins un

sérieux inconvénient. Du fait de son mécanisme de croissance à partir de HAP très minoritaires en phase gazeuse, qui s'appauvrissent très rapidement, il semble impossible de former un dépôt de PyC LHA au sein d'une préforme fibreuse par CVI isotherme–isobare à partir du précurseur propane, contrairement au cas du PyC LR. Cependant, il n'est pas exclu que d'autres techniques de CVI (telles que la CVI à gradient thermique par exemple) puissent permettre de former un dépôt homogène de cette nature. Enfin, l'emploi d'autres précurseurs, plus lourds que le propane, pourrait également être envisagé. Ces espèces devraient conduire plus facilement à des concentrations élevées de HAP, sans pour autant former trop de goudrons en sortie de réacteur.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Absalon et al., 2001]

C. Absalon, H. Le Poche, M. A. Dourges, C. Vitry et F. Langlais

« *Analyse comparée par spectrométrie de masse MALDI-TOF et impact électronique de molécules polycycliques aromatiques* »

Journées françaises de spectrométrie de masse, 11-14 septembre 2001, La Rochelle

[Antes et al., 1999]

J. Antes, Z. Hu, W. Zhang et K. J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – VII. Confirmation of the influence of the substrate surface area / reaction volume ratio* »

Carbon, **37** (1999), 2031-2039

[Becker et Hüttinger, 1998A]

A. Becker et K. J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – II. Pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime* »

Carbon, **36** (1998), 177-199

[Becker et Hüttinger, 1998B]

A. Becker et K. J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – III. Pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime* »

Carbon, **36** (1998), 201-211

[Becker et Hüttinger, 1998C]

A. Becker et K. J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – III. Pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime* »

Carbon, **36** (1998), 201-211

[Benzinger et al., 1996A]

W. Bezinger, A. Becker, K. J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon : I. Fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering* »

Carbon, **34** (8) (1996), 957-966

[Benzinger et Hüttinger, 1996B]

W. Bezinger, K. J. Hüttinger

« *Chemical vapor infiltration of pyrocarbon : I. Some kinetic considerations* »

Carbon, **34** (12) (1996), 1465-1471

[Benzinger et Hüttinger, 1999C]

W. Bezinger, K. J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon – VI. Mechanical and structural properties of infiltrated carbon fiber felt* »

Carbon, **37** (1999), 1311-1322

[Biggs et Fetzer, 1996]

W. R. Biggs et J. C. Fetzer

« *Analytical techniques for large polycyclic aromatic hydrocarbons : a review* »

Trends in analytical chemistry, **15** (1996), 196-206

[Biscoe et Warren, 1942]

J. Biscoe, B. E. Warren

Journal of Applied. Physics, **13** (1942), 364

[Bockhorn, 1994]

H. Bockhorn

Dans Soot formation in combustion : mechanism and models (1994)

Edité par H. Bockhorn, Verlag, Berlin

[Bokros, 1965A]

J. C. Bokros

« *The structure of pyrolytic carbon deposited in a fluidized bed* »

Carbon, **3** (1965), 17-29

[Bokros, 1965B]

J. C. Bokros

« *Variation in the cristallinity of carbon deposited in a fluidized bed* »

Carbon, **3** (1965), 201-211

[Bokros, 1969]

J. C. Bokros

« *Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon* »

dans Chemistry and Physics of carbone, **5** (1969), 1-118

Edité par P. L. Walker Jr., Marcel Dekker. Inc., New York

[Bouchard, 1999]

E. Bouchard

« *Etude par microscopie champ proche de la surface des fibres de carbone et de leur interface avec des matrices de pyrocarbone* »

Thèse Université de Bordeaux I, n° 2162, le 29 novembre 1999

[Bourrat, 1993]

X. Bourrat

« *Electrically conductive grades of carbon black : structure and properties* »

Carbon, **31** (2) (1993), 287-302

[Bourrat et al., 2000]

X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, F. Doux

« *Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light* »

J. Mater. Res., **15** (2000), 92-101

[Bourrat et al., 2001]

X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais, R. Naslain

« *The role of pentagons in the growth of laminar pyrocarbon* »

Carbon, **39** (2001), 2369-2386

[Bourrat et al., 2002]

X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, M. Brendle
« *Regenerative laminar pyrocarbon* »
Carbon, **40** (2002), 2931-2945

[Broquère et al., 1985]

B. Broquère, B. Buttazzoni, J. J. Choury
« *Les composites carbone-carbone. Leurs applications industrielles* »
dans Introduction aux matériaux composites 2 – Matrices métalliques et céramiques, chap. 17
Edité par R. Naslain, CNRS & IMC (1985)

[Cavalier, 1998]

J. C. Cavalier
« *Perspectives de développement et d'applications des C/C et des CMC* »
Acte des 11^{èmes} journées nationales sur les composites (JNC 11), Arcachon, 18-19 nov. 1998

[Coffin, 1964]

L. F. Coffin
J. of Am. Ceram. Soc., **47** (1964), 473-478

[Delhaès, 1985]

P. Delhaès
« *Les matériaux carbonés* »
dans Introduction aux matériaux composites 2 – Matrices métalliques et céramiques, chap. 16
Edité par R. Naslain, CNRS & IMC (1985)

[Delhaès, 1997]

P. Delhaès
« *CVD and CVI processes of carbon materials* »
dans Chemical vapor deposition : Proceedings of 14th Intern. Conf. and EUROCVI-11, **97-25** (1997), 486-495
Edité par M. D. Allendorf et C. Bernard, Electrochemical Society Proceedings

[Delhaès, 2002]

P. Delhaès
« *Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials* »
Carbon, **40** (2002), 641-657

[Descamps, 1999]

C. Descamps
« *Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI). Application au SiC et au pyrocarbone* »
Thèse Université de Bordeaux I, n°=2166, 1999

[Descamps, 2001]

C. Descamps, G. L. Vignoles, O. Féron, F. Langlais et J. Lavenac
« *Correlation between homogeneous propane pyrolysis and pyrocarbon deposition* »
J. Electrochem. Soc., **148** (2001), 695

[Diefendorf, 1960]

R. J. Diefendorf

« *The deposition of pyrolytic graphite* »J. Chim. Phys., **57** (1960), 815-821**[Diefendorf, 1969]**

R. J. Diefendorf

« *Deposition of pyrolytic carbons* »dans *Reactivity of solids*, (1969), 461-473

édité par J. W. Mitchell, R. C. De Vries, R. W. Roberts et P. Cannon

[Diefendorf et Tokarsky, 1971]

R. J. Diefendorf et E. W. Tokarsky

US Air Force Report AF33(615)-70-C-1530, (1971)

[Dong et Hüttinger, 2002]

G. L. Dong et K. J. Hüttinger

« *Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures* »Carbon, **40** (2002), 2515-2528**[Dupel et al., 1994 A]**

P. Dupel, R. Pailler, F. Langlais

« *Pulse chemical vapor deposition and infiltration of pyrocarbone in model pores with rectangular cross sections : Part 1 – Study of the pulsed process deposition* »J. Mater. Sci., **29** (1994), 1341-1347**[Dupel et al., 1994 B]**

P. Dupel, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain

« *Pulse chemical vapor deposition and infiltration of pyrocarbone in model pores with rectangular cross sections : Part 2 – Study of the infiltration* »J. Mater. Sci., **29** (1994), 1056-1066**[Dupel et al., 1995]**

P. Dupel, X. Bourrat, R. Pailler

« *Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse CVI* »Carbon, **33** (9) (1995), 1193-1204**[Féron, 1998]**

O. Féron

« *CVD / CVI du pyrocarbone – Analyse in-situ de la phase gazeuse – étude cinétique et structurale* »

Thèse Université de Bordeaux I, n°=1867, 06 février 1998

[Féron et al., 1999 A]

O. Féron, F. Langlais, R. Naslain, J. Thébault

« *On kinetic and microstructural transitions in the CVD of pyrocarbon from propane* »Carbon, **37** (1999), 1343-1353

[Féron et al., 1999 B]

O. Féron, F. Langlais, R. Naslain

« *Analysis of the gas phase by in-situ FTIR spectrometry and mass spectrometry during CVD of pyrocarbon from propane* »

Chemical Vapor Deposition, **5**, n°=1 (1999), 37-47

[Franklin, 1951]

R. E. Franklin

« *Croissance des cristallites dans les carbones graphitables et non graphitables* »

Mémorial des services chimiques de l'état, **37** 2^{ème} fascicule (1951), 173-199

[Frenklach et Warnatz, 1987]

M. Frenklach et J. Warnatz

« *Detailed modeling PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame* »

Combust. Sci. And Tech., **51** (1987), 265

[Frenklach, 1996]

M. Frenklach

« *On surface growth mechanism of soot particles* »

dans Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion

The Combustion Institute, Pittsburgh (1996), 2295-2302

[Glasier et Pacey, 2001]

G. F. Glasier et P. D. Pacey

« *Formation of pyrolytic carbon during the pyrolysis of ethane at high conversions* »

Carbon, **39** (2001), 15-23

[Glasier et al., 2001]

G. F. Glasier, R. Filfil, P. D. Pacey

« *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons coincident with pyrolytic carbon deposition* »

Carbon, **39** (2001), 497-506

[Golecki, 1995]

I. Golecki, R. C. Morris, D. Narasimhan, N. Clements

« *Rapid densification of carbon-carbon by thermal-gradient chemical vapor infiltration* »

Dans Proc. of 19th annual conf. on Composites, Advanced Ceramics, Materials and structures

Cocoa Beach, (1995), 315-322

Edité par American Ceramic Society

[Granoff, 1974]

B. Granoff

« *Microstructures of Carbon-Felt / Carbon-Matrix Composites* »

Carbon, **12** (1974), 681-683

[Gray et Cathcart, 1966]

R. J. Gray et J. V. Cathcart

« *Polarized light microscopy of pyrolytic carbon deposits* »

Journal of nuclear materials, **19** (1966), 81-89

[Griffiths et Marsh, 1981]

J. A. Griffiths, H. Marsh

Proceeding 15th Biennial Conference on Carbon, University of Pennsylvania, Philadelphia, USA (22-26 juin 1981)

[Grisdale et al., 1951]

R. O. Grisdale, A. C. Pfister et W. Van Roosbroeck

« Pyrolytic film resistors : carbon and borocarbon »

Bell System Tech. J., **30** (1951), 271-314

[Grisdale, 1953]

R. O. Grisdale

« The formation of black carbon »

Journal of Applied physics, **24(9)** (1953), 1082-1091

[Guigon et al., 1984]

M. Guigon, A. Overlin, G. Desarmot

Fiber Sci. Tech., **20** (1984), 177

[Herod et al., 1996]

A. A. Herod, S. F. Zhang, D. M. Carter, M. Domin, M. J. Cocksedge, J. E. Parker, C. A. F. Johnson, P. John, G. P. Smith, B. R. Johnson, K. D. Bartle, R. Kandiyoti

« *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization mass spectrometry of pitch fractions separated by planar chromatography* »

Rapid Comm. In Mass Spectr., **10** (1996), 171-177

[Iijima, 1991]

S. Iijima

Nature (London), **354** (1991), 56

[Kaae, 1985]

J. L. Kaae

« *The mechanism of deposition of pyrolytic carbons* »

Carbon, **23** (1985), 665-673

[Kern et Xie, 1991]

R. D. Kern, K. Xie

« *Shock tube studies of gas phase reactions preceding the soot formation process* »

Prog. Energy Combust. Sci., **17** (1991), 191

[Kotlensky, 1973]

W. V. Kotlensky

« *Deposition of pyrolytic carbon in porous solids* »

dans Chemistry and Physics of carbone, **9** (1973), 173-262

Edité par P. L. Walker et P. A. Thrower, Dekker, New York

[Kroto et al., 1985]

H. W. Kroto, J. R Health, S. C. O'Brien, R. F. Curl et R. E. Smalley

« *C₆₀ : Buckminsterfullerene* »

Nature, **318** (1985), 162-163

[Lafleur et Wornat, 1988]

A. L. Lafleur et M. J. Wornat

« *Multimode separation of polycyclic Aromatic Compounds by Size Exclusion Chromatography with Poly(divinylbenzène)* »

Anal. Chem., **60** (1988), 1096-1102

[Lafleur et al., 1996]

A. L. Lafleur, K. Taghizadeh, J. B. Howard, J. F. Anacleto et M. A. Quilliam

« *Characterization of flame-generated C₁₀ to C₁₆₀ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by atmospheric-pressure chemical ionization mass spectrometry with liquid introduction via heated nebulizer interface* »

J. Am. Soc. Mass Spectrom, **7** (1996), 276-286

[Langlais et al., 1991]

F. Langlais, C. Prébendé et J. P. Couderc

« *Physical and chemical kinetic processes in the CVD of silicon from SiH₂Cl₂/H₂ gaseous mixtures in a vertical cylindrical hot-wall reactor* »

J. Crystal Growth, **113** (1991), 606-632

[Lavenac, 2000]

J. Lavenac

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

Thèse de l'Université de Bordeaux I, n°=2274, 27 octobre 2000

[Lavenac et al., 2001 A]

J. Lavenac, F. Langlais, O. Féron, R. Naslain

« *Microstructure of the pyrocarbon matrix in carbon / carbon composites* »

Composites science and technology, **61** (2001), 339-345

[Lavenac et al., 2001 B]

J. Lavenac, F. Langlais, X. Bourrat, R. Naslain

« *Deposition process of laminar pyrocarbon from propane* »

J. Phys. IV France, **11** (2001), Pr3-1013-1021

[Levesque, 1989 A]

O. Levesque

« *Matériaux composites carbonés obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma réactif* »

Thèse université de Bordeaux I, novembre 1989

[Levesque et al., 1989 B]

O. Levesque, M. Ricci, M. Trinquescoste, P. Delhaès

J. Phys. C, **50** (1989), 269-279

[Lewis et al., 1997]

J. S. Lewis, W. J. Lackey, S. Vaidyaraman

« *Model for prediction of matrix microstructure for carbon/carbon composites prepared by forced flow thermal-gradient CVI* »

Carbon, **35** (1997), 103-112

[Lieberman et Pierson, 1974]

M. L. Lieberman, H. O. Pierson

« *Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in carbon/carbon composites* »

Carbon, **12** (1974), 233-241

[Lieberman et Pierson, 1975]

M. L. Lieberman, H. O. Pierson

« *The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers* »

Carbon, **13** (1975), 159-166

[Loll, 1976]

P. Loll

« *Préparation et propriétés physiques de composites carbone-carbone déposés en phase vapeur* »

Thèse de l'université de Bordeaux I, n°=240, juin 1976

[Loll et al., 1977]

P. Loll, P. Delhaès, A. Pacault et A. Pierre

« *Diagramme d'existence et propriétés de composites carbone-carbone* »

Carbon, **15** (1977), 383-390

[Mac Allister et Wolf, 1992]

P. Mac Allister et E. E. Wolf

« *Ni-catalysed carbon infiltration of carbon-fiber substrates* »

Carbon, **30** (2) (1992), 189-200

[Murphy et Caroll, 1992]

D. B. Murphy et R. W. Caroll

« *Kinetics and mechanism of carbon film deposition by acetylene pyrolysis* »

Carbon, **30** (1992), 47-54

[Naslain, 1985]

R. Naslain

« *Introduction aux matériaux composites fibreux à matrice inorganique* »

dans Introduction aux matériaux composites 2 – Matrices métalliques et céramiques, chap. 1

Edité par R. Naslain, CNRS & IMC (1985)

[Oberlin, 1989]

A. Oberlin

« *High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization* »

dans Chemistry of Physics of carbon, volume 22 (1989), 1-143

Edité par P. A. Thrower, Marcel Dekker. Inc., New York

[Oberlin, 2002]

A. Oberlin

« *Review - Pyrocarbons* »

Carbon, **40** (2002), 7-24

[Przybilla et al., 2000]

L. Przybilla, J. D. Brand, K. Yoshimura, H. J. Räder et K. Müllen

« *MALDI-TOF mass spectrometry of insoluble giant polycyclic aromatic hydrocarbons by a new method of sample preparation* »

Anal. Chem., **72** (2000), 4591-4597

[Pierson, 1992]

H. O. Pierson

« *Fundamentals of chemical vapor Deposition* »

dans Handbook of chemical vapor deposition (CVD) – Principles, Technology and Applications, chap. 2

Edité par H. O. Pierson, Noyes Publication (1992)

[Rappeneau et Tombrel, 1965]

J. Rappeneau et F. Tombrel

« *Les pyrocarbones* »

Dans Les Carbones, tome I, chap. XXV

Edité par A. Pacault, Masson & Cie (1965)

[Reuge, 2002]

N. Reuge

« *Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI* »

Thèse université de Bordeaux I, n°=2533, 8 juillet 2002

[Reznik et al., 2001]

B. Reznik, D. Gerthsen et K.J. Hüttinger

« *Micro- and nanostructure of the carbon matrix of infiltrated carbon fiber felts* »

Carbon, **39** (2001), 215-229

[Reznik et Hüttinger, 2002]

B. Reznik et K. J. Hüttinger

« *On the terminology for pyrolytic carbon* »

Carbon, **40** (2002), 617-636

[Richter et Howard, 2000]

H. Richter, J.B. Howard

« *Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways* »

Progress in energy and combustion science, **26** (2000), 565-608

[Rovillain et al., 2001]

D. Rovillain, M. Trinquecoste, E. Bruneton, A. Derre, P. David, P. Delhaès

Carbon, **39** (2001), 1355-1365

[Sauder, 2001]

C. Sauder

« *Relation microstructure / propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone* »

Thèse de l'université de Bordeaux I, n°=2477, 20 décembre 2001

[Savage, 1993]

G. Savage

« *Carbon-carbon composites* »Edité par G. savage, Chapman et Hall, London, 1^{ère} édition (1993)**[Spear, 1982]**

K. E. Spear

Pure Appl. Chem., **54** (1982), p. 1297**[Tesner, 1959]**

P. A. Tesner

7th Symposium on Combustion, London, Oxford, 1958

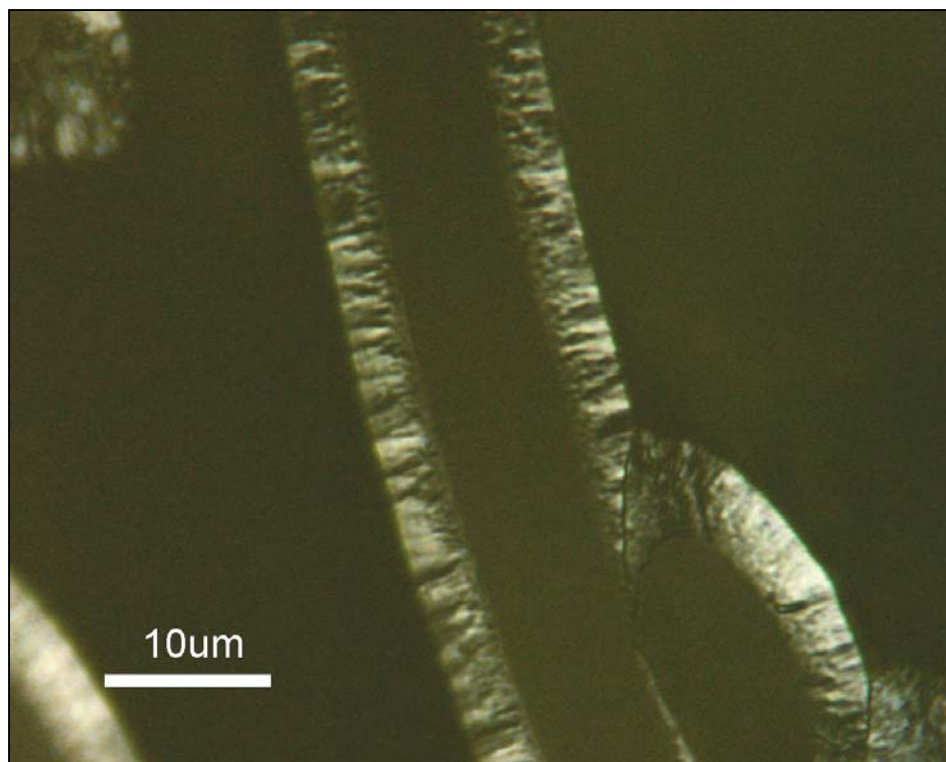
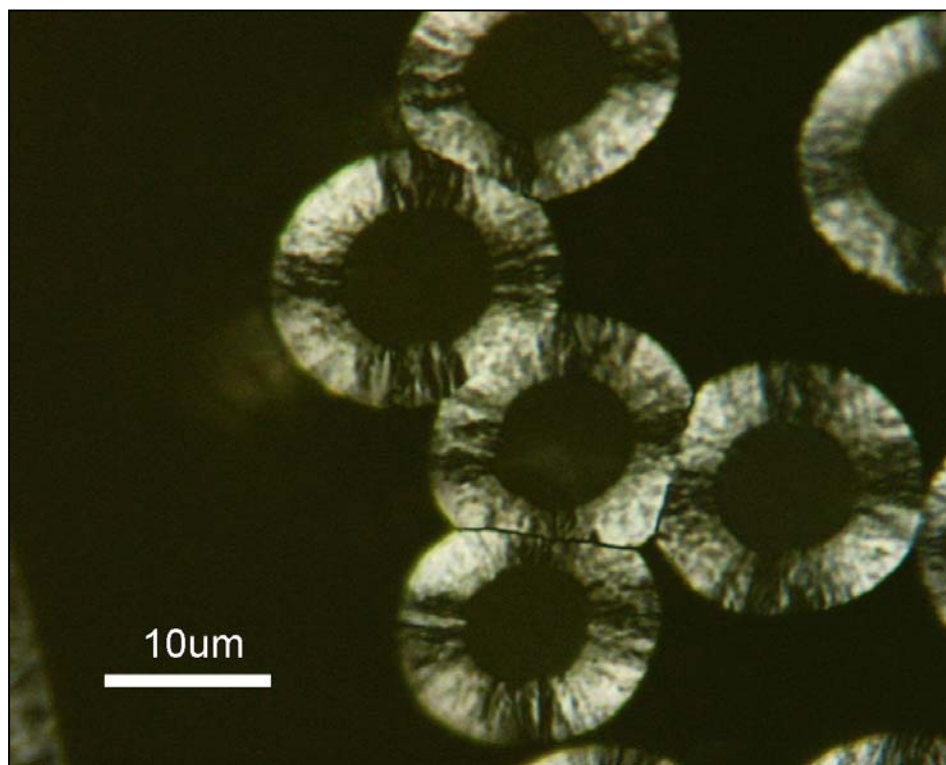
Academic Press, New York (1959), p. 546

[Vaidyaraman et al., 1995]

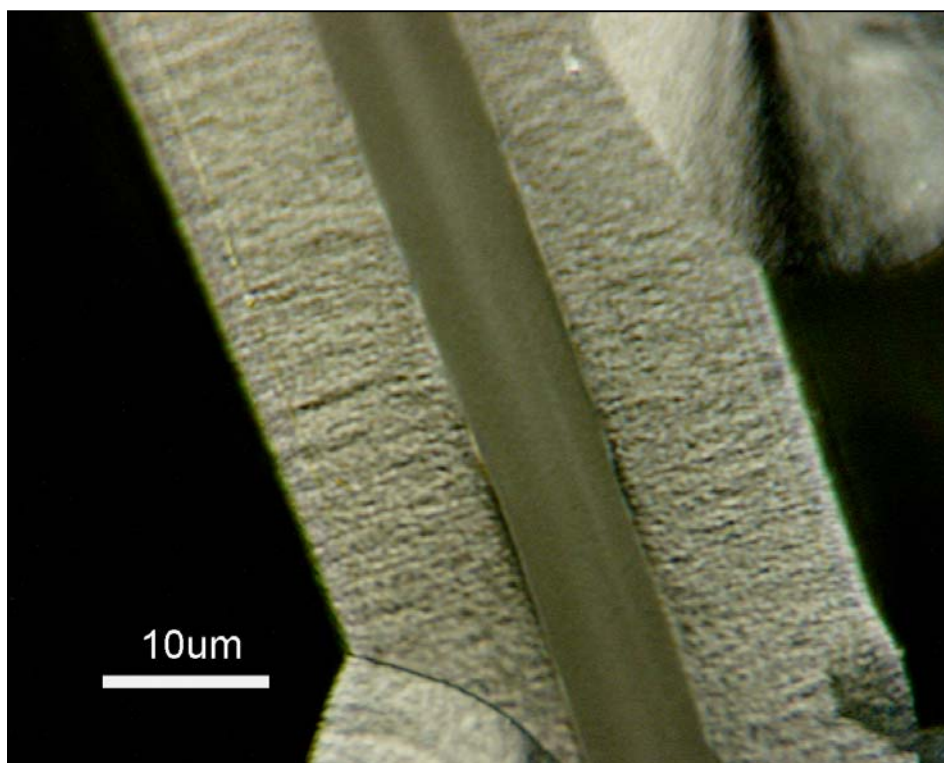
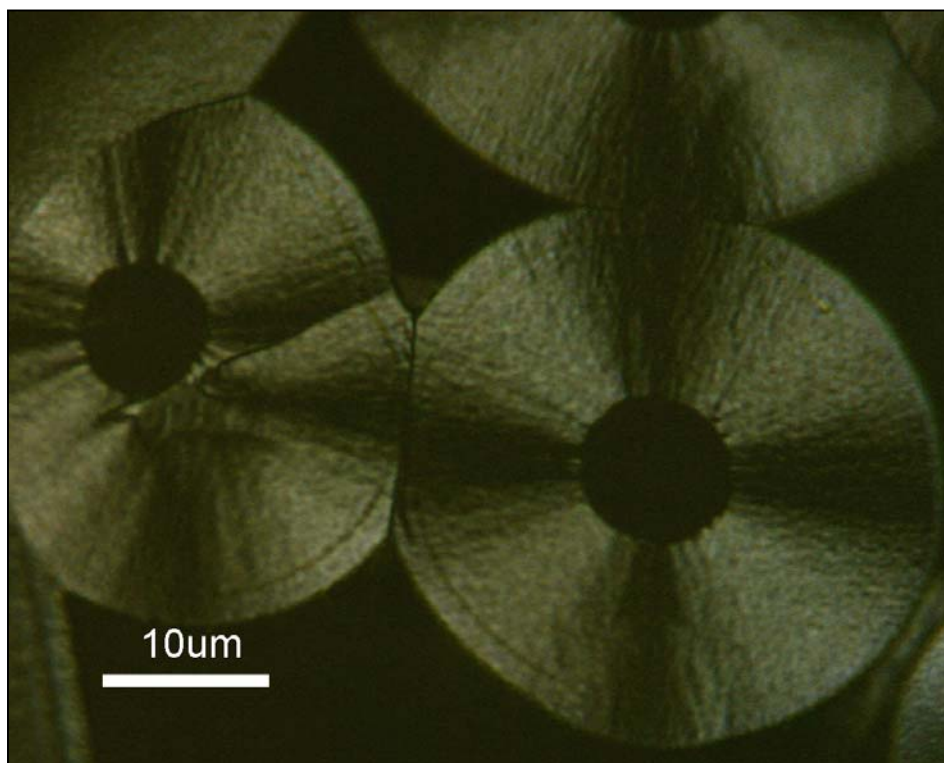
S. Vaidyaraman, W. J. Lackey, P. K. Agrawal, G. B. Freeman

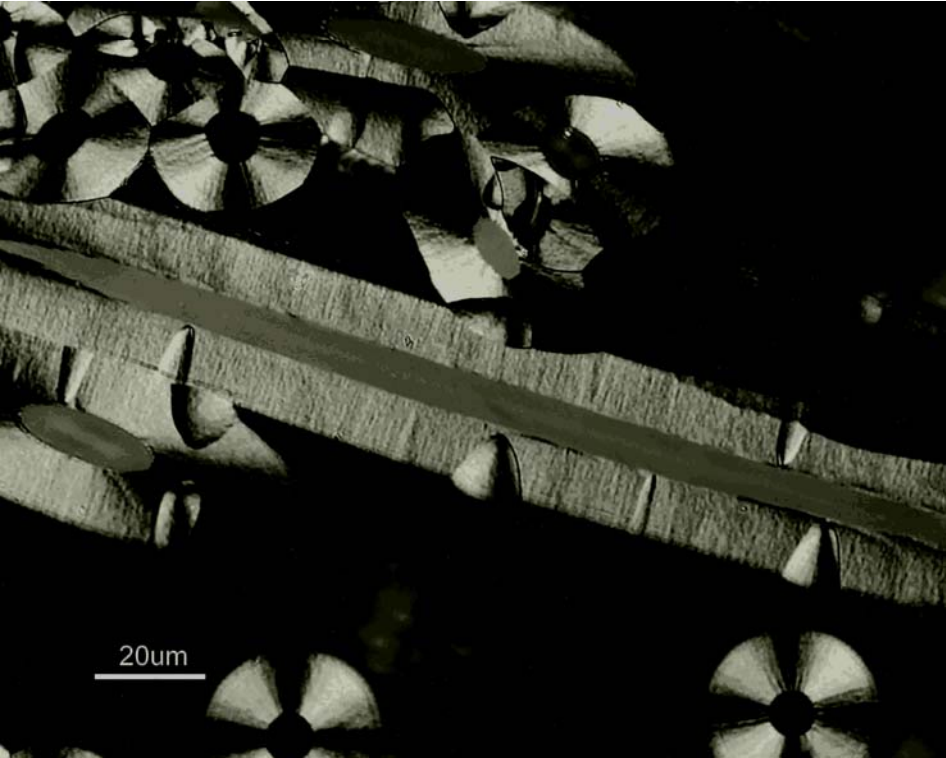
« *Forced flow thermal-gradient chemical vapor infiltration (FCVI) for fabrication of carbon/carbon* »Carbon, **33** (9) (1995), 1211-1215

Annexe IV-1 : Observation de la préforme P0,5-1' (P=0,5kPa ; t_s=0,065s) en MOLP
Dépôts de PyC sur fibres en périphérie de préforme – face supérieure

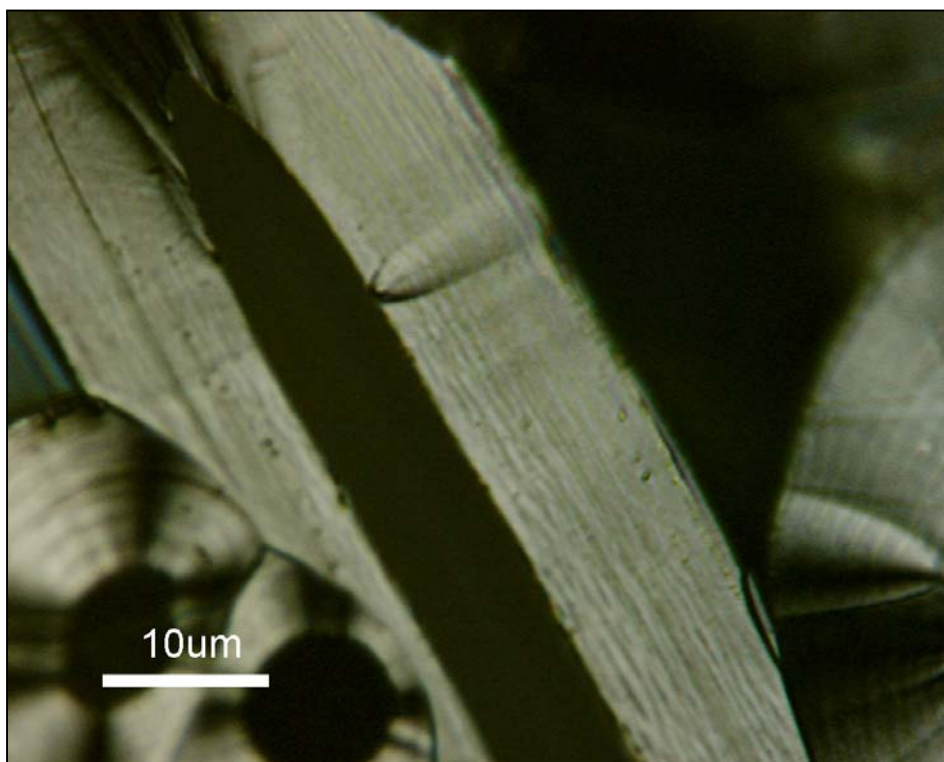
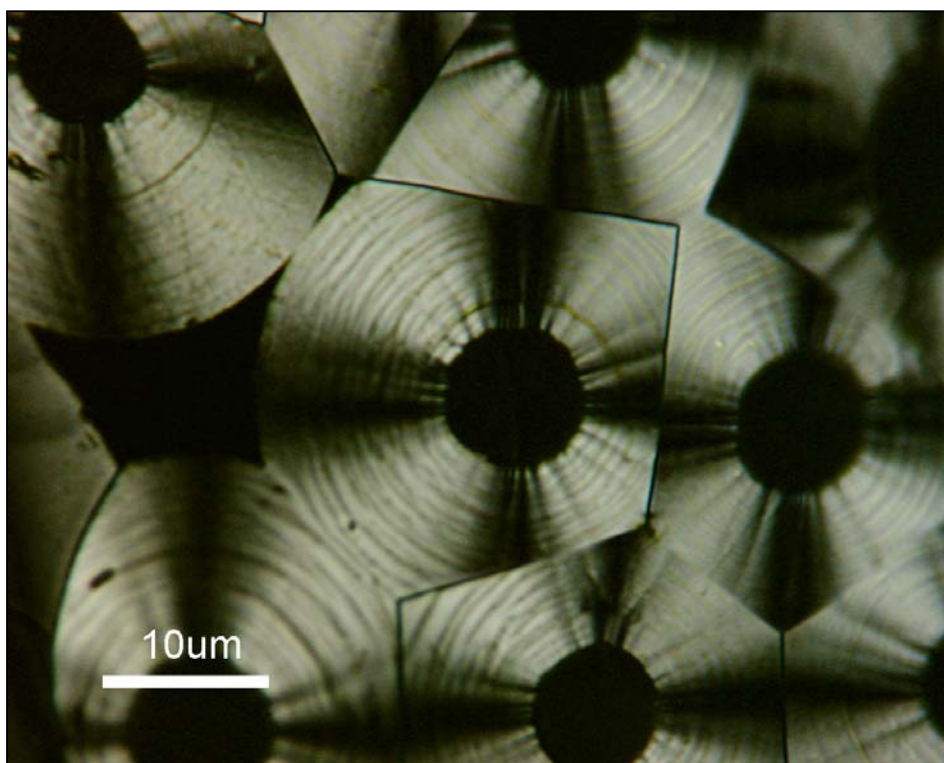


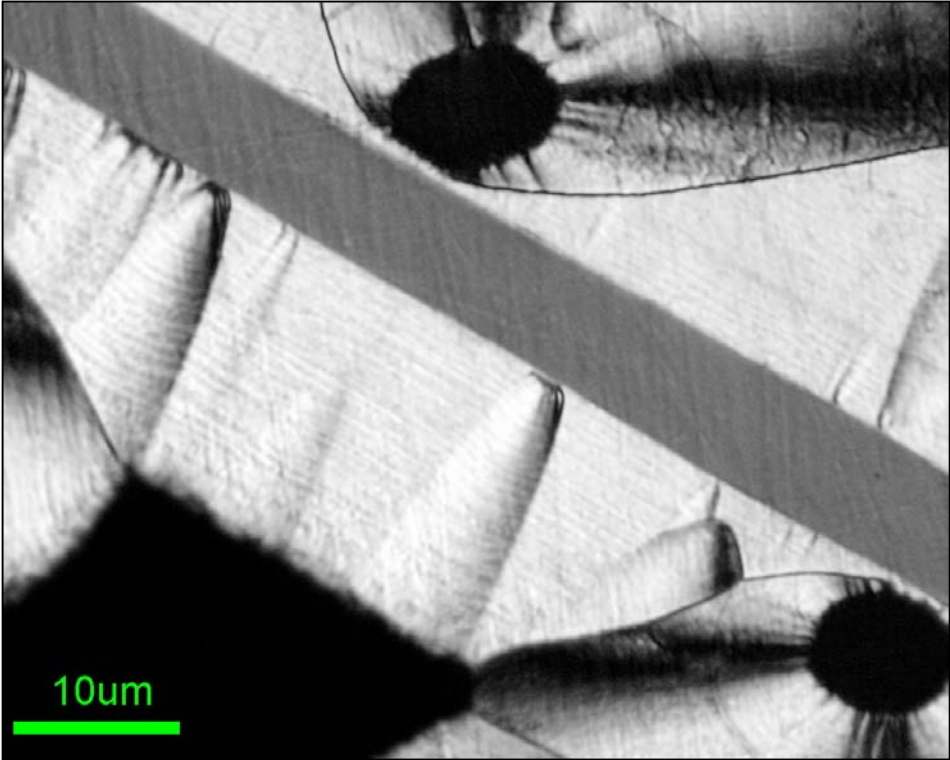
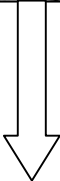
Annexe IV-2 : Observation de la préforme P5-1,1'(P=5kPa ; t_s=0,1s) en MOLP
Dépôts de PyC sur fibres en périphérie de préforme – face supérieure





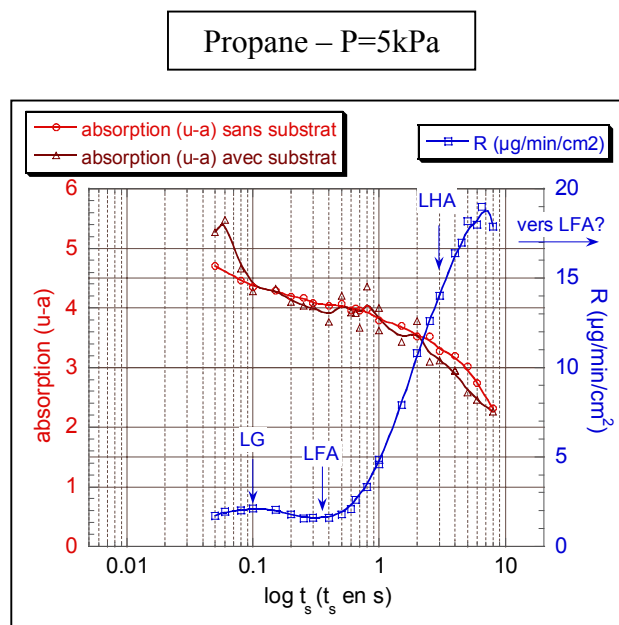
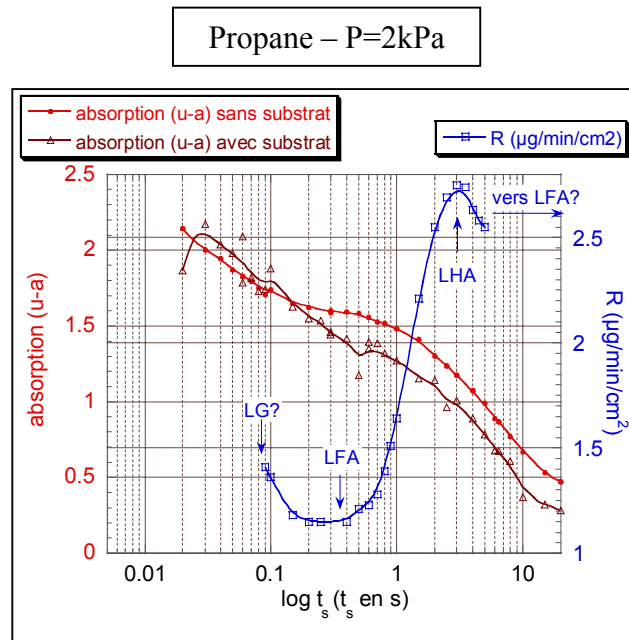
Annexe IV-3 : Observation de la préforme P5-3 ($P=5\text{kPa}$; $t_s=3\text{s}$) en MOLP
Dépôts de PyC sur fibres en périphérie de préforme – face supérieure





Annexe V-1 : Spectrométrie IRTF- Influence de l'ajout du substrat S_2 en zone chaude sur la concentration des espèces légères en phase gazeuse : cas du propane

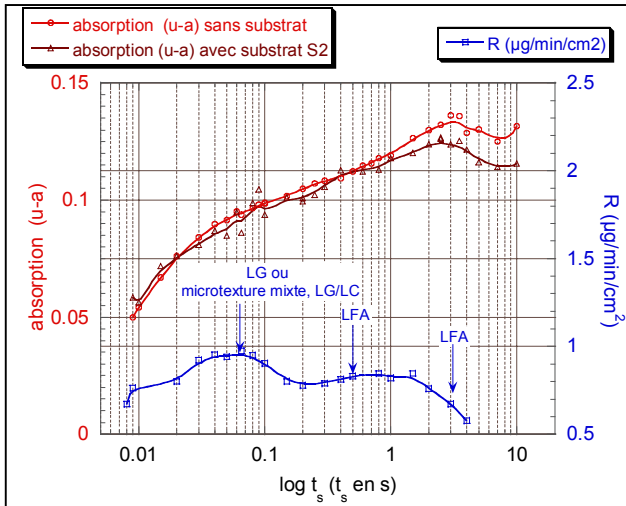
Evolution de la concentration apparente en propane en fonction du temps de séjour en présence et en l'absence de substrat ; corrélation avec l'étude cinétique (R : vitesse de dépôt CVD) et microtexturale.



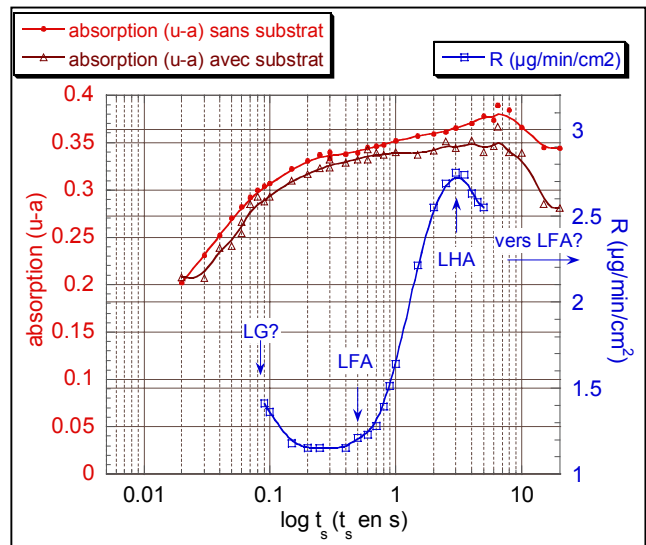
Annexe V-2 : Spectrométrie IRTF- Influence de l'ajout du substrat S₂ en zone chaude sur la concentration des espèces légères en phase gazeuse : cas du méthane

Evolution de la concentration apparente en méthane en fonction du temps de séjour en présence et en l'absence de substrat ; corrélation avec l'étude cinétique (R : vitesse de dépôt CVD) et microtexturale.

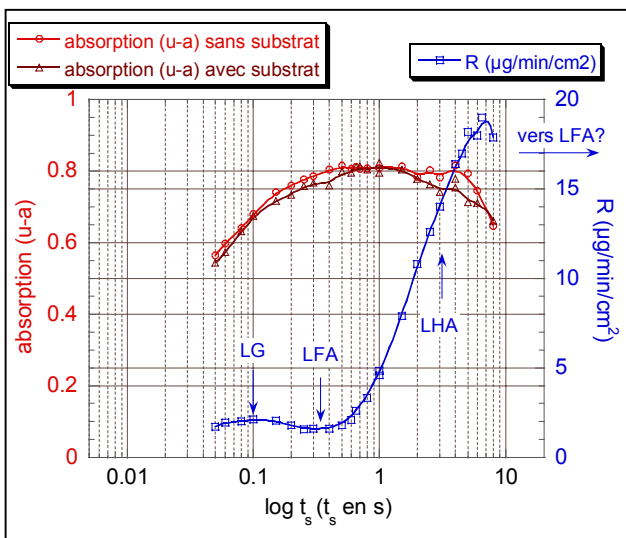
méthane – P=0,5kPa



méthane – P=2kPa



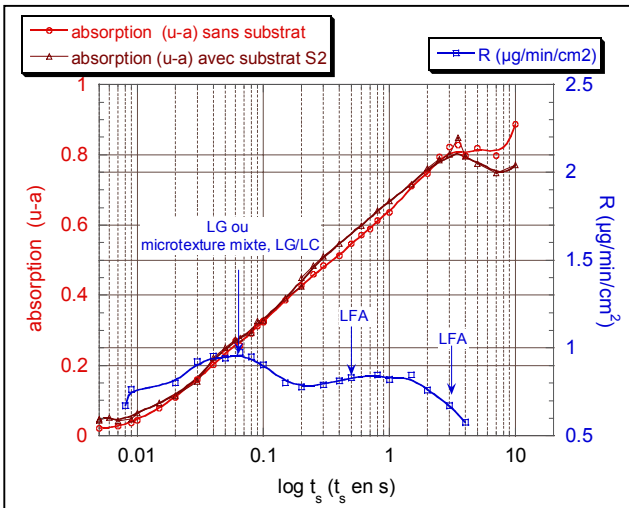
méthane – P=5kPa



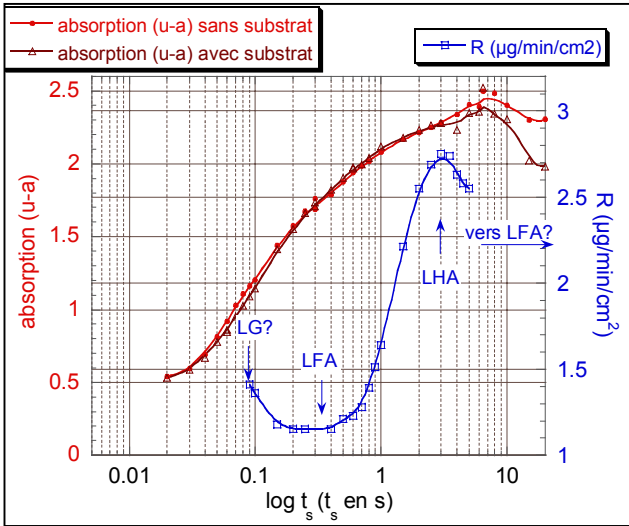
Annexe V-3 : Spectrométrie IRTF- Influence de l'ajout du substrat S₂ en zone chaude sur la concentration des espèces légères en phase gazeuse : cas de l'acétylène

Evolution de la concentration apparente en acétylène en fonction du temps de séjour en présence et en l'absence de substrat ; corrélation avec l'étude cinétique (R : vitesse de dépôt CVD) et microtexturale.

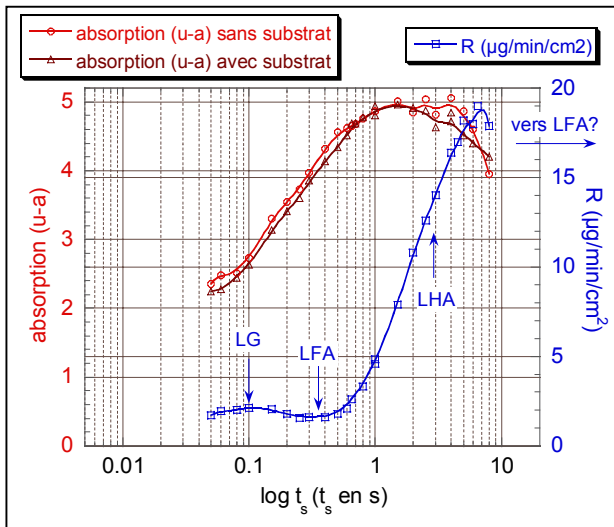
acétylène – P=0,5kPa



acétylène – P=2kPa



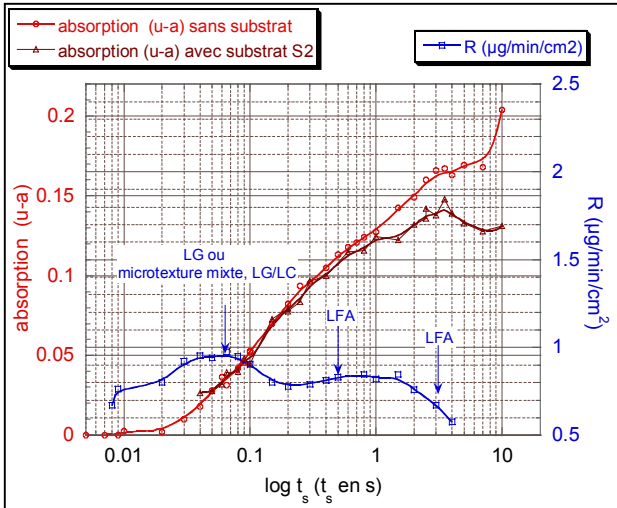
acétylène – P=5kPa



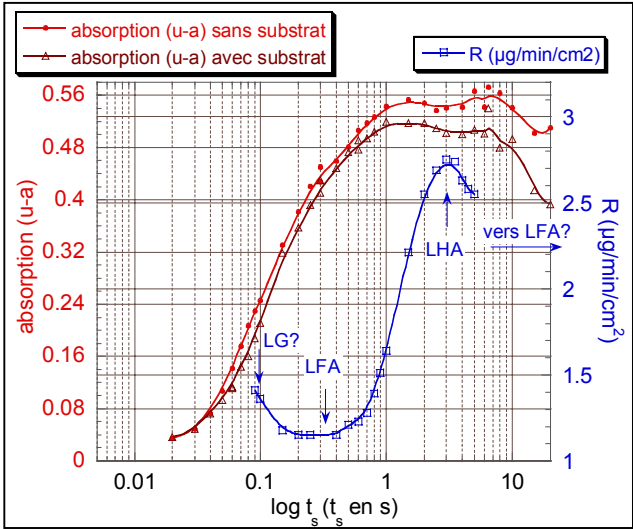
Annexe V-4 : Spectrométrie IRTF- Influence de l'ajout du substrat S₂ en zone chaude sur la concentration des espèces légères en phase gazeuse : cas du benzène

Evolution de la concentration apparente en benzène en fonction du temps de séjour en présence et en l'absence de substrat ; corrélation avec l'étude cinétique (R : vitesse de dépôt CVD) et microtexturale.

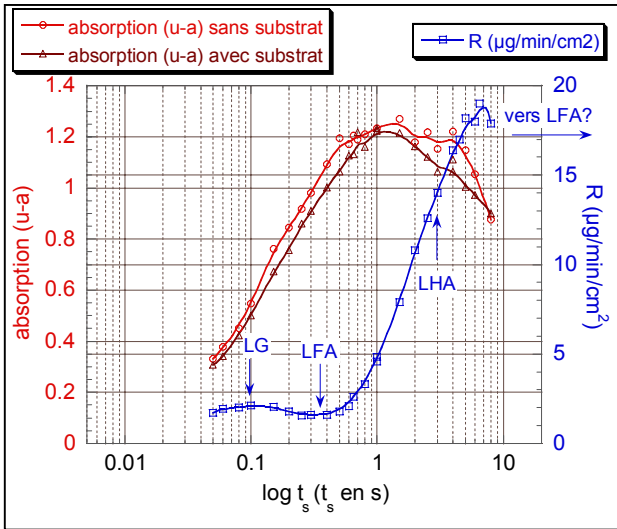
benzène – P=0,5kPa



benzène – P=2kPa



benzène – P=5kPa



Annexe V-5 : Méthodologie – Technique de récupération des goudrons

- Estimation du rendement de transformation du carbone -

Il s'agissait d'évaluer le rendement de transformation du carbone, envoyé sous forme de propane, en dépôt de pyrocarbone sur les parois chaudes du réacteur, en l'absence de substrat ajouté en zone chaude, pour une température de 950°C, une pression de 2kPa, dans les conditions de dépôt LFA ($t_s=0,5s$) et dans les conditions de dépôt LHA ($t_s=3s$). Cette annexe présente les approximations effectuées pour le calcul de ce rendement.

Pression (kPa)	Temps de séjour t_s (s)	Débit volumique de propane dans les conditions standard Q_0 (sccm : standard $cm^3 \cdot min^{-1}$)	Débit molaire de propane envoyé en zone chaude $Q_{N C_3H_8}$ ($mol \cdot min^{-1}$)	Vitesse de dépôt CVD de PyC (mesurée sur plot à 950°C) R ($\mu g \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$) (cf. chapitre III)	Vitesse moyenne de dépôt CVD sur parois de la zone chaude R_{zc} ($\mu g \cdot min^{-1}$)	Rendement : $N_{C \text{ dans PyC}} / N_{C \text{ envoyé en zone chaude}}$ Rdt (%)
2	0,5	51,1	$2,09 \cdot 10^{-3}$	1,2	128	0,17
	3	8,5	$3,48 \cdot 10^{-3}$	2,7	289	2,3

- **Carbone envoyé en zone chaude sous forme de propane**

- calcul du débit molaire de propane envoyé en zone chaude, $Q_{N C_3H_8}$:

D'après la loi des gaz parfaits :

$$Q_{N C_3H_8} = P_0 Q_0 / (RT_0)$$

Avec : Q_0 , débit volumique de propane dans les conditions standard ($m^3 \cdot min^{-1}$) P_0 , pression dans les conditions standard ($P_0=101300Pa$) T_0 , température dans les conditions standard ($T_0=298K$) R , constante des gaz parfait ($R=8,314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)- débit molaire de carbone envoyé en zone chaude : $Q_C = 3 Q_{N C_3H_8}$

- **Carbone déposé sous forme de PyC sur les parois dans la zone chaude** :

La zone chaude est définie arbitrairement sur une hauteur de 10 cm, qui correspond approximativement à la hauteur de dépôt de PyC déposé sur les parois du tube interne du réacteur.

Surface de dépôt dans la zone chaude : $S_{ZC}=107 \text{ cm}^2$ (diamètre du tube : 3,4cm)

- Evaluation de la vitesse moyenne massique de dépôt CVD de PyC sur les parois dans la zone chaude, R_{ZC} :

$$R_{ZC} = R_{(950^{\circ}\text{C})} * S_{ZC}$$

Avec $R_{(950^{\circ}\text{C})}$: vitesse moyenne massique de dépôt CVD, par unité de surface, mesurée lors des études cinétiques sur un plot placé à une cote telle que la température en surface est de 950°C (cf. chapitre III).

Approximation

On considère que la température dans la zone chaude est à peu près constante et égale à la température moyenne de 950°C . En fait, dans la zone chaude : $T = T_{\text{moy}} \pm 30^{\circ}\text{C}$.

La vitesse massique de dépôt par unité de surface, sur l'ensemble de la zone chaude, est alors considérée comme constante et à peu près égale à la vitesse de dépôt par unité de surface mesurée à 950°C .

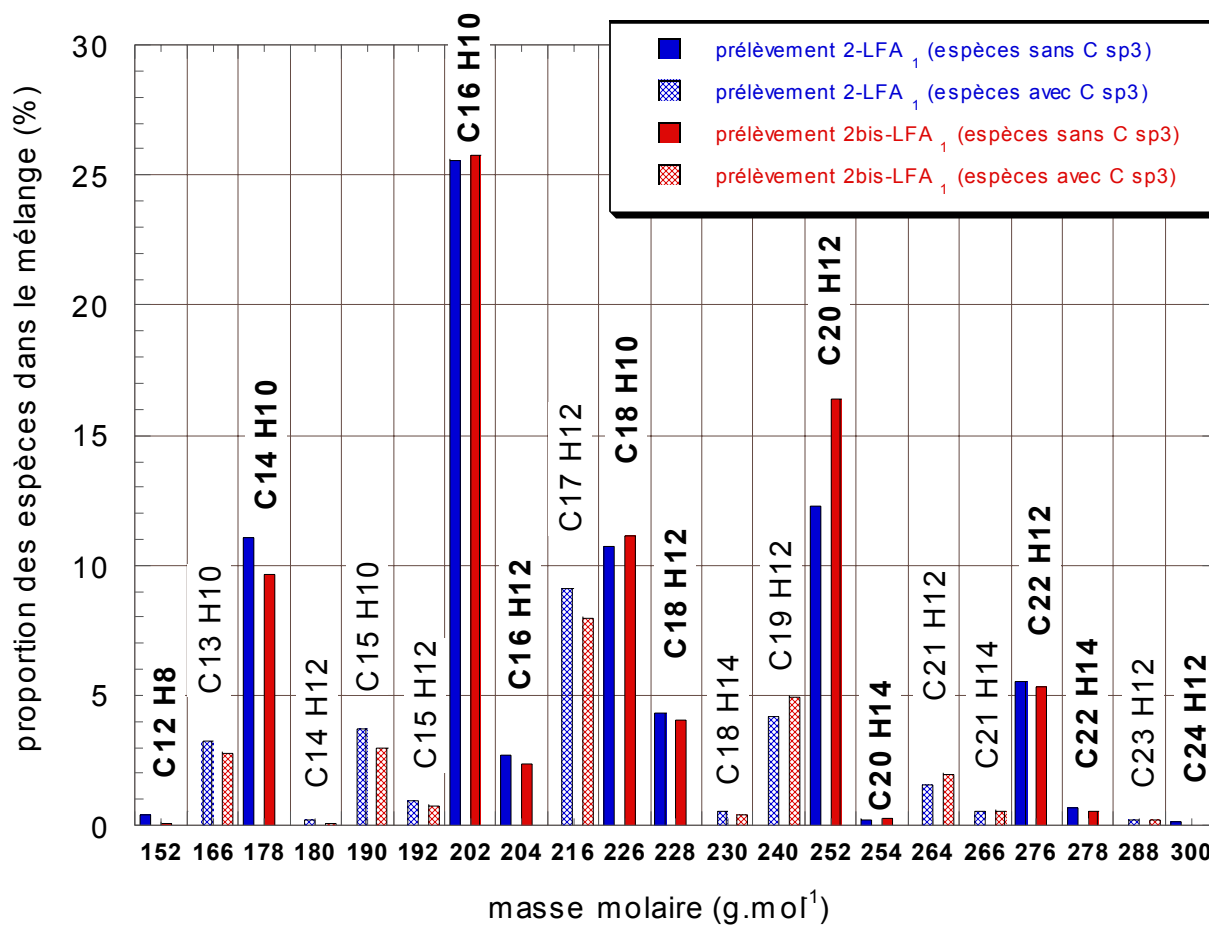
- nombre de moles de carbone déposé par unité temps sous forme de PyC, $Q_{\text{C déposé}}$:

$$Q_{\text{C déposé}} = R_{ZC} / M_{\text{C}} \quad \text{Avec } M_{\text{C}} : \text{ masse molaire du carbone } (12\text{g.mol}^{-1})$$

Approximation :

On considère que le PyC est exclusivement constitué de carbone. Or, il contient également de l'hydrogène en faible proportion (quelques %).


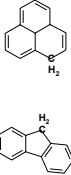
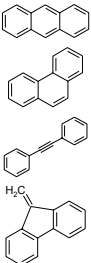
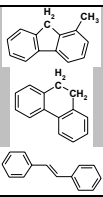

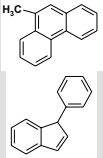
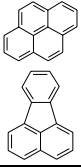
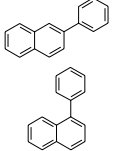
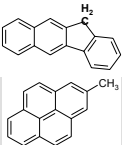
- **Calcul du rendement** : $R_{\text{dt}} = Q_{\text{C déposé}} / Q_{\text{C envoyé}} * 100$

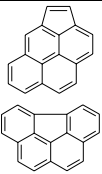
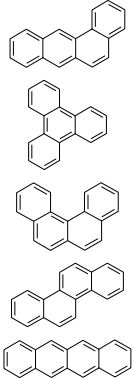
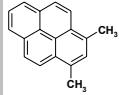
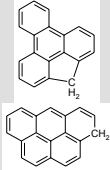
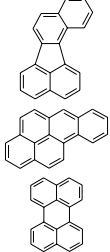
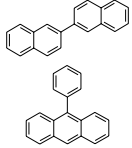
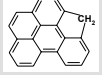
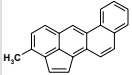
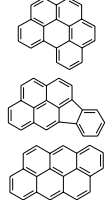
Annexe V-6 : Méthodologie – Analyse de la phase gazeuse par couplage GC/MS- **Reproductibilité** de la technique d'analyse et de la technique de prélèvement des goudrons -

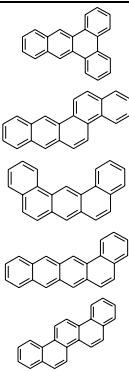


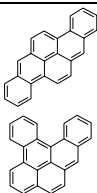
Composition semi-quantitative de 2 échantillons de goudrons (2-LFA₁ et 2bis-LFA₁) prélevés dans les mêmes conditions : précurseur propane ; T=950°C ; P=2kPa ; ts=0,5s (conditions de dépôt LFA) ; absence de substrat en zone chaude ; Tprélèvement=100°C

Annexe V-7 : Méthodologie – Analyse de la phase gazeuse par couplage GC/MS

Ensemble des espèces détectées pour les goudrons prélevés à 100°C, dans les conditions d'étude suivantes : précurseur propane ; T=950°C ; P=2kPa ; conditions de dépôt LFA ($t_s=0,5s$) et conditions de dépôt LHA ($t_s=3s$) ; en présence et en l'absence de substrat.

Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Nombre d'isomères séparés en GC/MS	Espèces envisageables	Formules développées
C ₁₂ H ₈	152	1	Acénaphthalène	
C ₁₃ H ₁₀	166	2 à 4	1H-phénalène fluorène	
C ₁₄ H ₁₀	178	4	Anthracène Phénanthrène Diphényléthyne 9-méthylènefluorène	
C ₁₄ H ₁₂	180	1 à 2	Fam. Méthylfluorène 9,10 – dihydrophénanthrène 1,2 - diphényléthylène	
C ₁₅ H ₁₀	190	1 à 2	Benzo[def]fluorène	
C ₁₅ H ₁₂	192	3 à 4	Fam. méthylphénanthrène Fam. Phényl, 1H-indène	
C ₁₆ H ₁₀	202	6	Pyrène Fluoranthène	
C ₁₆ H ₁₂	204	5	Fam. phénylnaphtalène	
C ₁₇ H ₁₂	216	8 à 9	Fam. Benzofluorène Fam. Méthylpyrène	

Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Nombre d'isomères séparés en GC/MS	Espèces envisageables	Formules développées
C ₁₈ H ₁₀	226	4	Acépyrène Benzo[ghi]fluoranthène	
C ₁₈ H ₁₂	228	5 à 7	Benzo[a]anthracène Triphénylène Benzo[c]phénanthrène Chrysène Naphtacène	
C ₁₈ H ₁₄	230	1	1,3-diméthylpyrène	
C ₁₉ H ₁₂	240	5 à 7		
C ₂₀ H ₁₂	252	6	Fam. Benzofluoranthène Fam. Benzopyrène Pérylène	
C ₂₀ H ₁₄	254	2	2,2'-binaphtalène 9-phénylanthracène	
C ₂₁ H ₁₂	264	4	11H-benzo[def]cyclopenta[jkl]-triphénylène	
C ₂₁ H ₁₄	266	1 à 2	3-méthylcholanthrylène	
C ₂₂ H ₁₂	276	4 à 5	Benzo[ghi]pérylène Indenopyrène Anthanthrène	

Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Nombre d'isomères séparés en GC/MS	Espèces envisageables	Formules développées
C ₂₂ H ₁₄	278	4 à 6	Benzo[b]triphénylène Benzo[c]tétraphène (ou benzo[b]pyrène) Fam. dibenzanthracène Benzo[a]naphtacène 1,2 : 7,8-dibenzophénanthrène	
C ₂₃ H ₁₂	288	1	7H-dicyclopenta[ghi,pqr]pérylène	
C ₂₄ H ₁₂	300	1	Coronène	
C ₂₄ H ₁₄	302	1	Fam. dibenzpyrène	

Annexe V-8 : Méthodologie – Analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse
MALDI-TOF

- Mise au point d'une démarche analytique à partir de HAP modèles -

• **Caractérisation de HAP modèles purs :**

La caractérisation de HAP modèles par la technique de spectrométrie de masse MALDI-TOF a été comparée à la caractérisation par spectrométrie de masse utilisant l'impact électronique comme technique d'ionisation plus classique. Plusieurs conditions d'expérience, en particulier, l'influence de la matrice ont été étudiées.

Les 4 HAP utilisés comme molécules modèles sont les suivantes : le **coronène** (masse molaire $M=300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), le **9,10-diphénylanthracène**, ($M=330\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), le **décacyclène** ($M=450\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et le **rubrène** ($M=532\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les formules développées de ces molécules sont présentées en figure 1.

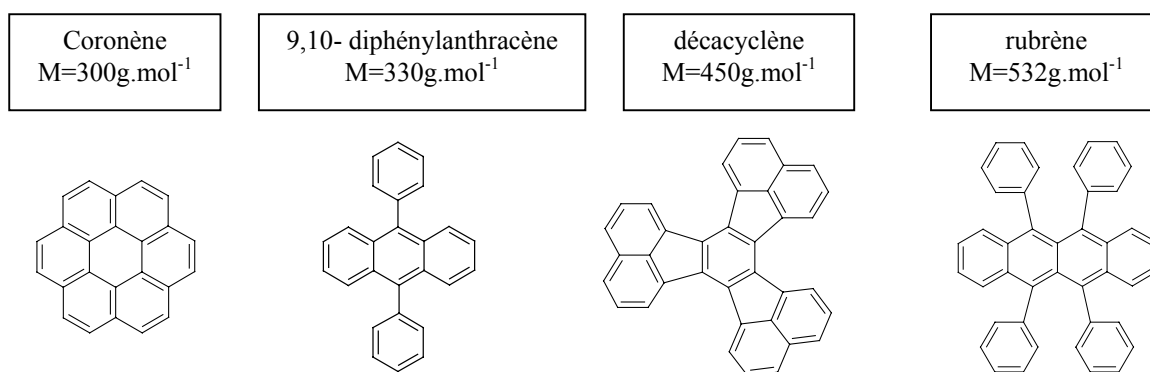


Figure 1 : Formules développées des 4 HAP modèles

Le choix de ces molécules s'explique du fait des limites liées à la spectrométrie de masse par impact électronique en introduction directe, qui permet d'analyser des échantillons jusqu'à des masses de $600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pour la technique MALDI-TOF, 3 conditions d'analyse différentes ont été testées.

Une première étude a été réalisée en présence de **2 types de matrice**. Le **dithranol** a été choisi car il est utilisé classiquement pour les composés aromatiques. Le **TCNQ** (*7,7,8,8-teracyanoquinodimethane*) a été utilisé en raison de ses propriétés intéressantes d'accepteur d'électrons. Cette propriété permet une meilleure désorption / ionisation de molécules absorbant fortement à la longueur d'onde du laser utilisé en MALDI.

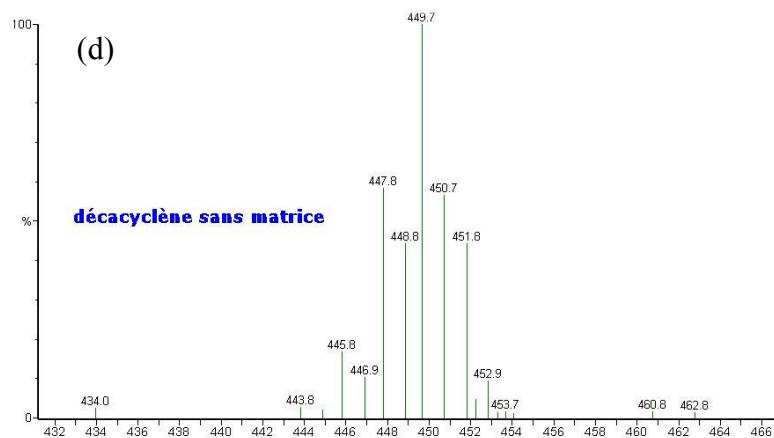
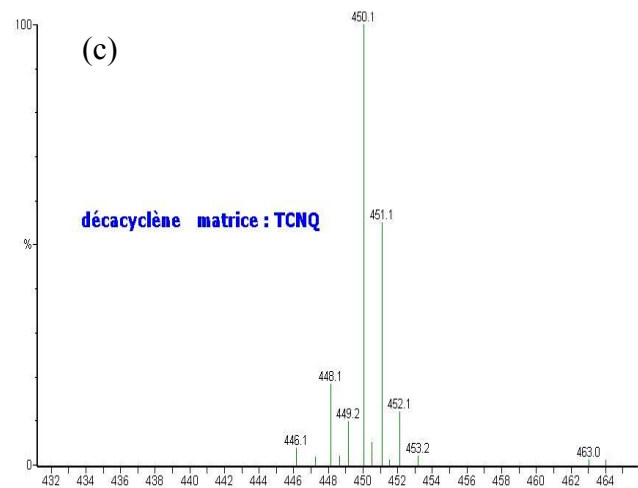
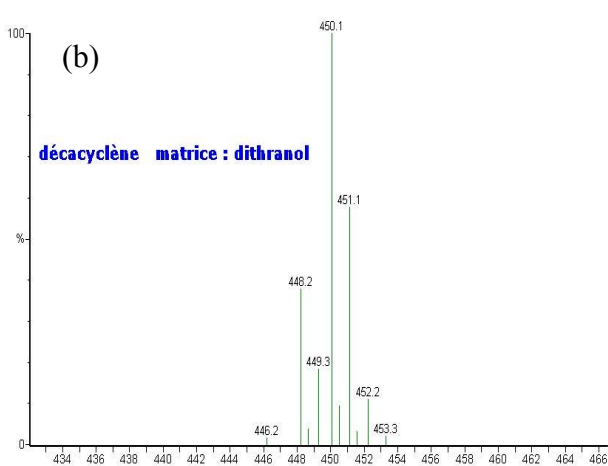
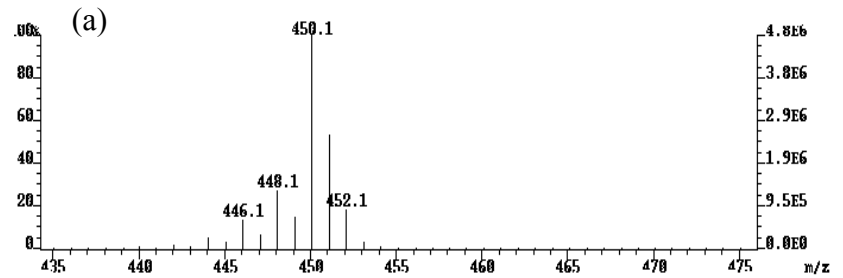
Une seconde étude a été effectuée **en l'absence de matrice**. Cette démarche a été choisie en référence à une étude montrant que ce type de conditions est bien adapté au comportement particulier des HAP. En effet, les mécanismes d'ionisation des HAP en MALDI-TOF sont

influencés par la forte absorption de ces molécules à la longueur d'onde du laser (337 nm), ce qui induit la formation d'un ion radical par un mécanisme de photoionisation [Przybilla et al., 2000].

Les molécules ont été analysées individuellement afin de comparer les massifs isotopiques obtenus en spectrométrie de masse MALDI-TOF et en spectrométrie de masse en introduction directe, par impact électronique. Un exemple est présenté à la figure 2.

Figure 2 :

Spectre de masse du décacyclène obtenu par ionisation par impact électronique (a) et par la méthode MALDI, dans les 3 conditions d'analyse testées (b), (c) et (d)



Le calcul théorique du massif isotopique du décacyclène donne trois pics principaux ; à M, M+1 et M+2. La présence de pics à M-1 et M-2, pics de fragmentation plus ou moins intenses, est liée à l'aromaticité des différentes molécules étudiées. On constate sur cet exemple, que l'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF permet d'obtenir une valeur exacte de la masse du HAP étudié, mais les ions formés sont des ions radicaux et non des molécules protonées ou cationisées comme on pourrait l'attendre de cette technique. Dans le cas des HAP, les molécules ont un coefficient d'absorption suffisant pour jouer elles même le rôle de matrice et l'analyse peut être effectuée sans matrice. Toutefois, la multiplicité du massif étant plus importante, il est possible que les fragmentations soient aussi plus importantes.

- **Analyse du mélange de HAP modèles :**

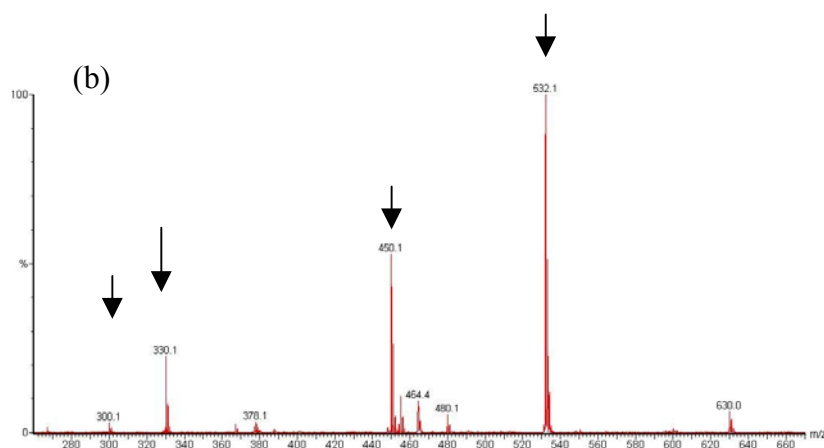
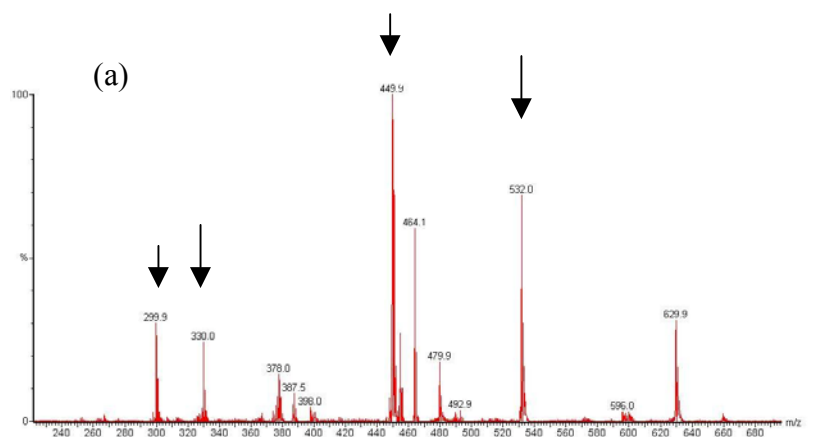
Il a été décidé de faire l'analyse du mélange équimolaire des 4 HAP, par spectrométrie de masse MALDI-TOF, dans les trois conditions d'analyses précédemment testées. Les spectres obtenus sont présentés à la figure 3.

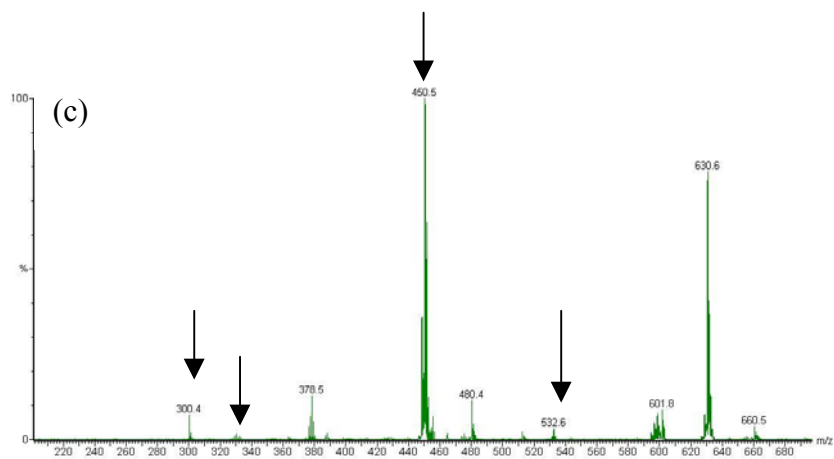
Figure 3 :

(a) Sans matrice

(b) Dithranol

(c) TCNQ

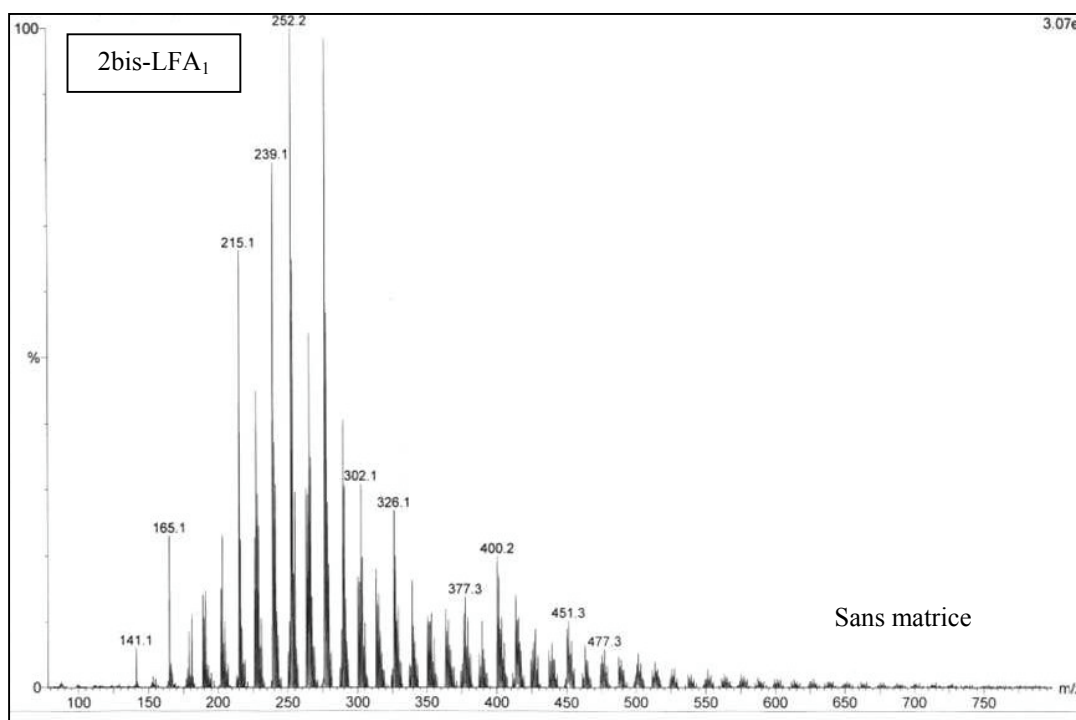
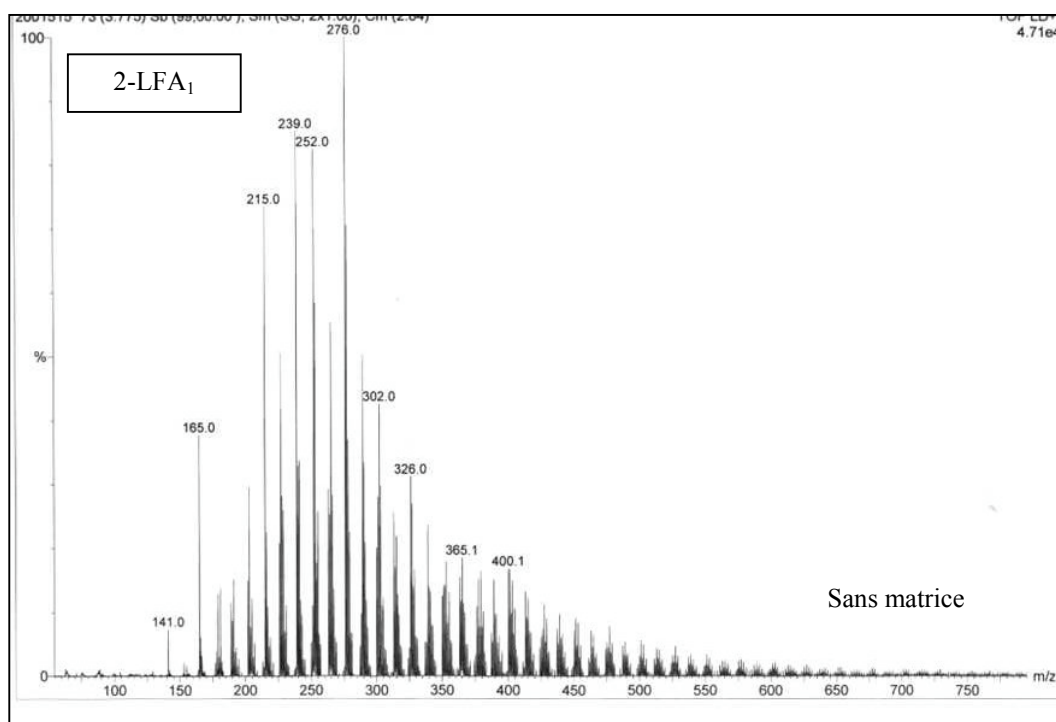




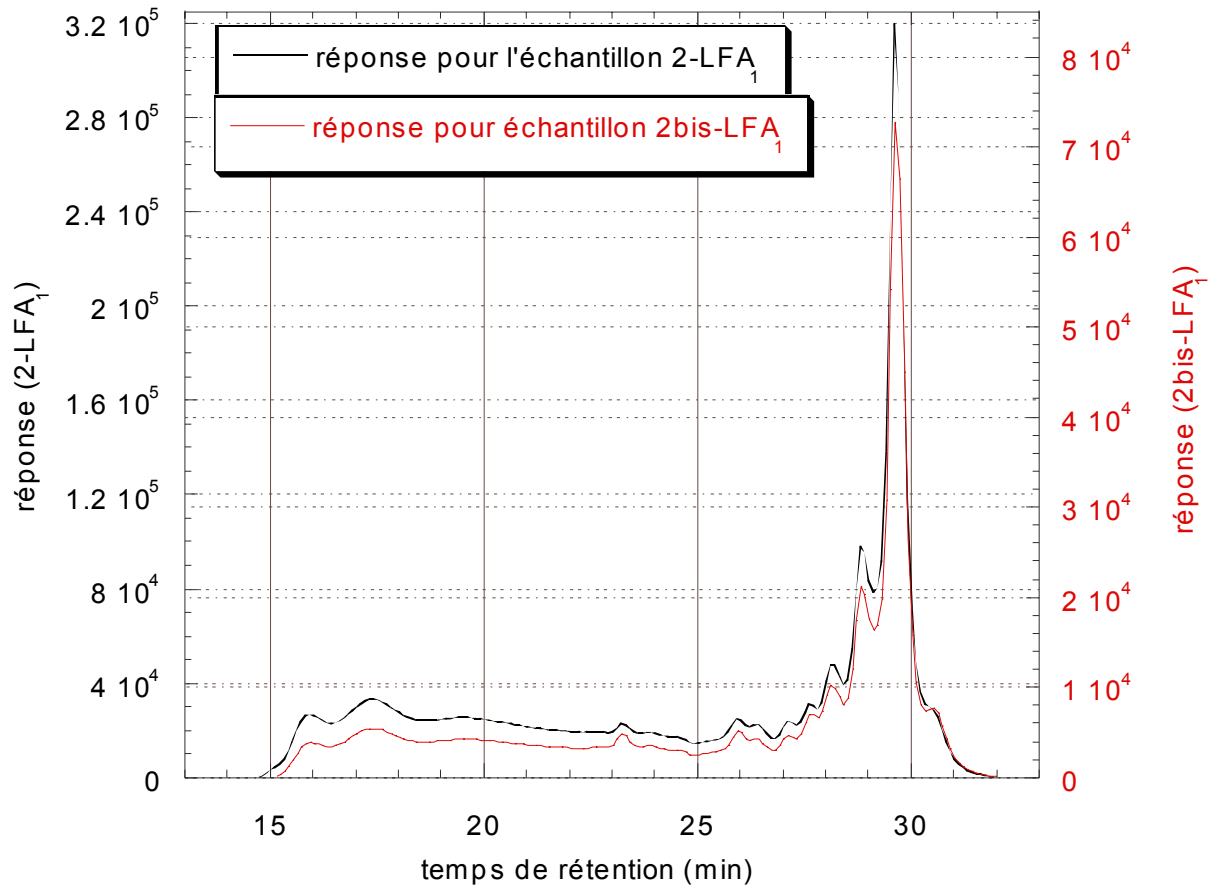
Le mélange équimolaire des différentes molécules devrait donner un spectre avec des pics de hauteur à peu près équilibrée. Or, ici on observe une différence notable de taille de pics, selon les conditions d'analyse, montrant le **caractère non quantitatif de cette méthode d'analyse**. De plus, la présence de massifs supplémentaires à ceux des molécules modèles met certainement en évidence quelques rares recombinaisons entre différentes espèces.

Annexe V-9 : Méthodologie – Analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse
MALDI-TOF

Reproductibilité de la technique de prélèvement des goudrons et de la technique d'analyse



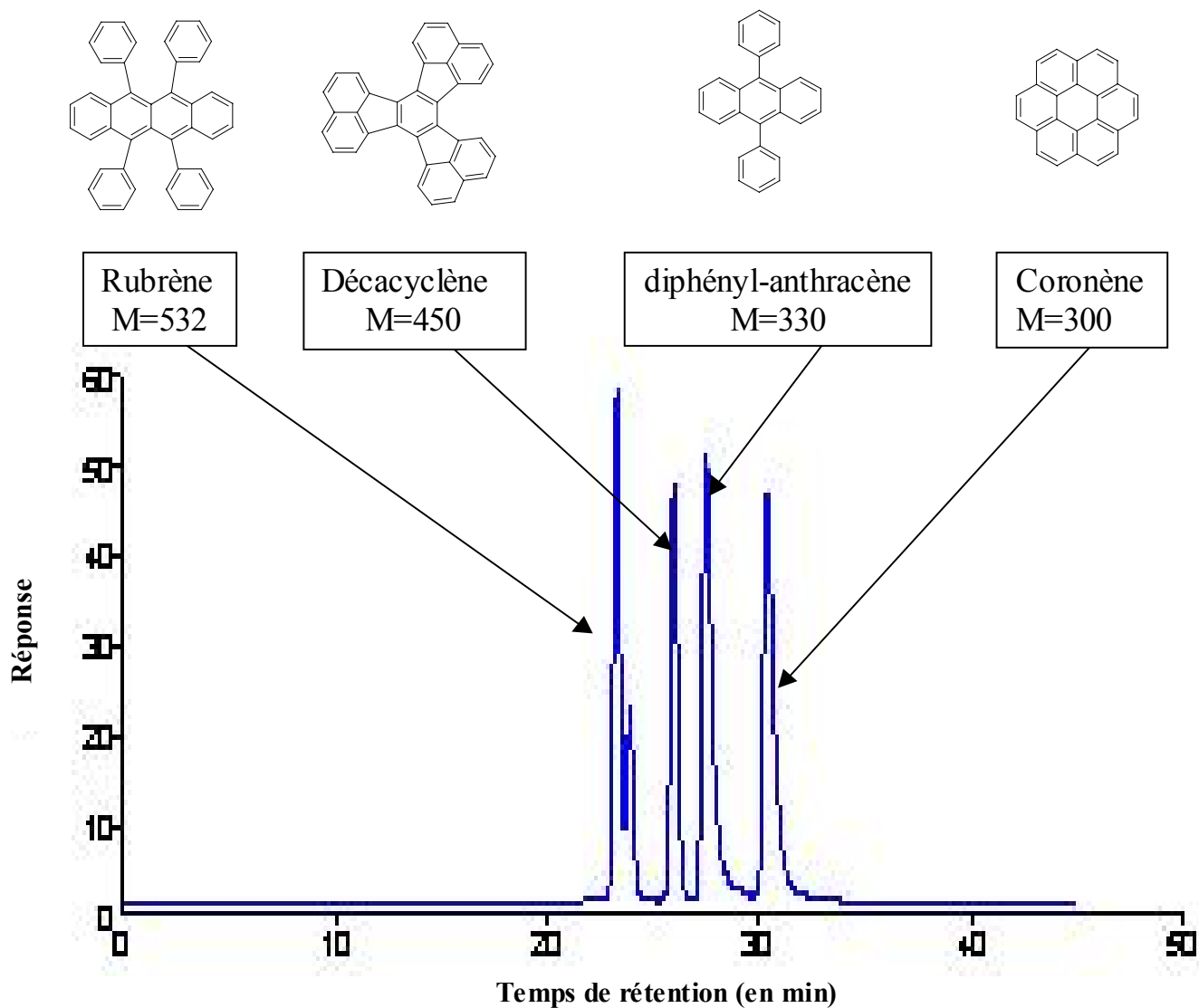
Comparaison des spectres de masse des goudrons 2-LFA₁ et 2bis-LFA₁, prélevés dans les mêmes conditions : précurseur propane ; T=950°C ; P=2kPa ; conditions de dépôt LFA (t_s=0,5s) ; absence de substrat en zone chaude ; T_{prélèvement}=100°C

Annexe V-10 : Méthodologie – Analyse de la phase gazeuse par SEC**Reproductibilité** de la technique de prélèvement des goudrons et de la technique d'analyse

Comparaison des chromatogrammes 2-LFA₁ et 2bis-LFA₁, prélevés dans les mêmes conditions : précurseur propane ; T=950°C ; P=2kPa ; conditions de dépôt LFA (t_s=0,5s) ; absence de substrat en zone chaude ; T_{prélèvement}=100°C

Annexe V-11 : Méthodologie – Analyse de la phase gazeuse par SEC

Analyse par SEC du mélange équimolaire des 4 HAP modèles, dans les mêmes conditions d'analyse que les prélèvements de goudrons

Temps de rétention :

- rubrène : 23,3min
- décacyclène : 26,0min
- diphényl-anthracène : 27,5min
- coronène : 30,4min

Annexe V-12 : Analyse de la phase gazeuse par couplage SEC préparative et spectrométrie de masse MALDI-TOF

- Analyse des échantillons 2-LFA₁ et 2-LHA₁ -

A partir d'une solution échantillon, différentes fractions du mélange initial sont récupérées au fur et à mesure de leur élution par la colonne du chromatographe. Ces différentes fractions sont ensuite analysées par spectrométrie de masse MALDI-TOF, pour déterminer la distribution en masse des espèces présentes dans chacune des fractions.

Pour chacun des 2 échantillons étudiés, les différentes fractions réalisées sont repérées, en terme de temps de rétention, sur le chromatogramme associé à chaque échantillon. Au moyen de la spectrométrie de masse MALDI-TOF, un tableau associe à chaque fraction la gamme de masse et les valeurs de masse les plus représentatives de l'ensemble des espèces contenues dans chacune des fractions.

- **Résultats pour l'échantillon 2-LFA₁** (prélevé à 100°C, en l'absence de substrat ajouté en zone chaude, dans les conditions de dépôt LFA ($t_s=0,5s$))

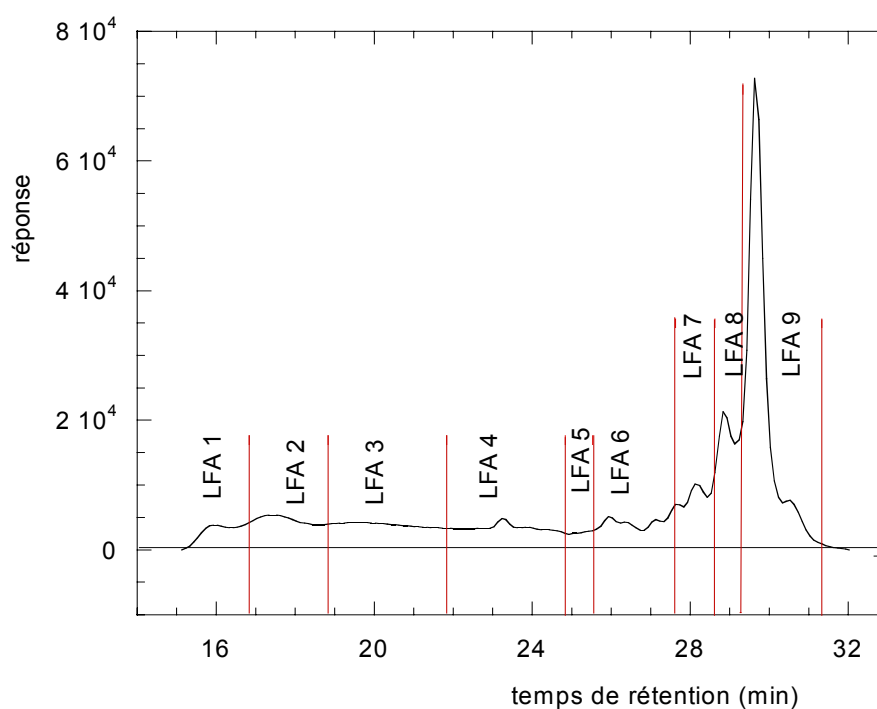


Figure 1 : Chromatogramme et fractionnement pour l'échantillon 2-LFA₁

Fractions	LFA 1	LFA 2	LFA 3	LFA 4	LFA 5	LFA 6	LFA 7	LFA 8	LFA 9
Gamme de masse (m/z)	145 à 500	145 à 500	145 à 500	150 à 550	150 à 550	150 à 500	200 à 500	250 à 425	250 à 425
Masses associées à quelques pics représentatifs (m/z)	217 219,4	217 219,4	217 219,4	217 219,3 240 407	217 219,3 240 265	190,2 219,2 328,3 354,3 371,3	302,3 326,3 400,4	290,3 302,3 326,3 400,4	276,2 302,3 326,3
Pics hors gamme (m/z)	522,9 551 685,9	523,1 551,1 686	523,1 551,1 686	685,3	685,6	663,5 685,2	685,7 (<<)		

Tableau 1 : Résultats des analyses par spectrométrie de masse MALDI-TOF des différentes fractions issues de l'échantillon 2-LFA₁.

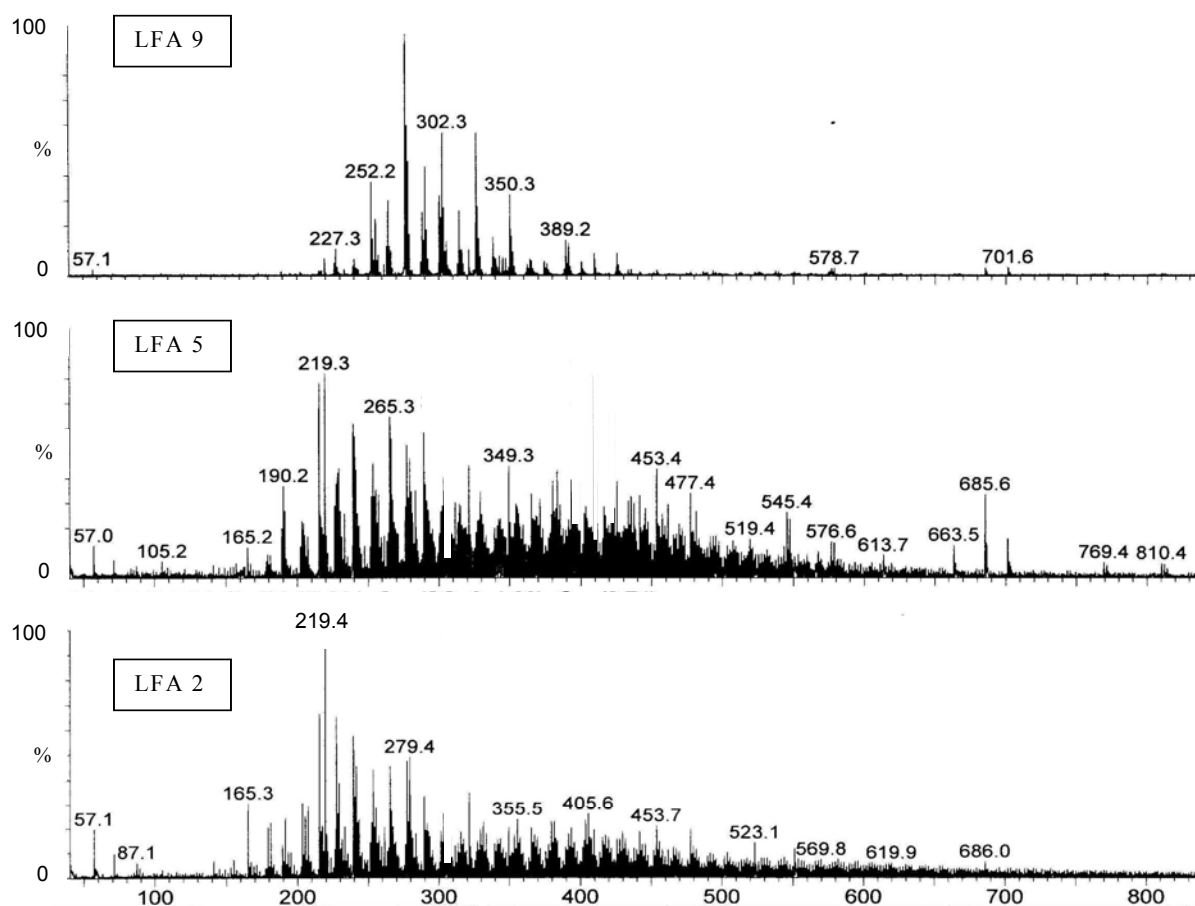


Figure 2 : Exemple de spectres MALDI-TOF obtenus par l'analyse des fractions réalisées à partir de l'échantillon 2-LFA₁

- **Résultats pour l'échantillon 2-LHA₁** (prélevé à 100°C, en l'absence de substrat ajouté en zone chaude, dans les conditions de dépôt LHA ($t_s=3s$))

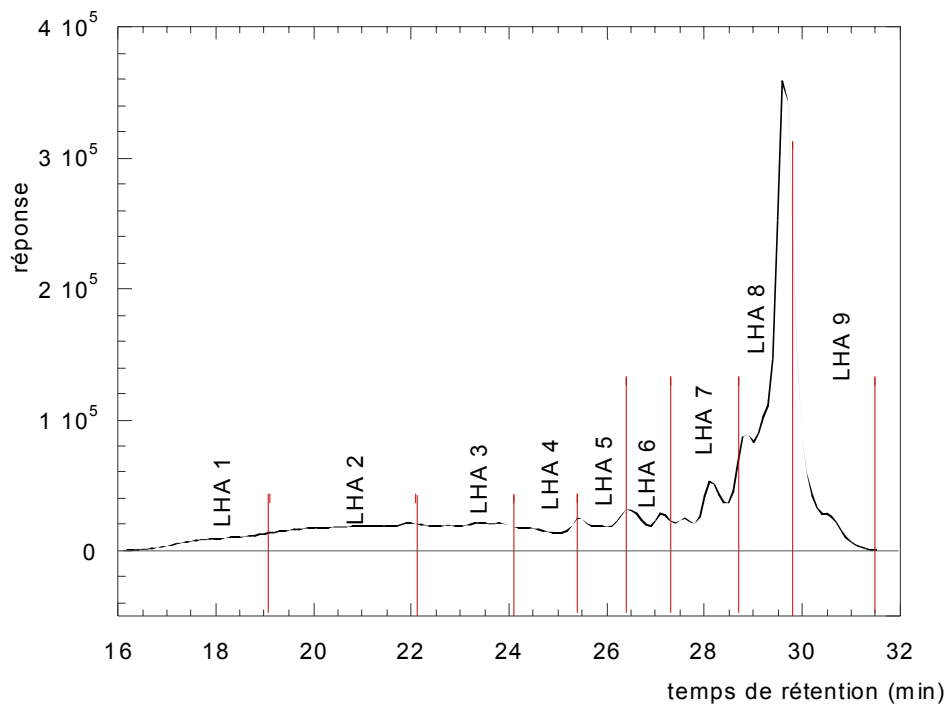


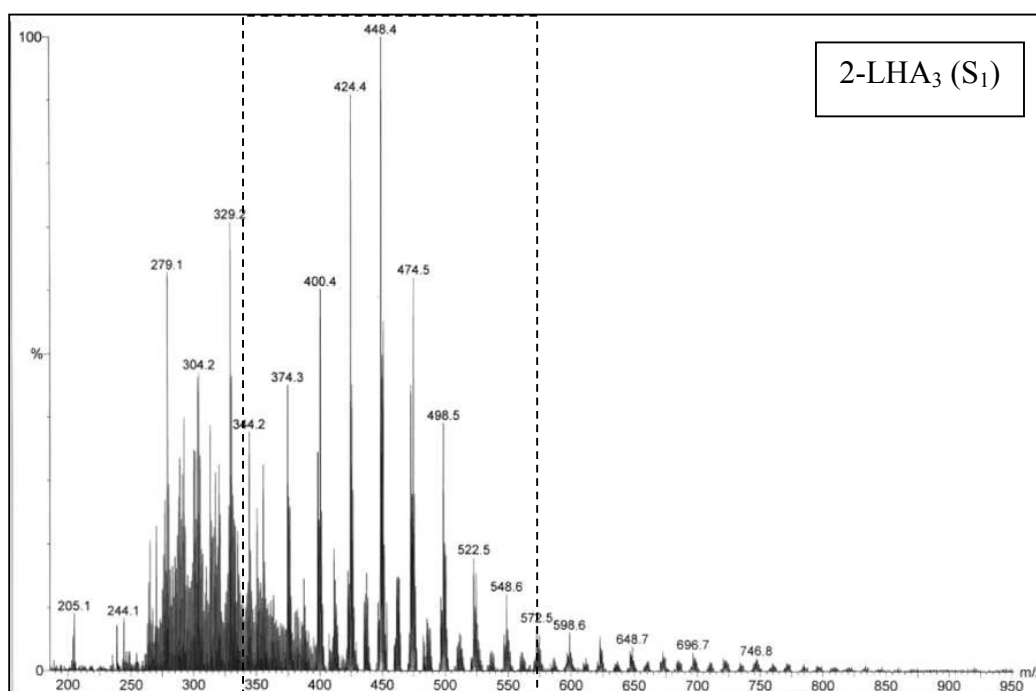
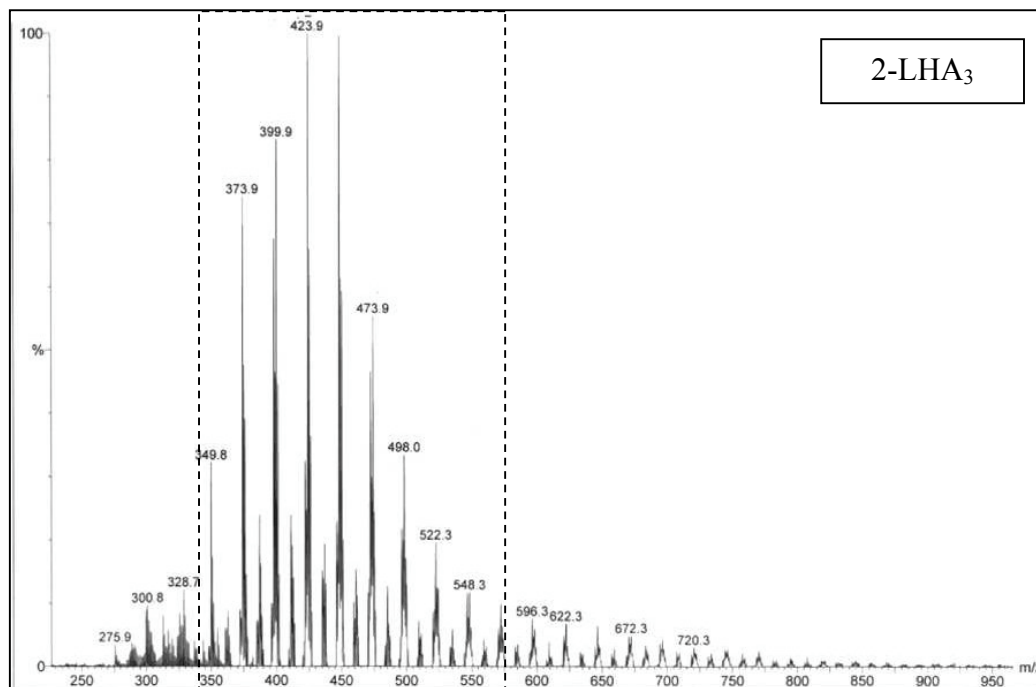
Figure 3 : Chromatogramme et fractionnement pour l'échantillon 2-LHA₁

Fractions	LHA 1	LHA 2	LHA 3	LHA 4	LHA 5	LHA 6	LHA 7	LHA 8	LHA 9
Gamme de masse (m/z)	400 à 686	150 à 686	200 à 686	165 à 500	150 à 450	150 à 600	150 à 350	150 à 350	150 à 350
Masses associées à quelques pics représentatifs (m/z)	523,1 551,1 686	283, 311,2 523,1 551,1	223 257,3 283,5 311,6 523,1	166,8 264,9 342,5 400,7 402,4	265 342,7 400,7 402,4	219,2 273,1	166,9 265 342,7	166,9 265	166,9 265 342,7
Pics hors gamme (m/z)				576,1 635,9 811,6 1045,1	576,4 634,4 812,1 1045,7	685,2 770	389,2 576,5 771,4	576,5 771,4	389,1 576,4 (<<)

Tableau 2 : Résultats des analyses par spectrométrie de masse MALDI-TOF des différentes fractions de l'échantillon 2-LHA₁.

Annexe V-13 : Résultats de l'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse
MALDI-TOF

- Effet de l'ajout du substrat nid d'abeille S_1 sur la composition des goudrons prélevés à 300°C, dans les conditions de dépôt LHA-



Comparaison des spectres des échantillons 2-LHA₃ et 2-LHA₃ (S₁), prélevés à 300°C, dans les conditions de dépôt LHA ($t_s=3s$), en l'absence et en présence d'un substrat nid d'abeille ajouté en zone chaude (S₁).