Élaboration par caléfaction de revêtements carbone, oxycarbure et carbure pour des composites à matrice céramique à vocation aéronautique et nucléaire

Amandine Lorriaux

▶ **To cite this version:**

Amandine Lorriaux. Élaboration par caléfaction de revêtements carbone, oxycarbure et carbure pour des composites à matrice céramique à vocation aéronautique et nucléaire. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2018. Français. NNT : 2018BORD0170 . tel-02145227v1

HAL Id: tel-02145227

https://theses.hal.science/tel-02145227v1

Submitted on 2 Jun 2019 (v1), last revised 4 Jun 2019 (v2)

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

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

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

École doctorale des SCIENCES CHIMIQUES

par

Amandine Lorriaux

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

Élaboration par caléfaction de revêtements carbone, oxycarbure et carbure pour des composites à matrice céramique à vocation aéronautique et nucléaire

Soutenue le 28 septembre 2018

Après avis de :

Mme.	F. BABONNEAU	Directrice de Recherche au LCMCP, Sorbonne	**Rapporteur**
Mme.	S. BONNAMY	Directrice de Recherche à l'ICNM, Orléans	**Rapporteur**

Devant la commission d'examen formée de :

Mme.	F. BABONNEAU	Directrice de Recherche au LCMCP, Sorbonne	**Rapporteur**
Mme	S. BONNAMY	Directrice de Recherche à l'ICNM, Orléans	**Rapporteur**
Mme.	S. FOUCAUD	Professeur des Universités (IrCer), Limoges	**Présidente**
M.	L. THOMAS	Professeur des Universités (PROMES), Perpignan	**Examinateur**
M.	D. DEFFIEUX	Maître de conférences à l'Université de Bordeaux, ISM	**Examinateur**
M.	A. DELEHOUZÉ	Ingénieur de recherche Safran Ceramics	**Examinateur**
M.	P. DAVID	Ingénieur de recherche CEA (Le Ripault)	**Invité**
Mme.	L. MAILLÉ	Maître de conférences à l'Université de Bordeaux, LCTS	**Directrice de thèse**

– 2018 –

Table des matières

Introduction générale **19**

I Synthèse bibliographique **23**

I.1 Généralités sur les CMC et leurs moyens d'élaboration **25**

I.1.1 Généralités sur les CMC . . . 25

I.1.1.1 Les composites C_f/C . . . 26

I.1.1.2 Les composites C_f/SiC et SiC_f/SiC . . . 28

I.1.2 Moyens d'élaboration des CMC . . . 30

I.1.2.1 Les voies céramiques . . . 30

I.1.2.2 Les voies liquides . . . 30

I.1.2.3 Les voies gazeuses . . . 31

I.1.2.4 La densification par caléfaction . . . 34

I.2 Les matériaux de l'étude **39**

I.2.1 Les carbones pyrolytiques . . . 39

I.2.1.1 Techniques de caractérisation de la microstructure du PyC . . . 42

I.2.1.2 Description des différentes microstructures du PyC . . . 49

I.2.2 Les « black glass » : les verres Si-O-C . . . 51

I.2.2.1 Description de la structure du matériau . . . 52

I.2.2.2 Propriétés des Si-O-C . . . 53

I.2.3 Conclusion . . . 58

I.3 Élaboration de matériaux céramiques par caléfaction **61**

I.3.1 Élaboration de C_f/C . . . 61

I.3.1.1 Moyen expérimental : **le kalamazoo** . . . 61

I.3.1.2 Influence des paramètres expérimentaux et matériaux . . . 62

I.3.1.3 Conclusion sur l'élaboration du PyC par caléfaction . . . 65

I.3.2 Élaboration de C_f/SiC et SiC_f/SiC . . . 65

I.3.2.1 Moyen expérimental développé : **le mini Kalamazoo** . . . 66

I.3.2.2 Élaboration de SiC à partir de méthyltrichlorosilane . . . 67

I.3.2.3 Élaboration de SiC à partir de précurseurs non chlorés . . . 71

I.3.2.4 Conclusion sur l'élaboration de matrice SiC . . . 75

I.3.3 Conclusion . . . 76

Positionnement du sujet **79**

II Précurseurs, matériel et méthode **83**

II.1 Les précurseurs de carbone et d'oxycarbure de silicium **85**
II.1.1 Les précurseurs de carbone . . . 85
II.1.2 Les précurseurs d'oxycarbure de silicium . . . 86

II.2 Description du dispositif expérimental **87**
II.2.1 Généralités . . . 87
II.2.2 Description détaillée des réacteurs de caléfaction . . . 87
II.2.3 Dispositif de collecte des gaz . . . 88
II.2.4 Substrats utilisés . . . 89

II.3 Description des moyens de caractérisation **91**
II.3.1 Les techniques de microscopie . . . 91
II.3.1.1 La microscopie à lumière polarisée . . . 91
II.3.1.2 La microscopie électronique à balayage . . . 94
II.3.2 Les techniques de spectroscopie . . . 94
II.3.2.1 La micro spectroscopie Raman . . . 94
II.3.2.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier . . . 96
II.3.3 Les techniques de caractérisation structurale . . . 97
II.3.3.1 La diffraction des rayons X . . . 97
II.3.3.2 La Résonnace Magnétique Nucléaire . . . 97
II.3.4 La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse . . . 98

II.4 Démarche de caractérisation suivie pour chacun des matériaux élaborés **99**
II.4.1 Démarche de caractérisation des revêtements PyC . . . 99
II.4.2 Démarche de caractérisation des revêtements Si-O-C . . . 100

Conclusion de la partie II **103**

III Revêtements pyrocarbones obtenus par caléfaction **105**

III.1 Revêtements PyC réalisés à partir de cyclohexane **107**
III.1.1 Introduction . . . 107
III.1.2 Démarche expérimentale . . . 108
III.1.3 Résultats expérimentaux . . . 109
III.1.3.1Exploitation des cinétiques . . . 109
III.1.3.2Analyses microstructurales . . . 110
III.1.3.3Analyse de la phase gazeuse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier . . . 113
III.1.3.4Analyse des résidus liquides par Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS) . . . 115
III.1.4 Mise en place d'un modèle de dépôt de PyC par caléfaction à partir de cyclohexane . . . 117
III.1.4.1Modèle réactionnel issu de la littérature . . . 117
III.1.4.2Proposition d'un modèle réactionnel pour le dépôt de PyC par caléfaction du cyclohexane . . . 119
III.1.5 Conclusion . . . 120

III.2 Revêtements PyC réalisés à partir d'éthanol 123
III.2.1 Introduction . . . 123
III.2.2 Démarche expérimentale . . . 125
III.2.3 Résultats expérimentaux . . . 125
III.2.3.1 Exploitation des cinétiques . . . 125
III.2.3.2 Analyses microstructurales . . . 127
III.2.3.3 Analyse des résidus liquides par GC-MS . . . 130
III.2.4 Confrontation des résultats obtenus vis à vis du modèle développé . . . 135
III.2.5 Conclusion . . . 139

III.3 Revêtements PyC à partir d'alcools 141
III.3.1 Introduction . . . 141
III.3.2 Démarche expérimentale . . . 142
III.3.3 Résultats expérimentaux . . . 143
III.3.3.1 Exploitation des résultats cinétiques . . . 143
III.3.3.2 Analyses microstructurales . . . 157
III.3.4 Application du modèle développé sur le dépôt de PyC par caléfaction . . . 167
III.3.5 Conclusion . . . 171

Conclusion de la partie III 173

IV Revêtements d'oxycarbure de silicium (Si-O-C) obtenus par caléfaction 177

IV.1 Synthèse de précurseurs organosilylés pour l'élaboration de revêtements Si-O-C par caléfaction 179
IV.1.1 Introduction . . . 179
IV.1.2 Description de la méthode de synthèse . . . 181
IV.1.3 Mise en place expérimentale et caractérisation . . . 182
IV.1.3.1 Synthèse du 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane . . . 183
IV.1.3.2 Synthèse du butoxytriméthylsilane . . . 186
IV.1.3.3 Synthèse du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane . . . 188
IV.1.4 Conclusion . . . 190

IV.2 Élaboration et caractérisation de revêtements Si-O-C à partir de précurseurs organosilylés 191
IV.2.1 Introduction . . . 191
IV.2.2 Mise en place expérimentale . . . 191
IV.2.3 Caractérisations des revêtements . . . 193
IV.2.3.1 Morphologie des dépôts . . . 193
IV.2.3.2 Cinétique . . . 195
IV.2.3.3 Composition chimique des dépôts . . . 203
IV.2.4 Discussion . . . 207
IV.2.5 Conclusion . . . 208

IV.3 Étude de la composition et de la structure du système $SiC_xO_{2(1-x)}$ + C_{libre} obtenu par caléfaction 211
IV.3.1 Introduction . . . 211

IV.3.2 Choix et préparation des échantillons . . . 212
IV.3.2.1 La microspectroscopie Raman . . . 212
IV.3.2.2 La RMN du solide . . . 212
IV.3.3 L'oxycarbure de silicium : $SiC_xO_{2(1-x)}$ . . . 213
IV.3.3.1 Calcul de la composition chimique de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ à partir des pointés EDS 213
IV.3.3.2 Etude de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ par la RMN du ^{29}Si . . . 213
IV.3.4 Le carbone libre . . . 216
IV.3.4.1 a) Détermination de la quantité de C_{libre} . . . 216
IV.3.4.2 b) Étude de la structure de la phase carbone par RMS . . . 219
IV.3.5 Conclusion . . . 221

Conclusion de la partie IV **223**

Conclusion générale et perspectives **227**

V Annexes **233**

A Liste des publications et communications issues de ce travail **235**

B Les défauts intra-plan dans les pyrocarbones **237**

C Complément sur l'analyse des résidus liquides lors des expériences de caléfaction à partir d'éthanol **241**

D Complément sur l'analyse microstructurale des revêtements de PyC élaborés à partir des alcools **247**

E Compléments sur la RMS **253**

F Compléments sur l'analyse des résidus liqudes lors des expériences de caléfaction à partir d'alcools **267**

G Élaboration en une seule étape de revêtements à microstructure multi-séquencés **275**

Références bibliographique **277**

Table des figures

I.1.1 Exemples de tissages 2D et 2,5D utilisés pour l'élaboration de CMC [Vilfayeau_2013] . 26
I.1.2 Applications des composites C_f/C dans l'aéronautique, l'aérospatiale et l'industrie. A : Turbine, B : disques de frein, C : visseries, D : cône de sortie de tuyère [Fitzer_1999, Savage_1993], E : col de tuyère [Cluzel_1998, Lacoste_2002], F : nez et bords d'attaque des ailes de la navette spatiale de l'USAF [Buckley_1993] 27
I.1.3 Exemple d'applications des composites C_f/SiC et SiC_f/SiC 29
I.1.4 Évolution d'une poudre lors du frittage [Fantozzi_2013] 30
I.1.5 Schéma reprenant les différents types de procédés CVI [D'après Rovillain_1999] 32
I.1.6 Schéma représentant les différents cycles de densification d'un CMC par CVI 33
I.1.7 Illustration du principe de caléfaction 34
I.1.8 Courbe de Nukiyama représentant les différents régimes d'ébullition [Lallemand_2005] et photographies illustrant chacun de ces régimes en caléfaction 35
I.1.9 Schéma du Kalamazoo [Delhaes_2002] 36
I.1.10 Formation de la matrice au cours d'une expérience de caléfaction [D'après Serre_2013] . 37
I.1.11 Représentation schématique du gradient thermique lors d'une expérience de caléfaction [Rovillain_1999] 37

I.2.1 Représentation schématique d'un domaine cohérent (à gauche) et d'une USB (à droite)[Bourrat_1986, Fillon_2000, Franklin_1950] 40
I.2.2 Schémas explicatifs représentant un graphite hexagonal et un PyC laminaire [Technique de l'ingénieur PyC_2015] 40
I.2.3 Différents stades d'organisation structurale du carbone graphitisable en fonction de la température de traitement thermique [Oberlin_1984] 41
I.2.4 Schématisation d'un carbone non graphitisable (a) et graphitique (b) [D'après Franklin_1951] 42
I.2.5 Clichés de MOLP présentant : A) le PyC LS aux croix de Malte très faiblement contrastées, B) le PyC LL aux croix de Malte peu contrastées et aux contours bien définis, C) le PyC LR aux croix de Malte très contrastées et aux contours irréguliers et D) le PyC LRe aux croix de Malte bien contrastées et aux contours bien définis [Technique de l'ingénieur PyC_2015] 43
I.2.6 Évolution de l'intensité lumineuse réfléchie par un pyrocarbone sous lumière polarisée et analysée : a) L'analyseur est placé à 0° par rapport au polariseur et b) Rotation de l'analyseur jusqu'à l'extinction de deux zones [Technique de l'ingénieur PyC_2015] . . 43
I.2.7 Spectres Raman de premier ordre typiques des pyrocarbones LL (a) et LR (b) déposés de façon concentrique autour d'une fibre [Technique de l'ingénieur PyC_2015] 44
I.2.8 Diffractogramme de rayons X (Cu ($K_{\alpha 1}$) = 1,5418 Å) d'un pyrocarbone de type laminaire lisse. Les pics (002), (004), (006) ainsi que les bandes asymétriques (10) et (11) sont indiquées [Technique de l'ingénieur PyC_2015] 46

I.2.9 Clichés TEM d'un PyC LR, LRe et LL [Bourrat_2006] . . . 47
I.2.10 Paramètres obtenus en HR-TEM [Technique de l'ingénieur PyC_2015] . . . 47
I.2.11 Clichés HR-TEM d'un a) PyC LRe, b) PyC LR et c) PyC LL[Technique de l'ingénieur PyC_2015] . . . 48
I.2.12 Diagramme de phase ternaire du système Si-O-C à 298K [Puyoo_2012] . . . 52
I.2.13 Représentations schématiques de différents Si-O-C [Varga_2007, Pantano_1999] . . . 53
I.2.14 Dureté Vickers (H_v) mesurée sur des oxycarbures pyrolysés à 1000°C et 1200°C en fonction de la composition du gel initial [Sorarù_1996] . . . 54
I.2.15 Valeurs du module de Young mesurées sur des oxycarbures pyrolysés à 1000°C et 1200°C en fonction du ratio MDES/TREOS [Sorarù_1996] . . . 55
I.2.16 Courbes ATG obtenues sur des verres de Si-O-C sous forme de poudres montrant l'influence de la composition et de la granulométrie initiales [Sorarù_1999] . . . 56
I.2.17 Mesure in-situ de la conductivité électrique de Si-O-C de 1000°C à 1500°C élaborés à partir de PPS (Poly(phenylmethylvinylhydrogensiloxane)) et de PMS (Poly(methylhydrogensiloxane)) 57
I.2.18 Micrographies TEM de la formation d'un réseau de carbone turbostratique après la pyrolyse à 1400°C d'un échantillon de a) PMS et b) PPS . . . 57
I.2.19 Evolution de la conductivité thermique avec l'augmentation de la température de SPS [Mazo_2017] . . . 58

I.3.1 A) Cliché MEB d'un thermocouple dans une préforme densifiée par caléfaction et B) Schéma montrant la localisation des thermocouples dans une préforme lors d'une densification sur le kalamazoo [Beaugrand_2000] . . . 62
I.3.2 Domaines d'existence des microstructures de PyC en fonction de la pression et de la température pour une densification à partir de cyclohexane [Beaugrand_2000]. Le PyC mosaïque est ici appelé PyC laminaire intermédiaire. . . . 64
I.3.3 Domaines d'existence des microstructures de PyC en fonction de la pression et de la température pour une densification à partir de toluène [Beaugrand_2000] . . . 65
I.3.4 Photo du mini-kalamazoo [Serre_2013] . . . 66
I.3.5 Cliché MO d'un dépôt élaboré à 1000°C pendant 60 min, clichés MEB des parties concaves (encadré rouge) et convexes (encadré orange) et pointés EDS associés [Serre_2013] 67
I.3.6 Clichés MEB (vues d'ensemble et des agrandissements) de dépôts élaborés par caléfaction à partir de MTS sur des barreaux de graphite, à 800°C (à gauche) et à 1200°C (à droite) pendant 90 min et pointés EDS associés [Serre_2013] . . . 68
I.3.7 Clichés MO des dépôts élaborés par caléfaction à partir de MTS à 850°C pour une durée de 30 min (a), à 850°C pour une durée de 90 min (b), et à 850°C pour une durée de 150 min (c) [Serre_2013] . . . 69
I.3.8 Vitesses de croissance des dépôts (en mg/h) élaborés sur les fibres de carbone en fonction de la durée d'élaboration pour les différentes gammes de températures explorées (850°C-1020°C et 1020°C-1150°C) [Serre_2013] . . . 69
I.3.9 Clichés MO des dépôts élaborés par caléfaction à partir de MTS a) à 850°C pendant 30 min, b) à 1000°C pendant 30 min, c) à 1150°C pendant 30 min, d) à 850°C pendant 90 min, e) à 1000°C pendant 90 min et f) à 1150°C pendant 90 min, g) à 850°C pendant 150 min, h) à 1000°C pendant 150 min et i) à 1150°C pendant 150 min [Serre_2013] . . . 70
I.3.10 Vitesses de croissance (en mg/h) des dépôts élaborés sur les fibres de carbone en fonction de la température d'élaboration pour les différentes durées d'élaboration (30, 90 et 150 min) [Serre_2013] . . . 70

I.3.11 Clichés MEB et pointés EDS de fibres de carbone densifiées par caléfaction à 700°C pendant 90 min à partir de CVD 4000 [Serre_2013] . . . 72
I.3.12 Vitesses de croissance des dépôts (en μm/h) élaborés par caléfaction sur des fibres de carbone à partir de CVD 4000 et de MTS en fonction de la température [Serre_2013] . . 73
I.3.13 Schématisation de la molécule d'héxaméthyldisilane . . . 74
I.3.14 Clichés MEB et analyse EDS d'un dépôt élaboré par caléfaction à partir de HMDS à 800°C pendant une durée de 90 min [Serre_2013] . . . 74
I.3.15 Clichés MEB de dépôts élaborés par caléfaction à partir de HMDS pendant une durée de 90 min à a) 800°C et b) 1000°C [Serre_2013] . . . 75
I.3.16 Clichés MEB de dépôts élaborés par caléfaction sur des barreaux de graphite à partir de a) MTS à 800°C pendant 90 min, b) CVD4000 à 700°C pendant 90 min et c) HMDS à 800°C pendant 90 min et pointés EDS associés [Serre_2013] . . . 76
I.3.17 Organigramme des précurseurs utilisés lors de ces travaux de thèse . . . 80

II.2.1 Schéma du montage expérimental de caléfaction développé au LCTS pour les besoins de la thèse . . . 88
II.2.2 Photographies des 3 réacteurs développés pour les besoins de la thèse . . . 88
II.2.3 Photographie de la cartouche de gaz installée en sortie du réacteur de caléfaction . . . 89
II.2.4 Schéma des barreaux de graphite utilisés comme substrats . . . 89

II.3.1 Photographie du microscope Nikon ME600L équipé de deux polariseurs et d'une caméra Reichert-Jung MeF3 . . . 91
II.3.2 Différentes cartographies obtenues avec l'outil d'analyse d'images développé par A.Gillard. Exemple sur un microcomposite élaboré dans une cage de diffusion [Charron_2017] : (a) Micrographie à 0.04 μm, (b) Cartographie d'anisotropie (d'angle d'extinction), (c) Cartographie d'orientation, (d) Échelle en niveau de gris correspondant à la valeur de A_e et (e) Échelle de couleur représentant l'orientation du PyC . . . 92
II.3.3 Courbe montrant la fonction $A_{e_empirique} = f(A_{e_numérique})$ . . . 93
II.3.4 Courbe montrant la fonction $A_{e_empirique} = f(A_{e_550\ nm})$ obtenue par J.M Vallerot [Vallerot_2004] . . . 94
II.3.5 Photographie du MEBe FEI 400 FEG disponible au LCTS . . . 94
II.3.6 Photographie du spectroscope Raman Horiba-Jobin Yvon Labram HR équipé d'un laser polarisé d'une longueur d'onde de 632 nm . . . 95
II.3.7 Fit du spectre RMS et sa déconvolution pour le calcul de $FWHM_D$: exemple d'un pyrocarbone laminaire rugueux (LR) . . . 95
II.3.8 Fit du spectre RMS et sa déconvolution pour le calcul de $FWHM_D$: exemple d'un pyrocarbone laminaire régénéré (LRe) . . . 96
II.3.9 Photographie du spectroscope Thermoscientific IS50 équipé d'un détecteur IR MCT-A . . . 96
II.3.10 Photographie du Diffractomètre Bruker D8 Advance . . . 97

II.4.1 Graphique montrant les domaines d'existence de chaque microstructure du PyC en fonction des paramètres $FWHM_D$ et A_e . . . 100

III.1.1 Logigramme présentant la démarche expérimentale suivie lors de l'élaboration de PyC à partir de cyclohexane . . . 108
III.1.2 Tracés des lois d'Arrhénius obtenues pour l'élaboration de PyC à partir de cyclohexane . 109
III.1.3 Cartographies d'anisotropie montrant l'influence de la durée de dépôt sur la valeur de l'angle d'extinction (A_e) pour les dépôts réalisés à 1100°C . . . 110

III.1.4 Cartographies d'anisotropie montrant l'influence de la température de dépôt sur la valeur de l'angle d'extinction pour les expériences à t_{max} . . . 111
III.1.5 Comparaison des clichés MOLP d'un PyC LRe (b) et LR (c) (obtenus au cours de la présente thèse) avec un cliché réalisé pendant la thèse de D.Rovillain (a) . . . 113
III.1.6 Spectres FTIR des gaz collectés à 1000, 1100 et 1200°C après de 5 min d'élaboration . . 114
III.1.7 Spectres FTIR montrant l'influence de la température sur la concentration des espèces gazeuses prélevées entre 700 et 1100 cm^{-1} (normalisation par rapport au pic le plus intense du cyclohexane) . . . 114
III.1.8 Spectres FTIR montrant l'influence de la température sur la concentration des espèces gazeuses prélevées 1500 et 2000 cm^{-1}(normalisation par rapport au pic le plus intense du cyclohexane) . . . 115
III.1.9 Chromatogrammes obtenus sur les résidus liquides analysés par GC-MS à 1000°C, 1100°C, 1200°C (pour une durée de 25 min) et à 1300°C pour une durée de 10 min . . . 116
III.1.10 Chromatogrammes montrant les résultats de l'analyse des résidus liquides à 1200°C pour 17 min 30s et 25 min : zoom sur les pics du styrène, de l'indène et du naphtalène . . . 117
III.1.11 Schéma du modèle de dépôt de PyC proposé par H. Le Poche [Le Poche_2003] . . . 118
III.1.12 Schéma de la formation de molécules C_6 par adsorption de molécules C_3 sur les bords "zig-zag" et « bateau » des plans de graphène [Le Poche_2005] . . . 119
III.1.13 Modèle de dépôt de PyC par caléfaction à partir de cyclohexane proposé d'après les résultats de ces travaux de thèse . . . 120

III.2.1 Paramètres expérimentaux utilisés pour l'essai de faisabilité sur l'éthanol . . . 124
III.2.2 Cartographie d'anisotropie de l'essai de faisabilité sur l'éthanol . . . 124
III.2.3 Démarche expérimentale suivie pour l'élaboration et la caractérisation de revêtements PyC élaborés à partir d'éthanol . . . 125
III.2.4 Tracé de la loi d'Arrhénius pour le dépôt de PyC à partir d'éthanol . . . 126
III.2.5 Cartographie d'anisotropie montrant l'effet de la durée de dépôt sur la valeur de l'angle d'extinction à 1100°C et 1300°C . . . 127
III.2.6 Clichés MO ou cartographies d'anisotropie d'échantillons élaborés durant 25 min à partir d'éthanol à différentes températures . . . 129
III.2.7 Chromatogrammes obtenus pour l'analyse du résidu liquide provenant de l'expérience à 1400°C pendant 25 min . . . 131
III.2.8 Histogrammes montrant l'influence de la durée de l'expérience de caléfaction sur la composition finale des résidus liquides à différentes températures . . . 132
III.2.9 Prédictions des réactions de décomposition de l'éthanol pour une température de 1373 K, un temps de résidence de 0,025s, une pression partielle d'éthanol de 5 kPa et une pression totale de 10 kPa [Li_2011] . . . 136

III.3.1 Tracé des lois d'Arrhénius pour les 6 alcools linéaires . . . 144
III.3.2 Vitesses de dépôt tracées en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcool linéaire 145
III.3.3 Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse vitesse de dépôt dans le cas des alcools linéaires . . . 146
III.3.4 Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs température (T) et nombre d'atomes de carbone (NbC) à la réponse vitesse de dépôt (v) dans le cas des alcools linéaires 146
III.3.5 Étude de sensibilité des régresseurs du modèle pour les alcools linéaires . . . 146
III.3.6 Représentation graphique de l'évolution de la vitesse mesurée expérimentalement en fonction de la vitesse modélisée . . . 147

III.3.7 Surface de réponse obtenue en traçant l'influence de la longueur de la chaîne carbonée et de la température sur la vitesse de dépôt . . . 147
III.3.8 Courbe E_a = f(nombre d'atomes de carbone de la chaîne) . . . 148
III.3.9 Clichés de MO montrant les délaminages des dépôts élaborés à haute température pour le cyclopentanol et le cyclohexanol . . . 150
III.3.10 Tracé de la loi d'Arrhénius pour les alcools cycliques : comparaison avec leurs équivalents linéaires . . . 150
III.3.11 Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse vitesse de dépôt pour le cas des alcools cycliques et de leurs homologues linéaires . . . 151
III.3.12 Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs température (T), cyclisation (Cycle) et nombre d'atomes de carbone (NbC) à la réponse vitesse de dépôt (v) dans le cas des alcools cycliques et de leur homologue linéaire . . . 151
III.3.13 Étude de sensibilité des regresseurs du modèle dans le cas des alcools cycliques et leur homologue linéaire pour la réponse vitesse de dépôt . . . 152
III.3.14 Représentation graphique de l'évolution de la vitesse mesurée expérimentalement en fonction de la vitesse modélisée pour le cas des alcools cycliques et leurs homologues linéaires . . . 152
III.3.15 Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse énergie d'activation dans le cas des alcools cycliques et leurs homologues linéaires . . . 153
III.3.16 Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs cyclisation (Cycle) et nombre d'atomes de carbone (NbrC) à la réponse énergie d'activation (Ea) dans le cas des alcools cycliques et de leur homologue linéaire . . . 153
III.3.17 Étude de sensibilité des régresseurs du modèle dans le cas des alcools cycliques et de leur homologue linéaire pour la réponse énergie d'activation . . . 154
III.3.18 Représentation graphique de l'évolution de l'énergie d'activation mesurée expérimentalement en fonction de l'énergie d'activation modélisée pour le cas des alcools cycliques et leurs homologues linéaires . . . 154
III.3.19 Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse vitesse de dépôt dans le cas de tous les alcools . . . 155
III.3.20 Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs température (T), cyclisation (Cycle) et nombre d'atomes de carbone (NbC) à la réponse vitesse de dépôt (v) dans le cas de tous les alcools . . . 155
III.3.21 Étude de sensibilité des régresseurs du modèle dans le cas de tous les alcools pour la réponse vitesse de dépôt . . . 156
III.3.22 Représentation graphique de l'évolution de la vitesse mesurée expérimentalement en fonction de la vitesse modélisée pour les alcools cycliques et leur homologue linéaire . . . 156
III.3.23 Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse énergie d'activation dans le cas de tous les alcools . . . 156
III.3.24 Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs cyclisation (Cycle) et nombre d'atomes de carbone (NbrC) à la réponse énergie d'activation (E_a) . . . 157
III.3.25 Étude de sensibilité des régresseurs du modèle dans le cas de tous les alcools pour la réponse énergie d'activation . . . 157
III.3.26 Cartographies d'anisotropie mettant en évidence la présence de deux couches de PyC d'A_e différents . . . 159
III.3.27 Cartographies d'anisotropie montrant le dépôt de PyC hautement anisotropique lors de l'utilisation du propanol en tant que précurseur : lors de l'essai dit "multi-couches" et b) lors de l'essai à 1235°C . . . 160

III.3.28 Résumé de l'ajustement du modèle pour l'angle d'extinction dans le cas de tous les alcools 161
III.3.29 Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs température (T), cyclisation (Cycle) et nombre d'atomes de carbone (Nbr C) à la réponse angle d'extinction (Ae) . . . 161
III.3.30 Étude de sensibilité des régresseurs du modèle dans le cas de tous les alcools pour la réponse A_e . . . 162
III.3.31 Représentation graphique de l'évolution de A_e mesurée expérimentalement en fonction de A_e modélisée pour tous les alcools . . . 162
III.3.32 Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse $FWHM_D$ dans le cas de tous les alcools 163
III.3.33 Estimation des coefficients du modèle pour la réponse $FWHM_D$ dans le cas de tous les alcools . . . 163
III.3.34 Étude de la sensibilité des régresseurs du modèle dans le cas de tous les alcools pour la réponse $FWHM_D$ . . . 163
III.3.35 Représentation graphique de l'évolution de $FWHM_D$ mesurée expérimentalement en fonction de $FHMW_D$ modélisée pour tous les alcools . . . 164
III.3.36 Diagramme d'existence du PyC LL en considérant les A_e et $FWHM_D$ de la littérature . . 165
III.3.37 Diagramme d'existence du PyC LR en considérant les A_e et $FWHM_D$ de la littérature . . 166
III.3.38 Diagramme d'existence du PyC LRe en considérant les A_e et $FWHM_D$ de la littérature . 166
III.3.39 Modèle de dépôt de PyC par caléfaction à partir de cyclohexane proposé d'après ces travaux de thèse . . . 173

IV.1.1 Mécanisme réactionnel proposé par Kadam et Kim [Kadam_2010] . . . 182
IV.1.2 Photographie du montage expérimental de la synthèse de précurseurs organosiliciés . . . 183
IV.1.3 Spectre RMN ^{1} H de 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane avec les paramètres du Tableau IV.1.3 entrée 1 . . . 184
IV.1.4 Spectre RMN ^{13} C de 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane avec les paramètres du Tableau IV.1.3 entrée 1 . . . 184
IV.1.5 Spectre RMN ^{1} H du produit issu de la synthèse relative aux paramètres du Tableau IV.1.3 entrée 2 . . . 185
IV.1.6 Spectre RMN ^{1} H du produit issu de la synthèse relative aux paramètres du Tableau IV.1.3 entrée 3 . . . 185
IV.1.7 Schéma récapitulatif de la distillation du butoxytriméthylsilane . . . 187
IV.1.8 Spectre RMN ^{1}H du butoxytriméthylsilane avec les paramètres du Tableau IV.1.4 entrées 1, 2, et 3 . . . 188
IV.1.9 Spectre RMN ^{13}C du butoxytriméthylsilane avec les paramètres du Tableau IV.1.4 entrées 1, 2, et 3 . . . 188
IV.1.10 Spectre RMN ^{1}H du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane avec les paramètres du Tableau IV.1.5 entrées 3 et 4 . . . 189
IV.1.11 Spectre RMN ^{1} H du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane avec les paramètres du Tableau IV.1.5 entrées 3 et 4 . . . 190

IV.2.1 Logigramme présentant la démarche expérimentale suivie pour l'élaboration de Si-O-C . 192
IV.2.2 Clichés MEB/BSED montrant les dépôts obtenus à chaque température pour chaque précurseur . . . 193
IV.2.3 Clichés MEB/BSED montrant les dépôts obtenus à 1100°C pendant 20 min pour chaque précurseur . . . 194
IV.2.4 Cliché MO montrant un dépot réalisé à 1300°C pendant 15 min à partir de EtOTMS . . . 194

IV.2.5 Clichés MEB montrant les dépôts obtenus à 1300°C pendant 5 min pour chaque précurseur 195
IV.2.6 Suivi de la température surfacique et de l'intensité lors du dépôt de Si-O-C réalisé à partir de EtOTMS à : a) 1300°C pendant 14 min 30 s et b) à 1100°C pendant 30 min 196
IV.2.7 Influence du nombre d'atomes de carbone de la chaîne sur la vitesse de dépôt 198
IV.2.8 Influence du nombre de groupements "OTMS" sur la vitesse de dépôt 199
IV.2.9 Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse vitesse de dépôt des précurseurs Si-O-C 200
IV.2.10 Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs température (1/T), nombre d'atomes de carbone (C), nombre d'atomes de silicium (Si), la durée d'une expérience (temps et 1/tmps), à la réponse vitesse de dépôt (v) 200
IV.2.11 Étude de sensibilité des régresseurs du modèle pour les précurseurs Si-O-C 201
IV.2.12 Représentation graphique montrant les vitesses de dépôt calculées en fonction des vitesses mesurées expérimentalement 201
IV.2.13 Valeur de l'énergie d'activation en fonction du nombre d'atomes de carbone 202
IV.2.14 Valeur de l'énergie d'activation en fonction du nombre d'atomes de silicium 203
IV.2.15 Histogrammes comparant les compositions chimiques obtenues par EDS et par Microsonde de Castaing 204
IV.2.16 Histogrammes montrant l'influence de la durée, de la température des expériences et du précurseur sur la composition chimique des revêtements 206
IV.2.17 Évolution de la composition chimique des revêtements en fonction de la température et du précurseur utilisé 207
IV.2.18 Compositions chimiques déterminées par EDS reportées sur le diagramme de phase ternaire Si-O-C à la température de 298 K 208

IV.3.1 Évolution de la valeur de x dans la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ en fonction de la température du dépôt et du précurseur considéré 213
IV.3.2 Spectres RMN du ^{29}Si réalisés sur les dépôts élaborés à 1100°C pour les 5 précurseurs de l'étude 214
IV.3.3 Influence de la température sur la stucture de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ 216
IV.3.4 Évolution de la quantité de C_{libre} calculée en fonction de la température et du précurseur utilisé 217
IV.3.5 Spectres MAS du ^{13}C réalisés sur les 5 précurseurs de l'étude à 1100°C 218
IV.3.6 Spectres RMS obtenus pour l'$Et(OTMS)_2$ et le $Pr(OTMS)_3$ pour toutes les températures de l'étude 220
IV.3.7 Clichés MEB-BSED montrant les analyses chimiques et morphologiques des dépôts après traitement de carboréduction 224
IV.3.8 Clichés MEB-BSED montrant deux essais d'oxydation à 1400°C, sous air, de revêtements Si-O-C élaborés à partir d'EtOTMS à 1100°C 230
IV.3.9 Schéma moléculaire de 1,3,5 Trisilacyclohexane 230
IV.3.10 Récapitulatif des résultats obtenus lors d'un essai réalisé à partir de 1,3,5 Trisilacyclohexane : a) Cliché MEB-BSED du revêtement, b) profil de pointé EDS et c) diffractogramme RX obtenu après traitement thermique 231

B.1 a) Illustration d'une surface graphénique plane et de deux défauts de SW : (1) vue du dessus d'un plan graphénique parfait, (2) vue du dessus d'un défaut métastable plan de SW, (3) et (5) vue de dessus et de face d'un défaut de SW courbant le plan graphénique (sine-like), (4) et (6) vue de dessus et de face d'un défaut de SW courbant le plan graphénique (cosine-like) [Ma_2009] et b) Cliché HRTEM d'un défaut métastable de type SW et superposition de la configuration atomique correspondante [Meyer_2008] 238
B.2 a) Cliché HRTEM d'un défaut métastable de type SV et superposition de la configuration atomique correspondante [Meyer_2008] et b) illustration de la structure atomique d'un défaut de type SVobtenue par DFT [Banhart_2011] 238
B.3 Illustration des différentes possibilités de reconstruction d'un défaut de type DV obtenues par calculs DFT. a) Reconstruction (5-8-5) ; b) Reconstruction (555-777) ; c) Reconstruction (5555-6-7777) [Banhart_2011] 239
B.4 Illustration d'une structure de type haeckelite : répétition d'un motif constitué de pentagones et d'heptagones [Terrones_2000] 239
B.5 Illustration de l'insertion d'atomes de carbone : a) et d) Cas d'un atome en insertion à l'aplomb d'une liaison C-C ; b) et e) Cas d'un atome en insertion en vis-à-vis d'un atome de carbone du plan graphénique [Banhart_2011] 240

C.1 Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1100°C pendant 17 min 30s 241
C.2 Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1100°C pendant 25 min . 242
C.3 Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1100°C à t=t_{max} 242
C.4 Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1200°C pendant 17 min 30s 243
C.5 Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1200°C à t=t_{max} 243
C.6 Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1300°C pendant 17 min 30s 244
C.7 Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1300°C pendant 25 min . 244
C.8 Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1300°C à t=t_{max} 245
C.9 Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1400°C pendant 17 min 30s 245
C.10 Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1400°C pendant 25 min (= t_{max}) 246

D.1 Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de méthanol à : a) 1300°C et b) 1400°C 247
D.2 Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir d'éthanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C 248
D.3 Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de propanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C 248
D.4 Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de butanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C 249
D.5 Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de pentanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C 249
D.6 Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir d'hexanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C 250
D.7 Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de cyclopentanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C 250
D.8 Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de cyclohexanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C 251

E.1 Dépôt de PyC à 1100°C à partir de cyclohexane a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur 253
E.2 Dépôt de PyC à 1200°C à partir de cyclohexane a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur 253
E.3 Dépôt de PyC à 1300°C à partir de cyclohexane a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur 254
E.4 Dépôt de PyC à 1100°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 254
E.5 Dépôt de PyC à 1150°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 254
E.6 Dépôt de PyC à 1200°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 255
E.7 Dépôt de PyC à 1225°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 255
E.8 Dépôt de PyC à 1250°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 255
E.9 Dépôt de PyC à 1275°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 256
E.10 Dépôt de PyC à 1300°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 256
E.11 Dépôt de PyC à 1350°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 256
E.12 Dépôt de PyC à 1400°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 257
E.13 Dépôt de PyC à 1100°C à partir de propanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 257
E.14 Dépôt de PyC à 1200°C à partir de propanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 257
E.15 Dépôt de PyC à 1235°C à partir de propanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 258
E.16 Dépôt de PyC à 1300°C à partir de propanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 258
E.17 Dépôt de PyC à 1100°C à partir de butanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 258
E.18 Dépôt de PyC à 1200°C à partir de butanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 259
E.19 Dépôt de PyC à 1300°C à partir de butanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 259
E.20 Dépôt de PyC à 1400°C à partir de butanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 259
E.21 Dépôt de PyC à 1100°C à partir du pentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 260
E.22 Dépôt de PyC à 1200°C à partir de pentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 260
E.23 Dépôt de PyC à 1300°C à partir de pentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 260

E.24 Dépôt de PyC à 1400°C à partir de pentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . 261
E.25 Dépôt de PyC à 1100°C à partir d'hexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 261
E.26 Dépôt de PyC à 1200°C à partir d'hexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 261
E.27 Dépôt de PyC à 1300°C à partir d'hexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 262
E.28 Dépôt de PyC à 1400°C à partir d'hexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur . . 262
E.29 Dépôt de PyC à 1100°C à partir de cyclopentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur262
E.30 Dépôt de PyC à 1200°C à partir de cyclopentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur263
E.31 Dépôt de PyC à 1300°C à partir de cyclopentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur263
E.32 Dépôt de PyC à 1400°C à partir de cyclopentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur263
E.33 Dépôt de PyC à 1100°C à partir de cyclohexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur264
E.34 Dépôt de PyC à 1200°C à partir de cyclohexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur264
E.35 Dépôt de PyC à 1300°C à partir de cyclohexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur264
E.36 Dépôt de PyC à 1400°C à partir de cyclohexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur265

G.1 Cartographie d'anisotropie des essais multi-séquencés 1 et 2 276

Glossaire

— A_e : Angle d'extinction
— APS : Aspiration de Poudre Sub-micronique
— BSED : BackScattered Electron Detector (Détecteur d'électron rétro-diffusés)
— ButOTMS : butoxytriméthylsilane
— CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
— CESAMO : Centre d'Étude Structurale et d'Analyse de Molécules Organiques
— CET : Coefficient d'Expansion Thermique
— CMR : Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique
— CMC : Composite à Matrice Céramique
— CVD : Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase gazeuse)
— CVI : Chemical Vapor Infiltration (Infiltration chimique en phase gazeuse)
— DRX : Diffraction des Rayons X
— E_a : Énergie d'activation (en J/mol ou en kJ/mol)
— EDS : Energy Dispersive Spectroscopy
— EtOH : Ethanol
— EtOTMS : éthoxytriméthylsilane
— $EtOTMS_2$: 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane
— FTIR : Fourrier Transformed Infra Red (Intra Rouge à transformée de Fourrier
— $FWHM_D$: Largeur à mi-hauteur de la Bande D
— GC-MS : Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse)
— GPa : Giga Pascal
— HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
— HMDS : Héxaméthyldisilane
— HR-TEM : High Resolution - Transmission Electron Microscopy (Microscopie électronique en transmission haute résolution)
— ISM : Institut des Sciences Moléculaires
— IECB : Institut Européen de Chimie et de Biologie
— LCTS : Laboratoire des Composites ThermoStructureux
— MAS (RMN) : Magic angle spinning
— MEB : Microscope Électronique à Balayage
— MeOTMS : méthoxytriméthylsilane
— MO : Microscopie Optique
— MTS : MéthylTrichloroSilane
— PPM : Partie par million (unité de déplacement chimique en RMN)
— $Pr(OTMS)_3$: 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane
— PyC : Pyrocarbone
— PyC A : Pyrocarbone Amorphe

— PyC ISO : Pyrocarbone Isotrope
— PyC LL : Pyrocarbone Laminaire Lisse
— PyC LR : Pyrocarbone Laminaire Rugueux
— PyC LRe : Pyrocarbone Laminaire Régénéré
— RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
— RMS : Raman Micro-Spectroscopy (Micro-Spectroscopie Raman)
— Si-O-C : Oxycarbure de Silicium
— SPS : Spark Plasma Sintering
— T : Tesla
— T$^\circ$: Température en degré celsius
— TEM : Transmission Electron Microscopy (Microscopie électronique en transmission)
— TSCH : 1,3,5 Trisilacyclohexane
— USB : Unitée Structurale de Base
— μm/h : micromètre par heure (unité de vitesse)

Introduction générale

A l'heure où le trafic aérien est en constante augmentation (+6% en 2016 et +7% en 2017), où les compagnies telles que Space X ou Blue Origin pensent coloniser Mars d'ici 2020, où Ariane Group doit diviser par deux le coût de ses lancements et où le nucléaire souhaite développer les réacteurs du futur, ces secteurs industriels deviennent de puissants moteurs de la recherche, de l'innovation et du développement au service des matériaux.

L'essor de l'aéronautique civile et les nouvelles réglementations qui en découlent stimulent la recherche dans le domaine des matériaux. Ainsi, l'Union Européenne souhaite, en autre, réduire de moitié les émissions de gaz à effet de serre (CO_2 et NO_x) produits par les moteurs [Acare_2001]. Pour cela, il est nécessaire d'augmenter leur température de fonctionnement jusqu'à 1500°C, température à laquelle les superalliages atteignent leurs limites d'utilisation. Par conséquent, ils doivent être remplacés par des matériaux plus résistants à ces températures élevées : les céramiques. Toutefois, le comportement fragile des céramiques a conduit à l'introduction dans l'aéronautique des composites à fibre et à matrice céramiques dans l'objectif de défragiliser la céramique.

Dans le domaine du spatial, une course à la réduction des coûts de lancement a été entreprise. En effet, la société Space X a réussi à diviser par deux le coût des lancements (par rapport à Ariane) grâce à la récupération et la réutilisation des deux premiers étages de leur lanceur Falcon 9. Dans cette course, l'ESA (European Space Agency), au travers du programme spatial Ariane, a décidé de travailler sur les matériaux utilisés et leurs méthodes d'élaboration afin de réduire le prix de fabrication d'Ariane 6 et d'augmenter la charge utile du lanceur. Á titre d'exemple, le tungstène (masse volumique de 19,3 g/cm^3) composant les boosters est remplacé par un composite à fibre et matrice carbone présentant une masse volumique plus faible (2 à 3 g/cm^3) et une excellente stabilité au-delà de 2500°C [Sauvage_1993].

Dans le domaine du nucléaire, les recherches portent sur les réacteurs nucléaires de génération IV. L'environnement hautement radiatif que subissent les matériaux actuellement utilisés (aciers austénitiques) conduit à des variations de volume ainsi qu'à des changements de leurs mécaniques et leur de résistance à l'irradiation [Boutard_CEA]. Toutefois, il s'avère que le carbure de silicium (SiC) résiste bien aux environnements radiatifs. Son utilisation sous forme de composite à fibre et matrice SiC est donc largement étudiée afin de remplacer les matériaux de gaine de combustible actuellement utilisés.

Quels que soient les domaines évoqués précédemment, ils ont tous pour leitmotiv le développement de nouveaux matériaux. C'est donc dans la démarche d'amélioration des performances technologiques, économiques et environnementales que les composites à matrice céramique ont été développés. Des premiers composites carbone/carbone, développés pour le spatial dans les années 80, à la mise en service du moteur LEAP® en 2016, les Composites à Matrices Céramiques (CMC) n'ont cessé d'être étudiés et optimisés.

Un des enjeux actuels de la société est la réduction des coûts liés à l'élaboration des CMC. En effet, les méthodes usuelles d'élaboration des CMC sont souvent longues et/ou coûteuses. Ceci constitue un frein à l'introduction systématique des CMC dans les domaines précédemment évoqués. C'est avec l'objectif de réduire les coûts de fabrication des CMC que le groupe Safran et le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies renouvelables (CEA) travaillent sur différents procédés d'élaboration. Aussi, afin de diversifier le panel des procédés à leur disposition, Safran Ceramics et le CEA Le Ripault ont souhaité poursuivre le développement du procédé de caléfaction.

Cette thèse, se déroulant au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), est financée par une bourse de l'Ecole Doctorale des Sciences Chimiques de l'Université de Bordeaux. Elle est soutenue financièrement par Safran Ceramics et le CEA Le Ripault. Ces travaux ont pour principales missions l'étude, la compréhension et la maîtrise du procédé de caléfaction, nouveau au LCTS.

Plus précisément, l'objectif de cette thèse consiste en l'élaboration par caléfaction de revêtements carbone, oxycarbure de silicium et carbure de silicium à partir de précurseurs non chlorés et, jusque-là, jamais utilisés avec ce procédé. La caractérisation des revêtements élaborés, des gaz produits et des liquides générés doit permettre d'identifier les précurseurs les plus pertinents pour la fabrication de chaque matériau. Elle doit également permettre de proposer des hypothèses quant aux mécanismes mis en jeu durant la formation des différents matériaux.

Afin de répondre au sujet de recherche, une méthodologie spécifique a été mise en place. Ce travail de thèse a donc été divisé en quatre phases correspondant aux quatre parties autour desquelles ce mémoire s'articule.

La **partie I** de ce mémoire est consacrée à une étude bibliographique. Elle est divisée en quatre chapitres. Le *chapitre 1* présente des généralités sur les CMC carbone et SiC, ainsi qu'une description de certaines voies d'élaboration les plus courantes. Le *chapitre 2* donne une description de la structure et des propriétés des matériaux élaborés dans ces travaux : le carbone et le Si-O-C. Le *chapitre 3* dresse un état de l'art des travaux existants sur le procédé de caléfaction. Pour terminer, le *chapitre 4* présente le positionnement du sujet de thèse.

La **partie II** présente, dans un *premier chapitre*, les précurseurs mis en oeuvre. Le *second chapitre* s'attarde sur la description du moyen d'élaboration disponible ainsi que sur les modifications qui lui ont été faites afin de le rendre plus à même de répondre aux problèmes posés. Les deux derniers chapitres présentent respectivement les appareils de caractérisation (*chapitre 3*) ainsi que la méthodologie de caractérisation (*chapitre 4*) employés pour caractériser les matériaux élaborés.

La **partie III** présente les résultats obtenus sur l'élaboration de carbone par caléfaction. Elle est divisée en trois chapitres. Le *chapitre 1* présente les résultats obtenus lors de l'utilisation du cyclohexane en tant que précurseur de carbone connu de la littérature. Le *chapitre 2* décrit quant à lui, les résultats produits lors de l'élaboration de carbone à partir d'éthanol. Enfin, les travaux réalisés à partir d'un large panel d'alcools sont exposés dans le *chapitre 3*.

La **partie IV** de ce mémoire présente les résultats obtenus lors de l'élaboration de revêtements Si-O-C par caléfaction. Cette partie est divisée en trois chapitres. Le *chapitre 1* est consacré à la description des précurseurs Si-O-C utilisés et présente la méthode de synthèse retenue pour trois d'entre eux. Le *chapitre 2* présente les caractérisations effectuées sur les dépôts et les résultats obtenus lors de l'élaboration de

revêtements Si-O-C avec ces précurseurs. Le *chapitre 3* s'attache à l'étude plus fine réalisée par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et RMS (Raman Micro-Spectrocopy) de la structure des oxycarbures de silicium élaborés.

Ce mémoire se terminera par une **conclusion générale**, suivie des **perspectives** envisagées afin de mieux comprendre la chimie mise en jeu lors du procédé et d'élaborer des matériaux SiC à partir de précurseurs non-chlorés.

Première partie

Synthèse bibliographique

Chapitre I.1

Généralités sur les CMC et leurs moyens d'élaboration

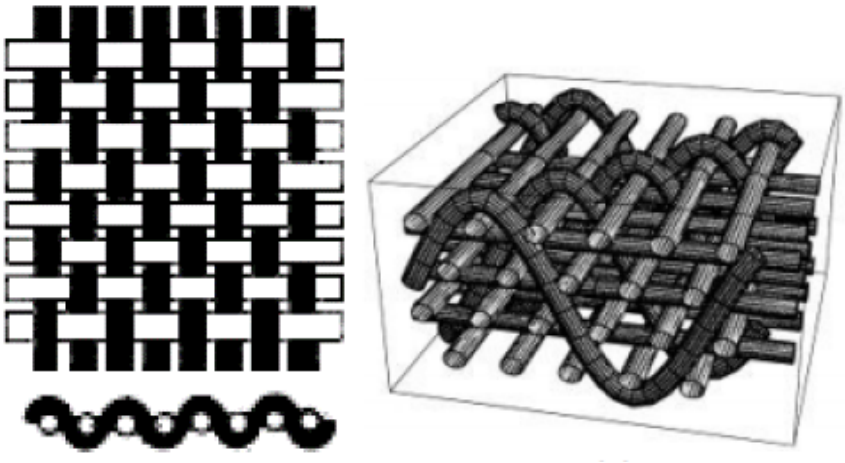
Ce premier chapitre s'attache dans un premier temps à décrire les matériaux étudiés dans cette thèse : les Composites à Matrice Céramique (CMC). Une description des différents composites visés dans le cadre de cette thématique de recherche sera présentée. Les avantages et inconvénients de ces composites seront détaillés, expliquant leur utilisation dans des domaines à haute valeur ajoutée tels que l'aéronautique (militaire et civile), le spatial ou encore le nucléaire. Dans un second temps, les méthodes usuelles d'élaboration des CMC seront présentées en terminant par le procédé étudié au cours de ces travaux de thèse : la caléfaction.

I.1.1 Généralités sur les CMC

Un matériau composite résulte de l'assemblage d'au moins deux composants non miscibles dont les propriétés individuelles vont s'additionner. Ce nouveau matériau composite, hétérogène, possède des propriétés que les composants pris séparément ne permettent pas d'atteindre.

Les composites sont constitués : d'un renfort, dont le rôle est d'assurer la fonction mécanique et d'une matrice, dont l'objectif est d'assurer la cohésion du composite, de le protéger, de repartir les sollicitations et les transmettre au renfort. Des additifs peuvent également être ajoutés afin de conférer au composite des propriétés supplémentaires. Il existe trois grandes familles de composites : les Composites à Matrice Organique (CMO), les Composites à Matrice Métallique (CMM) et les Composites à Matrice Céramique (CMC). Lors de ces travaux, seuls les CMC seront présentés.

Les CMC à renfort fibreux, et plus particulièrement à fibre de carbone (C_f) ou carbure de silicium (SiC_f) et matrice carbone ou carbure de silicium (C_f/C, C_f/SiC et SiC_f/SiC), sont des matériaux dits thermostructuraux utilisés dans les domaines de l'aéronautique, du spatial ou du nucléaire. Ils sont constitués de fibres continues tissées de manière à obtenir une préforme (aussi appelée renfort fibreux) densifiée par une matrice. Il existe différentes façons de tisser les préformes : les tissages 2D, 2.5D, 3D, nD [Ko_1989, Christin_2002]. Le type de préforme est choisi en fonction de l'application finale et notamment des sollicitations mécaniques. La Figure I.1.1 montre différents tissages 2D et 2,5D pouvant être rencontrés dans les CMC [Vilfayeau_2013].



(a) Tissage 2D dit "toile" (b) Tissage 2,5D dit "interlock"

FIGURE I.1.1 – Exemples de tissages 2D et 2,5D utilisés pour l'élaboration de CMC [Vilfayeau_2013]

Les céramiques sont des matériaux fragiles d'un point de vue mécanique. Ainsi, l'association seule d'un renfort céramique avec une matrice céramique ne suffit pas à défragiliser le composite et lui conférer un comportement endommageable. Aussi, afin de pallier ce comportement fragile, une interphase est introduite entre le renfort et la matrice. Cette interphase, le plus souvent déposée par voie gazeuse, est classiquement en pyrocarbonne (PyC), nitrure de bore (BN) ou encore en nitrure de silicium (Si_3N_4). La structure lamellaire de cette interphase lui apporte la propriété principale de déviateur de la fissuration matricielle. Elle assure également le transfert de charge entre la fibre et la matrice, l'accommodation des coefficients de dilatation thermique, tout en jouant le rôle de barrière de diffusion. Elle confère ainsi au composite un comportement, si ce n'est ductile, moins fragile [Pasquier_1998].

I.1.1.1 Les composites C_f/C

Les premiers composites C_f/C ont été développés par les américains pour répondre aux problématiques de rentrée atmosphérique rencontrées lors du programme spatial Apollo de la NASA [Apollo_2018, Buckley_1993]. Par la suite, forts de leurs propriétés et de leur résistance aux hautes températures (T>2500°), ils ont été introduits dans les systèmes de freinage dans l'aviation militaire, ainsi qu'au niveau des lanceurs des missiles et fusées (Figure I.1.2).

Les composites C_f/C sont constitués d'une préforme tissée en fibres de carbone et d'une matrice en carbone pyrolytique (PyC). Ces matériaux réfractaires sont réputés pour leur légèreté et leur résistance. Ils sont principalement utilisés pour leur aptitude à résister aux très hautes températures (T>2500°C). En effet, à ces températures et sous atmosphère inerte ou réductrice, le carbone est stable chimiquement jusqu'à 3000°C [Savage_1993].

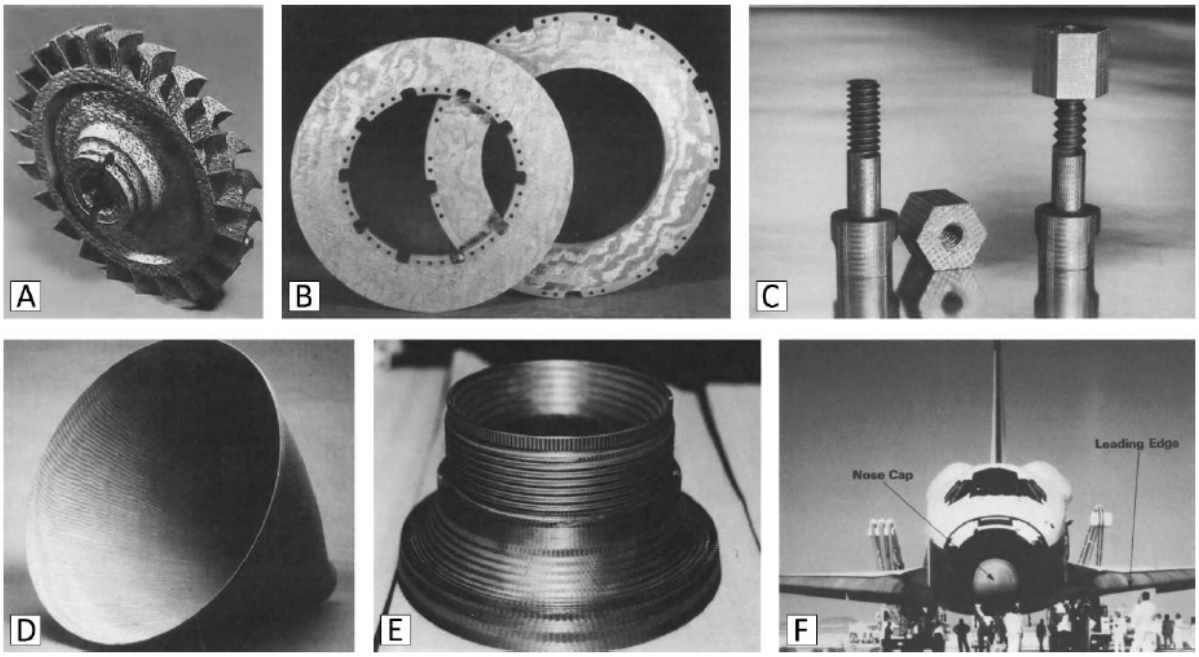


FIGURE I.1.2 – Applications des composites C_f/C dans l'aéronautique, l'aérospatiale et l'industrie. A : Turbine, B : disques de frein, C : visseries, D : cône de sortie de tuyère [Fitzer_1999, Savage_1993], E : col de tuyère [Cluzel_1998, Lacoste_2002], F : nez et bords d'attaque des ailes de la navette spatiale de l'USAF [Buckley_1993]

Il existe deux grandes catégories de fibres de carbone : les fibres dites haut module et les fibres dites haute résistance [Eddie_1998]. Les principales fibres de carbone disponibles commercialement sont rassemblées dans le Tableau I.1.1 [Charron_2017].

TABLEAU I.1.1 – Différentes familles de fibres de carbone [Charron_2017]

Fabricant	Nom	Module (GPa)	Allongement à rupture (%)
Toray	T300	230	1,5
	T800S	294	2,0
	M40	392	0,7
Hexcel	AS-4	228	1,8
	IM-9	290	2,1
Mitsubishi Rayon	AS-30	206	1,5
	SR-40	475	0,9
Kureha Chemical	T101F	33	2,4

La matrice carbone, appelée carbone pyrolytique ou encore pyrocarbone (PyC), est élaborée suite à la réaction hétérogène des produits de craquage d'hydrocarbures gazeux sur la préforme fibreuse via le procédé d'infiltration chimique en phase vapeur (CVI pour "*Chemical Vapor Infiltration*").

Les C_f/C présentent des propriétés physiques et mécaniques très intéressantes (faible densité, ténacité élevée, conductivités thermique et électrique élevées, faible dilatation thermique suivant toutes les directions,...)[Savage_1993]. Grâce à l'association de toutes ces propriétés, les C_f/C présentent des caractéristiques qui leurs sont propres parmi lesquelles :

- une bonne résistance à l'ablation [Han_1994, Blanco_2003, Luo_2004] : cette propriété a permis aux C_f/C d'être développés pour les systèmes de propulsion à poudre à usage militaire (tuyères). Leur efficacité a ensuite permis leur utilisation dans le domaine du spatial pour les boosters de la

fusée Ariane 5, les boucliers thermiques d'entrée atmosphérique, les moteurs cryogéniques, ... ;

- de bonnes propriétés tribologiques [Awasthi_1988, Shin_2001] : les C_f/C sont particulièrement adaptés au freinage. Les disques de freins C_f/C représentent un secteur majeur de la fabrication et l'utilisation de cette famille de composites ;

- une bonne résistance aux chocs thermiques et mécaniques : ils sont ainsi utilisés comme protection des parois de réacteurs nucléaires et pour les équipements de fours de traitements thermiques ;

- des conductivités électrique et thermique élevées : les C_f/C peuvent être utilisés comme électrodes (anodes et cathodes) pour l'électrolyse de l'aluminium par exemple ;

- la biocompatibilité : les C_f/C pourraient en effet être utilisés en chirurgie orthopédique (implants osseux, prothèses) pour remplacer l'alumine ou le titane qui sont relativement lourds, mais aussi en chirurgie cardiaque (valves cardiaques) [Adams_1984, Malhotra_2018].

Malgré ces propriétés, le carbone possède une résistance à l'oxydation relativement faible [Ahmed_1984, McKee_1986, Crocker_1990]. En effet, à partir de 400°C, le carbone s'oxyde de façon active pour former du CO et/ou du CO_2 suivant les réactions :

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$$
$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$$

Lorsqu'ils sont utilisés pour la propulsion et/ou les rentrées atmosphériques, où ils sont soumis à des conditions oxydantes sévères (température d'utilisation supérieure à 2000°C pendant quelques minutes en présence d'oxygène et de vapeur d'eau), ces composites doivent être protégés (utilisation des TBC/EBC [1]), ou remplacés par d'autres types de CMC plus adaptés comme par exemple le SiC ou les UHTC [2].

C'est notamment dans l'objectif d'améliorer la résistance à l'oxydation, et ainsi permettre l'utilisation prolongée dans ces conditions, que les composites à matrice carbure de silicium ont été développés.

I.1.1.2 Les composites C_f/SiC et SiC_f/SiC

Les CMC C_f/SiC et SiC_f/SiC sont constitués d'un renfort fibreux en C ou SiC, d'une interphase PyC ou BN et d'une matrice en SiC. Ils ont été développés pour palier à la mauvaise tenue à l'oxydation des C_f/C pour des températures de fonctionnement inférieures à 1500°C.

En plus d'une faible masse volumique (3g/cm^3), ils présentent une dureté élevée, une bonne résistance à l'usure, une stabilité thermique élevée et de bonnes propriétés mécaniques [Rebillat_1998, Naslain_2004, Naslain_2005].

L'oxydation du SiC peut être dissociée selon deux mécanismes, chacun dépendant des conditions environnementales (température, pression partielle et nature des éléments oxydants) [Hun_2011] : i) l'oxydation passive et ii) l'oxydation active.

1. Thermal Barrier Coating/Environnement Barrier Coating
2. Ultra Hight Temperature Ceramics

L'oxydation passive se traduit par la formation d'une couche de silice solide et protectrice à la surface du matériau, suivant les réactions suivantes :

$$SiC_{(s)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \longrightarrow SiO_2(s) + CO_{(g)}$$
$$SiC_{(s)} + 3\,H_2O_{(g)} \longrightarrow SiO_2(s) + 3\,H_2(g) + CO_{(g)}$$

Cette couche agit comme une barrière de diffusion pour les espèces oxydantes. Cette passivation est favorisée à basses températures (entre 800 à 1600°C) et à fortes pressions partielles en oxygène (8,4 kPa < $p(O_2)$ < 100 kPa).

L'oxydation active se traduit quant à elle, par la volatilisation du SiC sous forme de SiO_x ou $SiO_x(OH)_y$, suivant les réactions suivantes [Opila_1997] :

$$SiC_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow SiO_{(g)} + CO_{(g)}$$
$$SiC_{(s)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} \longrightarrow SiO_{(g)} + CO_{2(g)}$$
$$SiC_{(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow SiO(OH)_{2(g)}$$
$$SiC_{(s)} + 2\,H_2O_{(g)} \longrightarrow SiO(OH)_{4(g)}$$
$$2\,SiC_{(s)} + 3\,H_2O_{(g)} \longrightarrow Si_2O(OH)_{x(g)}$$

Ce phénomène est favorisé à hautes températures (T> 1600°C), pour des pressions partielles d'oxygène faibles (10 kPa< $p(O_2)$) et pour des atmosphères riches en eau.

En plus d'une bonne résistance à l'oxydation, les composites SiC_f/SiC possèdent une bonne stabilité microstructurale sous irradiation neutronique [Katoh_2010, Katoh_2014], ce qui en font des matériaux de choix dans le domaine du nucléaire et le développement des structures soumises à un environnement irradiant [Naslain_2004].

Les composites C_f/SiC et SiC_f/SiC sont actuellement utilisés dans l'aéronautique militaire et civile pour la fabrication des volets secondaires de l'arrière corps du M88 (Rafale), ainsi que pour la fabrication des aubes de turbine du moteur LEAP® (Figure I.1.3).

(a) Volets secondaires en C_f/SiC de l'arrière corps du M88 (Rafale)

(b) Aubes de turbine du moteur LEAP® en SiC_f/SiC

FIGURE I.1.3 – Exemple d'applications des composites C_f/SiC et SiC_f/SiC

I.1.2 Moyens d'élaboration des CMC

Plusieurs voies d'élaboration des CMC sont couramment utilisées, certaines sont dérivées des procédés usuels de fabrication des céramiques, d'autres sont propres à la fabrication des CMC [Naslain_2004]. Ces méthodes peuvent être classées selon trois grandes familles :

- Les voies céramiques ;
- Les voies liquides ;
- Les voies gazeuses.

Les paragraphes suivants décrivent, de manière non exhaustive, certains de ces procédés d'élaboration.

I.1.2.1 Les voies céramiques

Un moyen d'élaboration répandu pour les matériaux céramiques est le frittage, car il permet la production de pièces réfractaires à des températures inférieures aux températures de fusion. Il peut être décrit comme le passage d'un compact de poudres, appelé cru, à un matériau solide sous l'action de hautes températures sans passage systématique par la fusion des poudres.

Lors du frittage, il y a création de ponts entre les grains de poudres, puis grossissement et coalescence des grains. Ce phénomène tend à minimiser les énergies de surface car plus le nombre d'interphases est faible, plus le système sera stable. Ceci permet la densification du cru (Figure I.1.4).

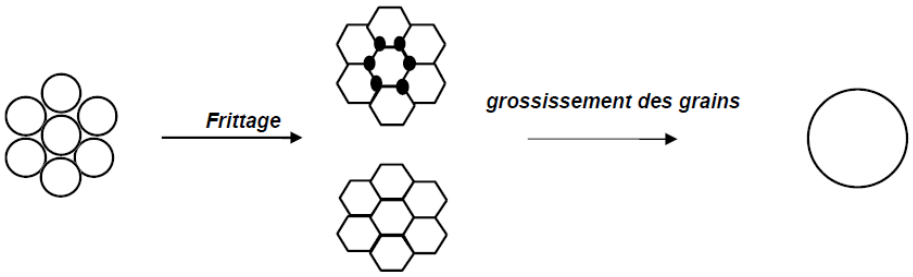


FIGURE I.1.4 – Évolution d'une poudre lors du frittage [Fantozzi_2013]

Dans le cas particulier des CMC à fibres longues, une étape préalable d'incorporation des poudres constituant la matrice est nécessaire. Le choix des poudres se fait en fonction de la matrice souhaitée, tout en tenant compte de la possibilité de réactions solide-solide lors du frittage qui peuvent modifier la nature de la matrice formée. La granulométrie de la poudre est choisie en fonction de la taille des pores de la matrice à combler. La première étape de l'introduction des poudres au sein d'une préforme consiste en leur mise en suspension afin qu'elles soient réparties de manière homogène dans un liquide. Cette suspension est ensuite infiltrée dans la préforme par un procédé d'infiltration/sédimentation aussi appelé APS (Aspiration de Poudre Sub-micronique).

I.1.2.2 Les voies liquides

La voie liquide consiste à imprégner la préforme par un liquide. Deux techniques sont généralement utilisées pour l'élaboration de CMC : i) l'imprégnation, la réticulation et la pyrolyse d'un polymère (PIP) [Kotani_2003, Fan_2016, Greil_1999, Suttor_2005, Wang_2012] et ii) l'imprégnation (réactive ou non)

d'un métal liquide (MI : Melt Infiltration ou RMI : Reactive Melt Infiltration) [Ichard_2002].

Le procédé PIP consiste à imprégner une préforme fibreuse par un polymère de faible viscosité, puis de pyrolyser l'ensemble afin d'obtenir la matrice souhaitée. La pyrolyse se fait généralement entre 900°C et 1400°C, sous atmosphère inerte ou hydrogène de manière à ce qu'il n'y ait pas de réaction d'oxydation durant la pyrolyse et/ou de dégradation du renfort fibreux. C'est une technique simple dans sa mise en œuvre, qui permet l'élaboration de CMC de géométrie complexe et/ou de grande taille. Cependant, le retrait du polymère lors de la pyrolyse entraine une fissuration de la matrice et donc une porosité résiduelle importante. Aussi, afin d'obtenir une matrice dense, plusieurs cycles d'imprégnation/pyrolyse doivent être réalisés [Ziegler_1999, Jons_1999]. Actuellement, ce procédé est utilisé pour la réalisation de plusieurs types de matrices CMC :

- carbone : avec l'utilisation des braies de houille ou de pétrole, le polyacrylonitrile ou encore les résines phénoliques [Dekeyrel_2010] ;
- SiC : avec l'utilisation du polycarbosilane (PCS) [Baea_2013, Taillet_2014], ou de l'allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) [Sreeja_2010, Schmidt_2017].

La RMI ou MI met en jeu l'infiltration d'un métal (silicium, zirconium, titane) ou un alliage liquide au sein d'un renfort fibreux [Naslain_2003, Eberling-Fux_2006, Quet_2007, Zou_2010, Tong_2012, Wang_2012(1), Liegault_2017, Zhong_2017]. Lors de la RMI, le métal en fusion va réagir avec les charges préalablement imprégnées dans le réseau poral du matériau afin de former une matrice réfractaire (ZrC, SiC, TiC) [Gern_1997]. La plus grande difficulté de ce procédé réside dans le contrôle de la composition finale de la matrice. En effet, du métal résiduel sera présent dans le composite. Les propriétés de ce métal résiduel par rapport à la phase réfractaire formée étant moins bonnes, sa présence dégradera les performances thermomécaniques finales du composite. C'est notamment le cas lors de la RMI du silicium, où du carbone sous forme de poudre peut être incorporé dans la préforme avant l'étape de RMI, afin de produire du SiC par réaction chimique avec le silicium. Le silicium ayant des propriétés moins intéressantes que celles du SiC (température de fusion basse, ductilité, ...), la conversion totale du silicium en SiC lors de la RMI trouve alors tout son intérêt. Cette technique introduit également d'autres problématiques comme l'attaque du renfort fibreux par le métal liquide et l'incorporation de contraintes d'origine thermique. Il devient alors indispensable de protéger ce renfort en le recouvrant d'une interphase protectrice.

Ce procédé est cependant prometteur car il est relativement simple à mettre en œuvre et conduit à l'obtention de composites dont la porosité résiduelle est négligeable.

I.1.2.3 Les voies gazeuses

Le procédé d'élaboration par voie gazeuse (Chemical Vapor Infiltration : CVI) est un procédé couramment utilisé industriellement pour l'élaboration de CMC. Tous les éléments de l'interphase et de la matrice sont déposés successivement à partir de précurseurs gazeux. Le gaz, chauffé au-dessus de sa température de décomposition, se décompose pour former une phase solide et thermodynamiquement stable, qui se dépose sur le substrat par réaction hétérogène. Les températures atteintes lors du procédé sont plus basses qu'en voie solide ou liquide (900-1000°C) [Naslain_2004]. Les paramètres expérimentaux (température, pression, débit des gaz) sont fixés de façon à optimiser l'infiltration et ainsi réduire le

gradient de densification entre le cœur et la surface de la pièce. Par ailleurs, afin de limiter la porosité résiduelle du matériau, il faut conserver les pores ouverts, à la surface de la préforme, le plus longtemps possible pour permettre aux molécules de diffuser facilement à cœur du matériau.

La CVI a aussi permis l'élaboration de matrice dites multicouches [Naslain_2001], comme les Matrices Auto-Cicatrisantes (MAC) développées pour accroître les résistances à l'oxydation/corrosion [Guette_2002].

Différents modes de CVI ont été développés au cours du temps, dans l'objectif d'augmenter l'efficacité du procédé. La Figure I.1.5 présente une liste, non exhaustive, de certains d'entre eux.

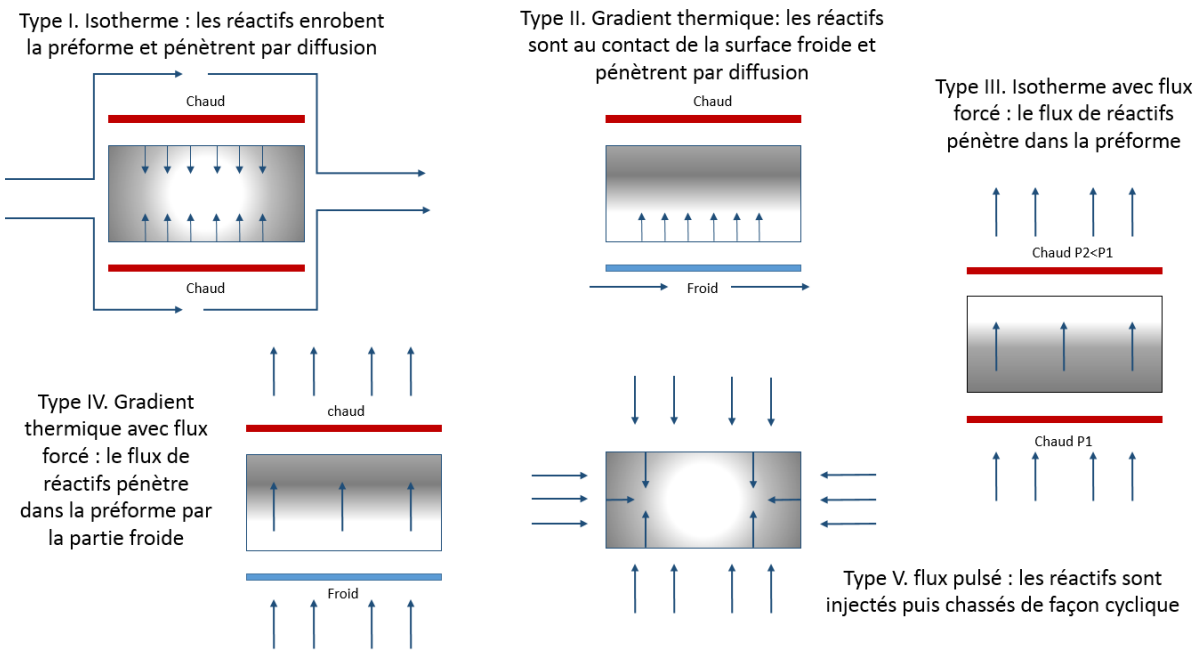


FIGURE I.1.5 – Schéma reprenant les différents types de procédés CVI [D'après Rovillain_1999]

Type I : Isotherme

La CVI isotherme est le procédé d'élaboration le plus ancien pour fabriquer les composites C_f/C, C_f/SiC ou SiC_f/SiC [Bertrand_1998]. Il permet la densification de nombreuses pièces à la fois et de formes géométriques complexes. Dans ce procédé, la pièce à densifier est chauffée uniformément, ainsi la pénétration des espèces gazeuses au sein de la préforme ne peut se faire que par diffusion gazeuse, tandis que les sous-produits de la réaction doivent, eux, diffuser hors de la préforme.

Dans ces conditions, le dépôt de la matrice se fait préférentiellement près de la surface de la préforme, puisque la concentration en gaz réactif y est plus importante et que la concentration en gaz produit y est plus faible. La vitesse de dépôt au sein de la préforme décroit rapidement, par manque d'apport de matière, consécutivement à la formation d'une couche imperméable à la surface de la préforme empêchant la diffusion des espèces à cœur. Par conséquent, il existe un gradient de densité dans la préforme infiltrée (Figure I.1.6). Afin d'empêcher la présence d'un gradient trop important, l'élaboration d'une pièce peut être faite en plusieurs cycles avec des phases d'écroutage de la surface assurant la réouverture de la porosité à cœur.

Lors de la densification, il existe une compétition entre la réaction gazeuse et la diffusion gazeuse. L'étape limitante est généralement la diffusion. Travailler avec une pression réduite ainsi qu'à basses températures permet d'augmenter le libre parcours moyen des espèces et de diminuer leurs réactivités, augmentant leur diffusivité et réduisant le gradient de densité. Toutefois, ces processus de diffusion étant longs, la densification complète d'une préforme peut alors prendre plusieurs semaines. Afin d'améliorer le rendement et l'homogénéité des matériaux élaborés par CVI, d'autres variantes ont été mises au point.

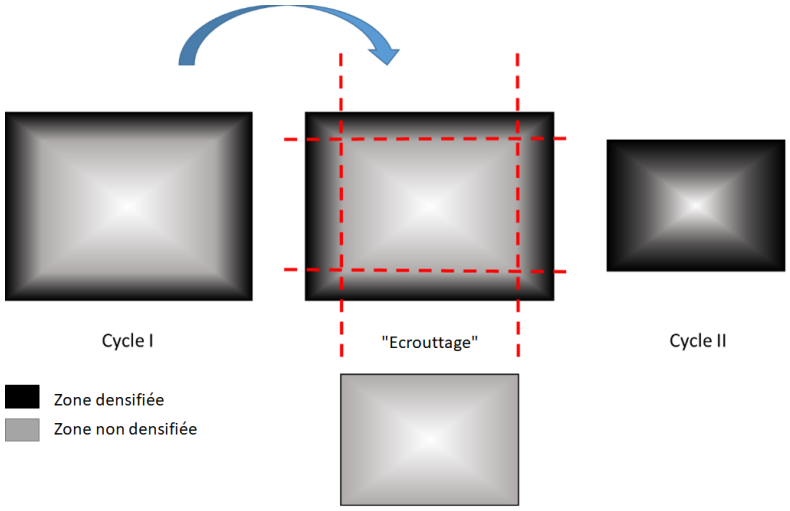


FIGURE I.1.6 – Schéma représentant les différents cycles de densification d'un CMC par CVI

Type II : Gradient thermique

La CVI à gradient thermique consiste à imposer un fort gradient au sein de la préforme en ne chauffant qu'un seul côté et dans certains cas, en refroidissant l'autre afin de l'augmenter. Le chauffage, se fait alors par induction et l'apport de précurseur se fait du côté de la paroi froide. Le dépôt se faisant préférentiellement en zone chaude, le dépôt se formera seulement lorsque les molécules auront diffusées jusqu'à celle-ci. Ainsi, le front de densification avance de la zone chaude vers la zone froide, diminuant sensiblement la problématique liée au bouchage des pores en surface de la préforme. Ce procédé, certes plus rapide que la CVI isotherme, reste cependant très lent.

Type III : Isotherme avec flux forcés

La CVI isotherme avec flux forcés consiste à forcer le passage du gaz réactif au sein de la préforme chauffée uniformément. Cependant, la concentration en réactif étant plus importante à la surface, celle-ci sera mieux densifiée. Le procédé est efficace tant que la porosité de surface n'est pas bouchée, empêchant le passage du flux forcé, comme c'est le cas en CVI classique.

Type IV : Gradient thermique et flux forcés

La CVI à gradient thermique et flux forcés combine les avantages du gradient thermique et du flux forcé. Les réactifs arrivent par la surface froide et viennent se craquer sur la surface chaude. Comme pour la CVI à flux forcés, le dépôt devient de plus en plus imperméable empêchant l'élimination des sous-produits de réaction. Une des solutions consiste à évacuer les gaz par des sorties latérales. Ce procédé permet l'obtention de CMC dont la densité est plus homogène. Les rendements sont meilleurs et le temps de densification est réduit [Beaugrand_2000].

Type V : Flux pulsés

La CVI à flux pulsés consiste à infiltrer les gaz réactifs dans la préforme par pulses, puis à en extraire les gaz produits durant la réaction. C'est un procédé difficilement industrialisable car l'équipement est spécial et couteux, de plus les rendements sont assez faibles. Cependant, son utilisation peut être envisagée pour terminer une densification commencée par un autre moyen [Naslain_2001, Bertrand_1999].

Pour conclure, quelles que soient les améliorations technologiques apportées à la CVI isotherme, ce sont des procédés de fabrication lents dont l'homogénéité de la densification peut encore être améliorée. C'est ainsi que des procédés dit « hybrides » ont vu le jour. C'est notamment le cas de la caléfaction. Ce procédé d'élaboration, souvent décrit comme variante de la CVI à gradient thermique et flux forcés, met en jeu le craquage d'une molécule à l'état liquide.

I.1.2.4 La densification par caléfaction

La densification par caléfaction (ou Kalamazoo) est un procédé hybride liquide-gaz développé dans le but d'augmenter les cinétiques de densification obtenues jusque-là en CVI [Narcy_1996].

La caléfaction, du latin *"calefacere"* : chauffer, est le phénomène par lequel, un liquide projeté sur une surface chauffée à une température supérieure à la température d'ébullition de celui-ci, évolue en gouttes qui se déplacent rapidement dans un mouvement désordonné. Ce phénomène est observé lorsque de l'azote liquide est projeté sur une surface plane. Ce mouvement est dû à la formation d'une fine pellicule de vapeur qui se forme entre la surface chaude et le liquide (Figure I.1.7). Ce film de vapeur a pour conséquence un mauvais transfert thermique entre la surface chaude et le liquide, isolant ainsi celui-ci et ralentissant son évaporation.

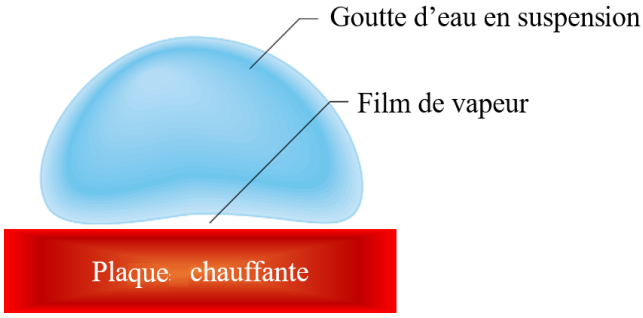


FIGURE I.1.7 – Illustration du principe de caléfaction

La première description du phénomène de caléfaction fut faite en 1734 par Herman Boerhaave [Darbois-Texier]. Quelques années plus tard, l'ouvrage "Traité sur les propriétés de l'eau commune" rédigé en 1756 par Leidenfrost [Leidenfrost_1756] traite plus largement du phénomène. Il remarque que l'eau, versée dans une cuillère polie et rougie au feu, « n'adhère pas à la cuillère » mais « y repose paisiblement, sans mouvement apparent et sans bouillir ». Mieux encore, ces gouttes « ne s'évaporent que lentement, survivant une demi-minute au moins avant de disparaître avec un léger craquement».

Le premier à expliquer ce phénomène d'ébullition est Nukiyama [Nukiyama_1966]. Pour cela, il plonge un fil de platine, chauffé à plus de 100°C, dans de l'eau distillée. Il relève la tension et le courant aux bornes du fil et en déduit la température grâce à la résistance du fil. Ces travaux lui permettent ensuite

de tracer une courbe d'ébullition en régime stationnaire reprise plus tard par Lallemand *et al.* (Figure I.1.8) [Lallemand_2005].

D'après ces travaux, il apparait que le phénomène de caléfaction passe par divers régimes d'ébullition avant d'atteindre le régime d'ébullition en film. Ce n'est que lorsque ce régime est atteint que le substrat devient suffisamment chaud pour permettre aux phénomènes de caléfaction de s'amorcer et au dépôt de se former.

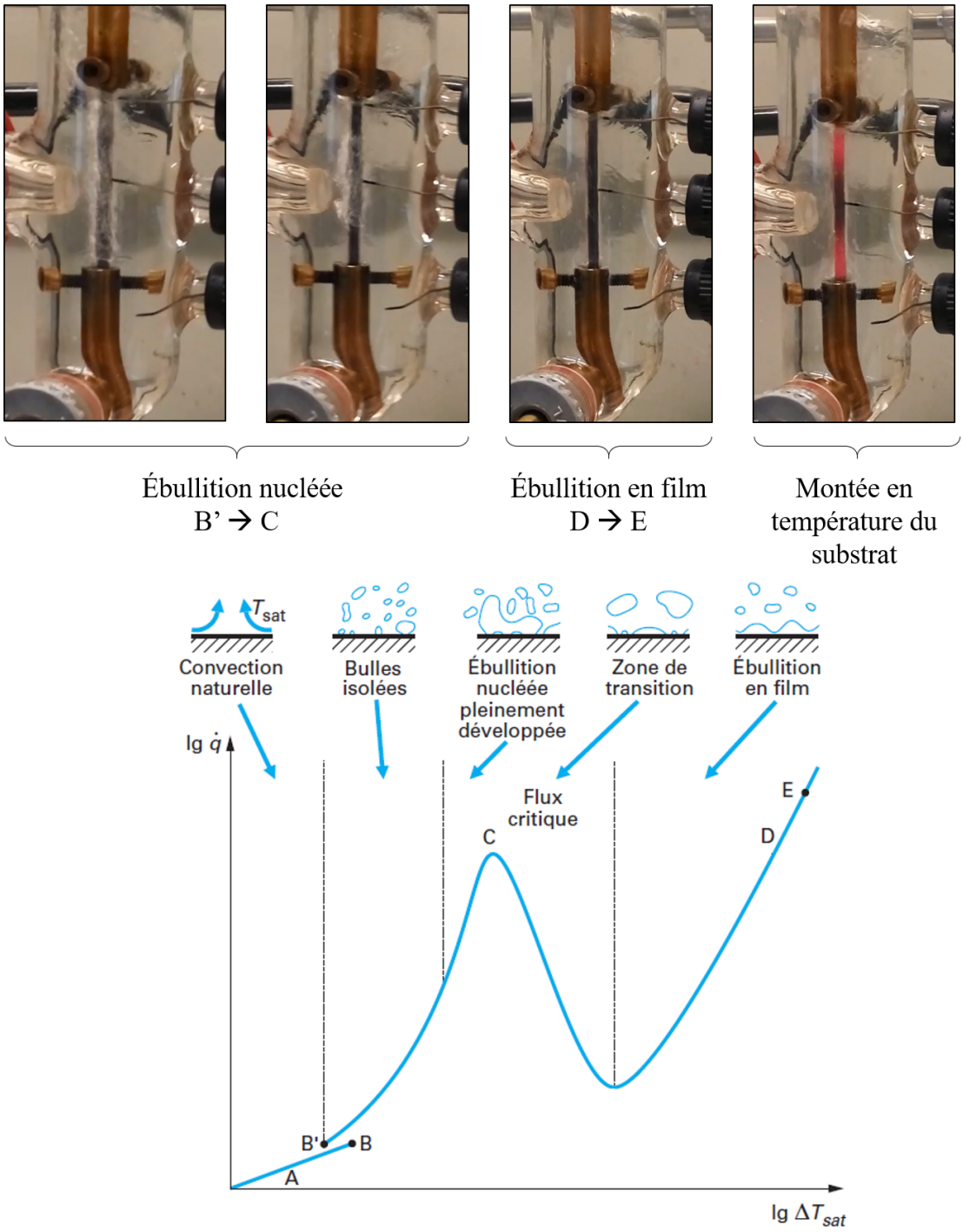


FIGURE I.1.8 – Courbe de Nukiyama représentant les différents régimes d'ébullition [Lallemand_2005] et photographies illustrant chacun de ces régimes en caléfaction

L'application industrielle de ce phénomène aux CMC a été développée par le CEA dans les années 1980 et brevetée en France en 1981 par Houdayer *et al.* [Houdayer_1981, Houdayer_1984]. Elle consiste à plonger la pièce à densifier dans un précurseur liquide choisi en fonction de la matrice souhaitée. Cette pièce est ensuite chauffée à une température supérieure à la température de décomposition du précurseur. Le liquide, au contact des surfaces chaudes du substrat, va se vaporiser et former le «film de caléfaction». Les espèces gazeuses contenues dans ce film se décomposent et un dépôt se forme par réactions hétérogènes entre la surface de la pièce et la phase gazeuse, densifiant ainsi la pièce (Figure I.1.9).

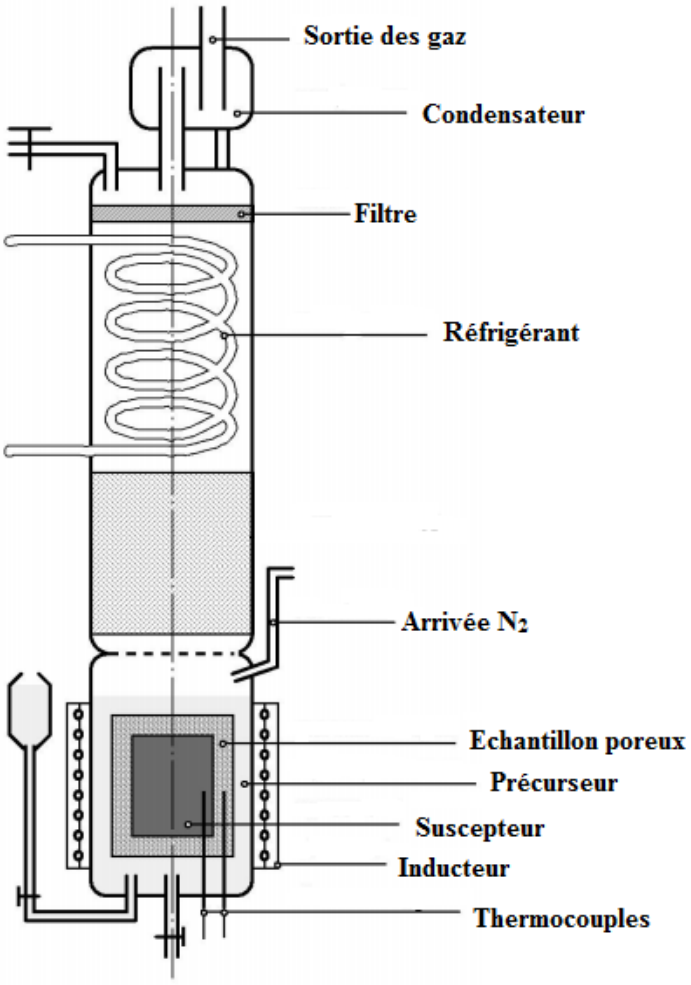


FIGURE I.1.9 – Schéma du Kalamazoo [Delhaes_2002]

Le matériau à densifier peut être chauffé soit par effet Joule, soit par induction. Le chauffage par effet Joule impose que le matériau ait une grande conductivité thermique, ainsi le choix s'orientera plutôt sur des fibres et préformes de carbone. Le mode de chauffage par induction, quant à lui, offre un choix de matériau à densifier plus important par couplage soit direct sur la pièce à densifier, soit indirect, en faisant intervenir un suscepteur.

D'une manière générale, comme en CVI, la densification s'effectue en priorité dans les zones les plus chaudes, puis progresse vers les zones les plus froides, de manière plus ou moins rapide et homogène en fonction des propriétés thermiques/électriques de la matrice en formation. Dans le cas où le suscepteur est placé au cœur de la préforme, le front de densification se déplace ainsi de l'intérieur vers l'extérieur de la préforme (Figure I.1.10).

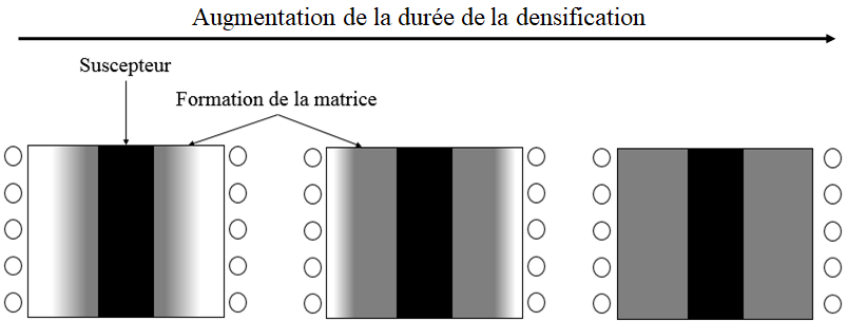


FIGURE I.1.10 – Formation de la matrice au cours d'une expérience de caléfaction [D'après Serre_2013]

Le gradient thermique lors de ces expériences est extrêmement élevé, plusieurs centaines de degrés par millimètre. Ce phénomène est dû à la grande différence de température existant entre le suscepteur (T≈1000°C) et la température d'ébullition du précurseur (T≈100°C) (Figure I.1.11).

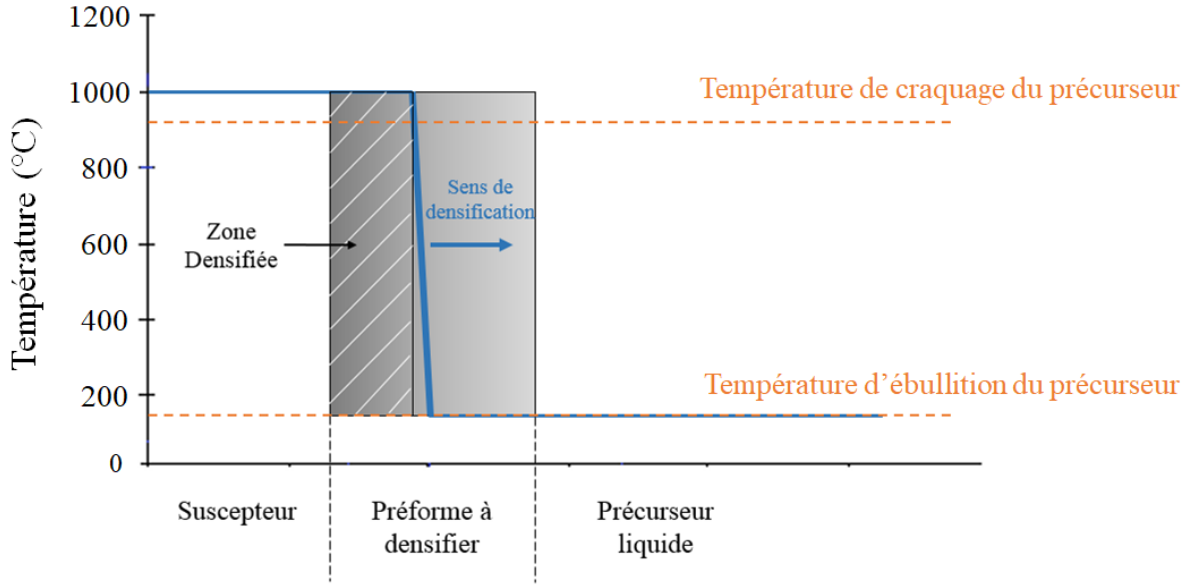


FIGURE I.1.11 – Représentation schématique du gradient thermique lors d'une expérience de caléfaction [Rovillain_1999]

Bien que la caléfaction soit assimilée à de la CVI à gradient thermique et flux forcés, les problèmes liés à la diffusion des espèces réactives ne constituent plus l'étape limitante du procédé, puisqu'il n'y a plus d'appauvrissement en réactif. En effet, la présence d'un liquide bouillant autour de la préforme accélère le flux réactif, augmentant les cinétiques de densification d'un facteur 50 à 100, sans pour autant réduire les gradients de densification.

La caléfaction, utilisée pour l'élaboration de composites C_f/C seulement, possède plusieurs avantages par rapport aux procédés industriels classiquement utilisés [Rovillain_2001, Delhaes_2002, Wang_2006]. Car, contrairement au procédé PIP, un seul cycle de densification est nécessaire. De plus, les vitesses de densification atteintes en caléfaction étant plus importantes qu'en CVI, les temps d'élaboration peuvent être réduits [Bruneton_1997(1), Bruneton_1997(2)]. Ces avantages expliquent à eux-seuls l'intérêt du procédé de caléfaction pour la densification de certains CMC.

Chapitre I.2

Les matériaux de l'étude

Ce deuxième chapitre a pour objectif de présenter une vue d'ensemble des matériaux élaborés au cours de cette thèse. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des pyrocarbones (PyC). Leurs différentes structures et textures, leurs propriétés, les différentes méthodes de caractérisation qui existent afin de les différencier, ainsi qu'un tableau récapitulatif des données connues de la littérature seront présentés. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la description des oxycarbures de silicium (Si-O-C), second matériau élaboré dans cette thèse. Une description de leur morphologie ainsi qu'une présentation de leurs propriétés seront données.

I.2.1 Les carbones pyrolytiques

Les pyrocarbones ou carbones pyrolytiques (PyC) sont des matériaux constitués très majoritairement d'atomes de carbone hybridés sp^2, obtenus par la pyrolyse d'hydrocarbures gazeux à des températures supérieures à 900°C.

L'organisation spatiale de ces matériaux est proche de celle du graphite cristallin, mais en diffère par la présence de nombreux défauts [Technique de l'ingénieur PyC_2015]. Ce matériau peut être représenté comme un ensemble de couches graphéniques (feuillets de graphènes) contenant des défauts, empilés en désordre rotationnel. Deux catégories de défauts peuvent être rencontrées dans les pyrocarbones : i) les défauts intra-plans contenus au sein même des feuillets de graphènes (défauts de Stone-Wales [Stone_1986], lacunes [Meyer_2008, Banhart_2011, Girit_2009], atomes interstitiels [Lusk_2008], inclusions [Banhart_2011], dislocations [Hashimoto_2004, Coraux_2008, Lahiri_2010]) et ii) les défauts d'empilements (translation et/ou rotation des feuillets de graphène sans ordre préférentiel [Oberlin_1979]). Ainsi, les pyrocarbones sont des matériaux turbostratiques. Les défauts et le turbostratisme caractérisent la structure des pyrocarbones en leur conférant une texturation particulière, c'est-à-dire un arrangement spatial particulier des motifs anisotropes que sont les empilements de feuillets. La notion de défauts intra-plan dans les pyrocarbones est plus largement explicitée en Annexe B.

Pour la suite de ce mémoire, la notion de domaines cohérents est définie comme un ensemble de quelques Unités Structurales de Base (USB) possédant des orientations proches. La taille d'un domaine cohérent est caractérisée par : N, le nombre de feuillets de graphène (franges) empilés ; L_1, la longueur d'une frange rectiligne et L_2, la longueur d'une frange distordue. Ces paramètres sont obtenus grâce à la Microscopie Électronique en Transmission (TEM). Une USB est, elle, décrite comme l'empilement de quelques feuillets de graphène, dont la taille est caractérisée par L_a (longueur de cohérence perpendiculaire)

et par L_c (longueur de cohérence parallèle). Ces deux paramètres sont obtenus par la Diffraction des Rayons X (DRX). La Figure I.2.1 donne une représentation schématique d'un domaine cohérent et d'une USB.

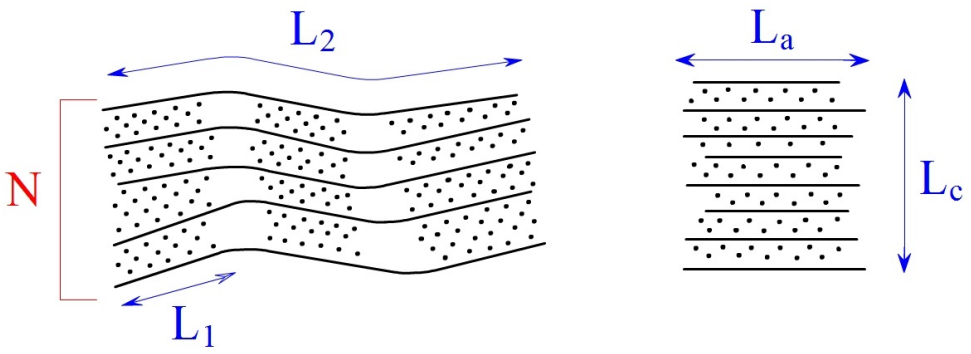
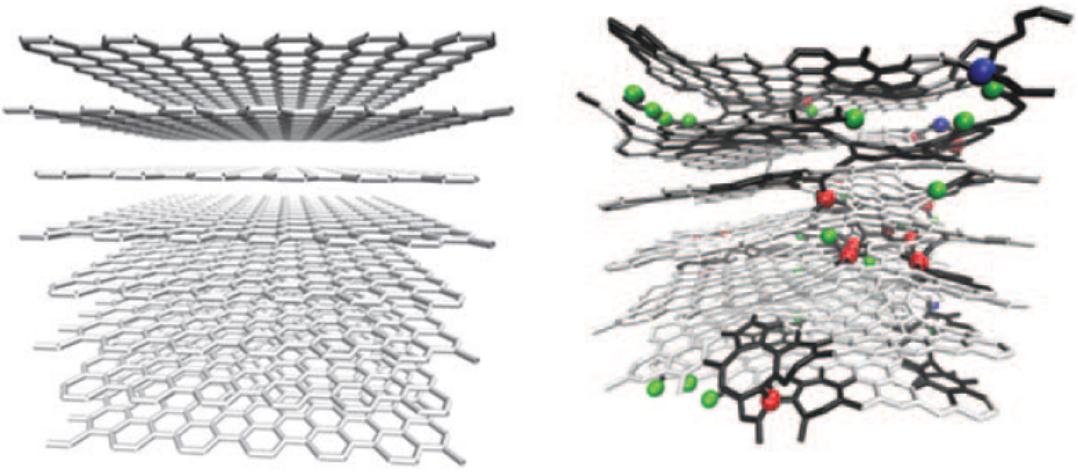


FIGURE I.2.1 – Représentation schématique d'un domaine cohérent (à gauche) et d'une USB (à droite)[Bourrat_1986, Fillon_2000, Franklin_1950]

Au vue de la Figure I.2.2 il est possible de constater que les pyrocarbones peuvent avoir une structure et une texture différentes en fonction de la nature et la quantité de défauts qu'ils contiennent, ce qui permet de les différencier. Ces défauts sont introduits au cours de leur élaboration et dépendent donc des méthodes et conditions d'élaboration utilisées.



(a) Graphite hexagonal ne contenant aucun défaut (b) PyC laminaire contenant des défauts

FIGURE I.2.2 – Schémas explicatifs représentant un graphite hexagonal et un PyC laminaire [Technique de l'ingénieur PyC_2015]

Il existe cinq classes de PyC qui se distinguent par leurs propriétés (anisotropie, capacité à la graphitisation, résistance thermomécanique, ...) :

- Le PyC Laminaire Rugueux : PyC LR ;
- Le PyC Laminaire Régénéré : PyC LRe ;
- Le PyC Laminaire Lisse : PyC LL ;
- Le PyC Laminaire Sombre : PyC LS ;
- Le PyC isotrope : PyC ISO.

La notion de graphitisation est importante pour les pyrocarbones, car tous n'ont pas la même aptitude à la graphitisation. Ce terme désigne l'aptitude du PyC à tendre vers la structure parfaite du graphite en repoussant les défauts au cours de traitements thermiques (Figure I.2.3). Ce processus de graphitisation a pour objectif, en approchant la structure du graphite, d'accroitre les propriétés thermomécaniques de la matrice PyC. Les PyC contenant trop de défauts d'empilement n'auront pas cette aptitude à la graphitisation.

La Figure I.2.3 montre une représentation schématique de l'organisation des USB de carbone avec l'application d'un traitement thermique jusqu'à l'obtention de couches planes, proches de la structuration du graphite. Ainsi, comme le montre cette figure, ces traitements sont généralement réalisés autour de 2000°C.

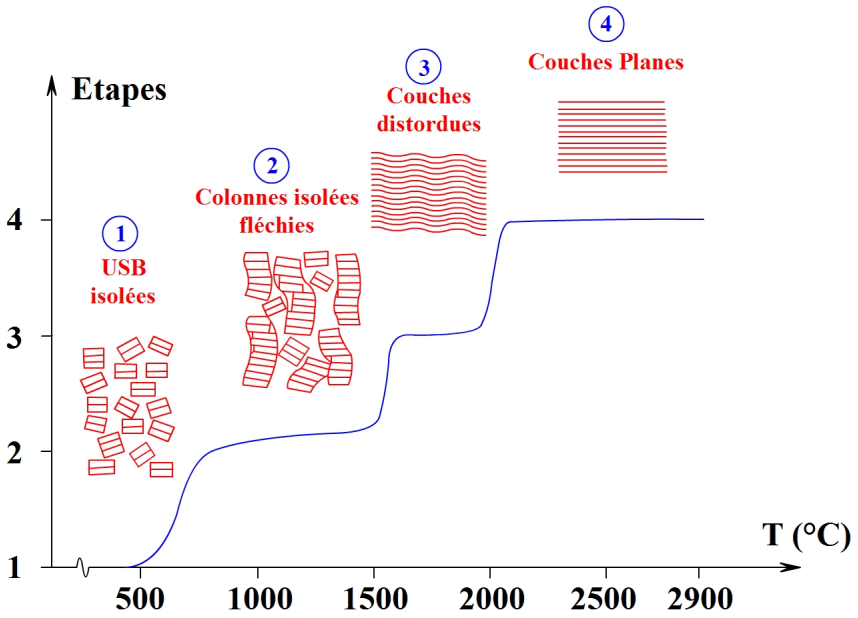
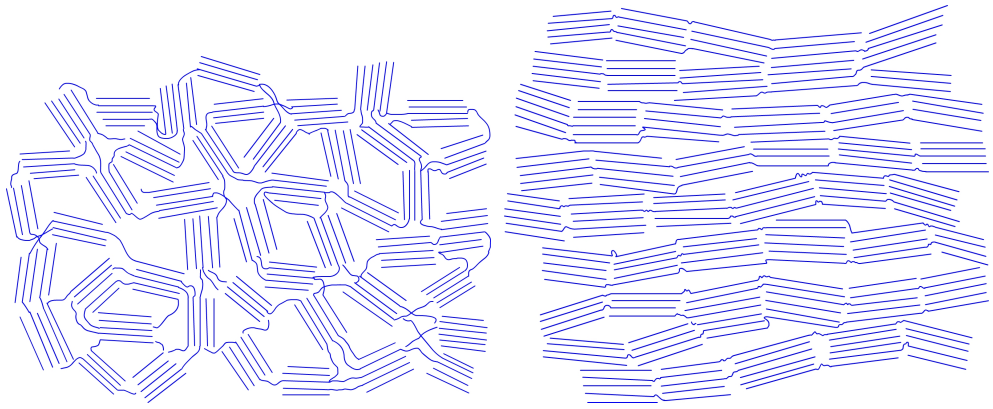


FIGURE I.2.3 – Différents stades d'organisation structurale du carbone graphitisable en fonction de la température de traitement thermique [Oberlin_1984]

Des études précédentes [Rouzaud_1983] ont montré que deux conditions indispensables doivent être vérifiées pour que le carbone soit graphitisable : (i) les domaines cohérents (Figure I.2.4) doivent être de taille suffisamment petite pour permettre la migration des défauts et (ii) les domaines cohérents doivent être parallèles sur des distances les plus grandes possibles. La Figure I.2.4 représente deux types de carbones turbostratiques ayant des défauts en nature et quantité différentes, impliquant des aptitudes à la graphitisation différentes.



(a) Défauts importants : non graphitisable (b) Défauts faibles : graphitisable

FIGURE I.2.4 – Schématisation d'un carbone non graphitisable (a) et graphitique (b) [D'après Franklin_1951]

I.2.1.1 Techniques de caractérisation de la microstructure du PyC

Plusieurs méthodes de caractérisation peuvent être utilisées pour l'identification des différentes microstructures du PyC. Les paragraphes suivants présentent les méthodes de caractérisations les plus utilisées, ainsi que les informations qu'elles permettent de recueillir.

a) La microscopie optique à lumière polarisée

La Microscopie Optique à Lumière Polarisée (MOLP) permet une première classification des différents pyrocarbones à partir de sections polies et lorsque les plans de graphène sont orientés perpendiculairement à la surface d'observation. Elle donne accès à une information structurale sur le matériau en mesurant son anisotropie. Pour cela, elle utilise la propriété biréfringente du PyC qui évolue en fonction de son degré d'anisotropie. [Knibbs_1971, Bourrat_2000, Vallerot_2006]

Pour cette caractérisation, un microscope optique est équipé d'un polariseur placé dans le faisceau incident et d'un analyseur placé en position croisée dans le faisceau réfléchi. L'interférence entre le PyC et la lumière polarisée permet, via l'analyseur, d'observer un phénomène particulier appelé croix de Malte.

L'aspect des croix de Malte formées donne une bonne indication quant à la nature du PyC déposé. Ainsi, on obtient pour les cinq classes de PyC, les informations suivantes :

- Le PyC ISO ne présente pas de croix de Malte ;
- Le PyC LS présente des croix de Malte avec un contraste très faible (Figure I.2.5.A))
- Le PyC LL présente des croix de Malte peu contrastées aux contours bien définis (Figure I.2.5.B))
- Le PyC LR présente des croix de Malte très contrastées avec des contours irréguliers (Figure I.2.5.C))
- Le LRe présente des croix de Malte très contrastées aux contours bien définis (Figure I.2.5.D))

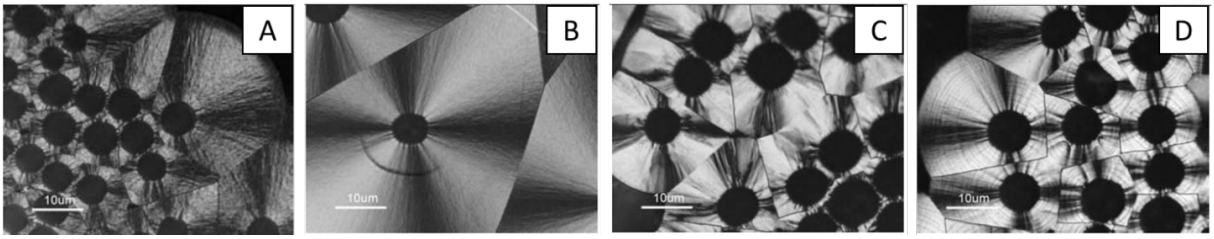


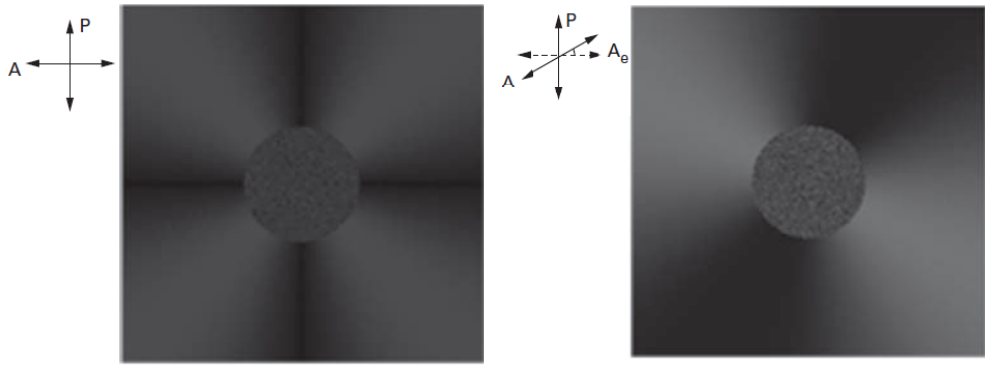
FIGURE I.2.5 – Clichés de MOLP présentant : A) le PyC LS aux croix de Malte très faiblement contrastées, B) le PyC LL aux croix de Malte peu contrastées et aux contours bien définis, C) le PyC LR aux croix de Malte très contrastées et aux contours irréguliers et D) le PyC LRe aux croix de Malte bien contrastées et aux contours bien définis [Technique de l'ingénieur PyC_2015]

Un autre paramètre accessible en MOLP est la mesure de l'angle d'extinction (A_e), cet indicateur quantifie, de manière moins subjective, l'anisotropie du matériau. C'est en faisant tourner l'analyseur à partir de la position croisée que cette valeur peut être obtenue [Diefendorf_1971, Vallerot_2006]. Plus précisément, quand l'analyseur est placé à 0°, par rapport au polariseur, quatre zones d'extinction sont observées sur le dépôt de PyC (Figure I.2.6, a). Puis, l'action de tourner l'analyseur par rapport au polariseur permet d'éteindre deux des quatre zones (Figure I.2.6, b). La valeur de l'angle de rotation permettant cette extinction est appelé angle d'extinction et est noté A_e. Plus la valeur d'A_e est élevée, plus l'anisotropie du matériau est importante. Cette valeur ne peut théoriquement pas dépasser 30° (monocristal de graphite) et atteint au maximum 24° pour le PyC LR ou LRe [Gillard_2015]. Le Tableau I.2.1 résume les valeurs d'A_e communément rencontrées en fonction des différents PyC [Bourrat_2000, Reznik_2002].

TABLEAU I.2.1 – Valeurs de l'angle d'extinction en fonction de la microstructure du PyC [Bourrat_2000, Reznik_2002]

Microstructure	Laminaire Sombre	Laminaire Lisse	Laminaire Rugueux	Laminaire Régénéré
A_e(°)	[5-10]	[10-14]	[15]	[15-24]

Cette méthode utilisée seule ne permet pas de discriminer tous les PyC. En effet, par cette méthode de caractérisation, le Tableau I.2.1 montre que l'anisotropie du PyC LR et celle du PyC LRe sont identiques, rendant leur distinction impossible par MOLP. Cependant, le recours à d'autres techniques de caractérisation permet d'y arriver.



(a) (b)

FIGURE I.2.6 – Évolution de l'intensité lumineuse réfléchie par un pyrocarbone sous lumière polarisée et analysée : a) L'analyseur est placé à 0° par rapport au polariseur et b) Rotation de l'analyseur jusqu'à l'extinction de deux zones [Technique de l'ingénieur PyC_2015]

b) La micro-spectrométrie Raman

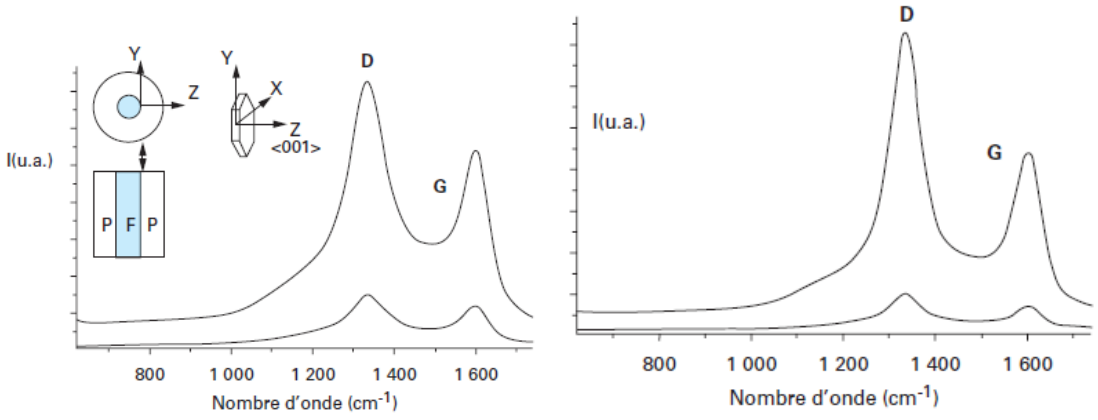
La micro-spectroscopie Raman (RMS) permet d'obtenir deux catégories d'informations sur les PyC :

1. une information structurale grâce à l'analyse de la bande D, qui n'apparait qu'en cas de défauts dans le matériau (bande résultant d'un processus de double résonnance [Peterson_2000]) et de la bande G qui est issue du mode de vibration E_{2g} du graphite monocristallin (Figure I.2.7) ;

2. une information texturale en analysant la sensibilité à la polarisation, obtenue en comparant les intensités des spectres obtenus avec et sans analyseur, de la même manière qu'en MOLP [Technique de l'ingénieur PyC_2015].

b.i) Information structurale

La partie comprise entre 1000 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} du spectre Raman des PyC contient plusieurs pics principaux en recouvrement partiel (Figure I.2.7). Pour l'étude structurale, seules deux bandes sont observées : la bande G à 1610 cm^{-1} et la bande D à 1340 cm^{-1} [Technique de l'ingénieur PyC_2015].



(a) PyC LL (b) PyC LR

FIGURE I.2.7 – Spectres Raman de premier ordre typiques des pyrocarbones LL (a) et LR (b) déposés de façon concentrique autour d'une fibre [Technique de l'ingénieur PyC_2015]

Deux indicateurs peuvent être extraits des bandes G et D : le rapport d'intensité I_D/I_g [Tuinstra_1970] et les largeurs à mi-hauteur des bandes D et G ou leurs aires sous pics.

Le rapport I_D/I_g peut être relié à l'inverse de la taille de cristallites L_a (pour $L_a > 5$ nm seulement) [Rouzaud_1983]. En effet, pour des tailles de cristallites inférieures, l'intensité de la bande D n'évolue plus, faussant le rapport. De plus, cet indicateur dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation, ainsi que de la méthode de préparation des échantillons. Ainsi, le polissage peut introduire des défauts de surface auxquels la bande D peut être sensible, faussant la mesure [Mallet-ladeira_2014, Cançado_2006].

Les largeurs à mi-hauteur des bandes D et G ou leurs aires sous pics sont d'autres indicateurs assez simples d'emploi. Ces indicateurs sont proportionnels à la quantité de défauts du matériau et ce, même pour des densités de défauts élevées. Classiquement, c'est la largeur à mi-hauteur de la bande D ($FWHM_D$ (cm^{-1})) qui est utilisée. Ce paramètre, surtout impacté par les ondulations intra-plan [Rouzaud_1983], est un des seuls à pouvoir discriminer le PyC LR du PyC LRe (Tableau I.2.2), puisque les

feuillets de graphènes sont plus fortement ondulés dans le cas du PyC LRe que dans celui du PyC LR [Technique de l'ingénieur PyC_2015]. Il ne permet cependant pas la discrimination entre les PyC LS et LL.

b.ii) Information texturale

La sensibilité à la polarisation est décrite par le ratio d'anisotropie Ra qui peut être décrit comme :

$$Ra = I_{<Y,Y+Z>}/I_{<Y+Z>} = I_{\text{sans analyseur}}/I_{\text{avec analyseur}} \quad \text{(I.2.1)}$$

Cette technique, largement utilisée pour l'étude des matériaux monocristallins, a récemment été appliquée aux matériaux polycristallins, mais aussi aux PyC. Cet indicateur permet de distinguer les PyC faiblement anisotropes(LS/LL) des PyC fortement anisotropes(LR/LRe). Comme pour la MOLP, cet indicateur donne une information sur l'anisotropie du matériau, mais ne permet pas la discrimination de toutes les catégories de PyC.

Le Tableau I.2.2 donne les valeurs de $FWHM_D$ et Ra communément mesurées en fonction des différentes catégories de PyC [Technique de l'ingénieur PyC_2015].

TABLEAU I.2.2 – Valeurs de Ra et $FWHM_D$ (cm^{-1}) pour les différentes microstructures de PyC [Reznik_2002, Vallerot_2006]

Microstructure	Laminaire Sombre	Laminaire Lisse	Laminaire Rugueux	Laminaire Régénéré
$FWHM_D$ (cm^{-1})	100-140	100-160	80-100	150-200
R_a	4 - 4,5	4 - 5,5	5,5 - 10	5,5 - 10

c) La diffraction des rayons X

La présence de défauts dans les PyC conduit à l'existence d'une dimension limitée des domaines cohérents.

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'obtenir les deux paramètres qui caractérisent les USB à savoir, les longueurs apparentes de cohérence perpendiculaire et parallèle aux plans de graphène (respectivement L_c et L_a)(Figure I.2.1).

L_c est obtenue en utilisant la formule de Scherrer [Scherrer_1918] à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (002). L_a est déterminée grâce à l'équation de Warren [Warren_1941] à partir de la largeur à mi-hauteur des bandes 10 ou 11 (Figure I.2.8). Les deux équations ont la même forme (Équation I.2.2) :

$$L_{hkl} = K\frac{\lambda}{\beta\cos(\theta)} \quad \text{(I.2.2)}$$

Avec L la longueur de cohérence (en nm), K une constante (0,9 ou 1 pour L_c et 1,84 pour L_a), λ la longueur d'onde du faisceau incident (première excitation du cuivre $K_{\alpha 1Cu}$ = 1,5418 Å), β la largeur intrinsèque du pic (en radians) et θ l'angle de diffraction (en degrés).

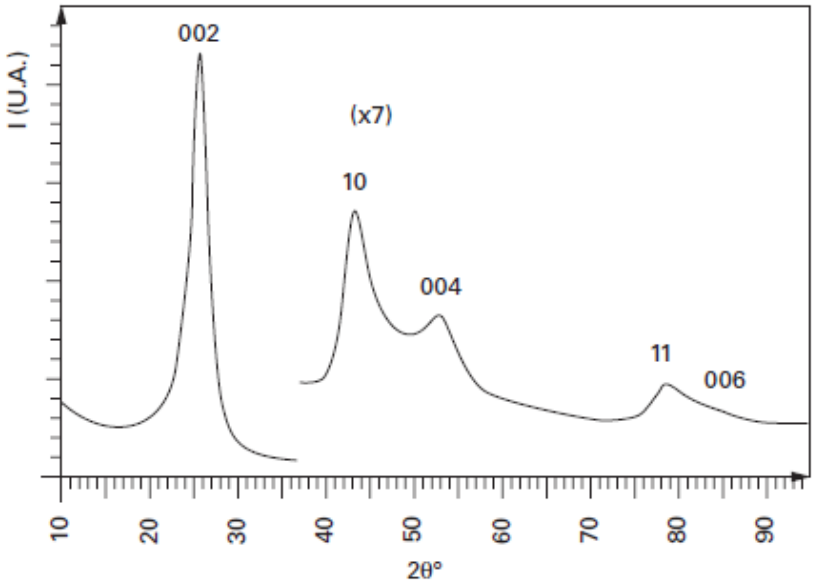


FIGURE I.2.8 – Diffractogramme de rayons X (Cu ($K_{\alpha 1}$) = 1,5418 Å) d'un pyrocarbone de type laminaire lisse. Les pics (002), (004), (006) ainsi que les bandes asymétriques (10) et (11) sont indiquées [Technique de l'ingénieur PyC_2015]

d) La microscopie électronique en transmission

Il existe deux façons de caractériser les PyC à l'aide de la microscopie électronique en transmission (TEM) : i) en fond clair / fond noir afin de révéler la texturation du matériau et ii) à très haute résolution en frange de réseau qui décrit la projection dans le plan des feuillets de graphène et permet de mesurer précisément la distance inter-plan.

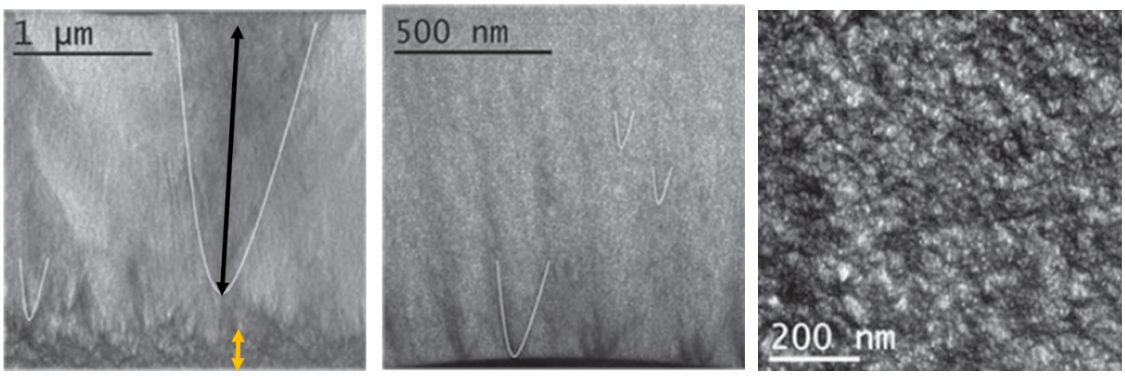
d.i) Fond clair / fond noir

Comme pour la MOLP, les clichés TEM en fond noir, de par leur aspect, permettent d'identifier la microstructure du PyC :

- Dans le cas du PyC LR, la croissance présente une double texturation commençant par une couche granulaire, possiblement une couche de PyC LL, de quelques nanomètres (Figure I.2.9 a), flèche jaune) avant de laisser apparaître la texturation particulière du PyC LR. Le dépôt croît depuis la couche granulaire pour former de petits cônes qui se développent ensuite sous forme de larges cônes traversant toute l'épaisseur de la couche (Figure I.2.9 a), flèche noire) ;

- Le PyC LRe, quant à lui, forme des cônes de régénérescence sur la totalité de l'épaisseur du dépôt. Seuls les cônes les plus larges traversent la totalité du dépôt (Figure I.2.9 b)) ;

- Le PyC LL est homogène sur l'ensemble du dépôt et présente une texture granulaire (Figure I.2.9 c)).



(a) PyC LR (b) PyC LRe (c) PyC LL

FIGURE I.2.9 – Clichés TEM d'un PyC LR, LRe et LL [Bourrat_2006]

d.ii) L'imagerie en frange de réseau : HR-TEM

La HR-TEM (pour Hight Resolution Transmission Electron Microscopy) permet, grâce à des réglages particuliers, d'obtenir la projection dans le plan des feuillets de graphène. Cette technique permet d'avoir une visualisation directe des feuillets graphéniques.

Les images obtenues permettent de déterminer : i) le nombre N de franges empilées dans une USB, ii) la longueur moyenne L_1 d'une frange rectiligne, iii) la longueur moyenne L_2 d'une frange distordue, et iv) l'angle moyen de désorientation β (Figure I.2.10) [Technique de l'ingénieur PyC_2015].

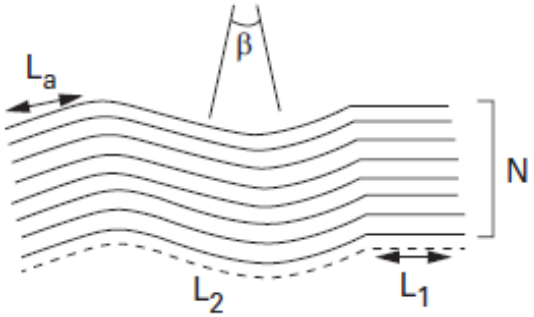


FIGURE I.2.10 – Paramètres obtenus en HR-TEM [Technique de l'ingénieur PyC_2015]

Le PyC LR et le PyC LRe, hautement texturés, possèdent des feuillets de graphène orientés parallèlement à la surface du dépôt. La taille des USB, définie par les longueurs L_a et L_c n'excède pas 2 à 3 nm pour le PyC LRe (Figure I.2.11, b) et 5 nm pour le PyC LR (Figure I.2.11, a). Ces clichés HR-TEM permettent également de montrer que les feuillets de graphène sont plus fortement ondulés dans le cas du PyC LRe que dans celui du PyC LR, ce qui explique l'élargissement de la bande de défauts (D) en RMS [Technique de l'ingénieur PyC_2015].

Le PyC LL possède une nanotexture plus hétérogène que le PyC LR et le PyC LRe. Il est possible d'observer des réseaux d'empilement de feuillets bidimensionnels relativement étendus (une dizaine de nanomètres dans la direction perpendiculaire aux plans, et jusqu'à une centaine de nanomètres parallèlement à la direction des plans). Toutefois, ces domaines sont fortement plissés, avec des plis pouvant aller jusqu'à 180° en formes de « Ω » [Bourrat_2000]. Les domaines cohérents (L_a et L_c) ne dépassent cependant pas quelques nanomètres, et les feuillets présentent de nombreux défauts et ondulations (Figure I.2.10c).

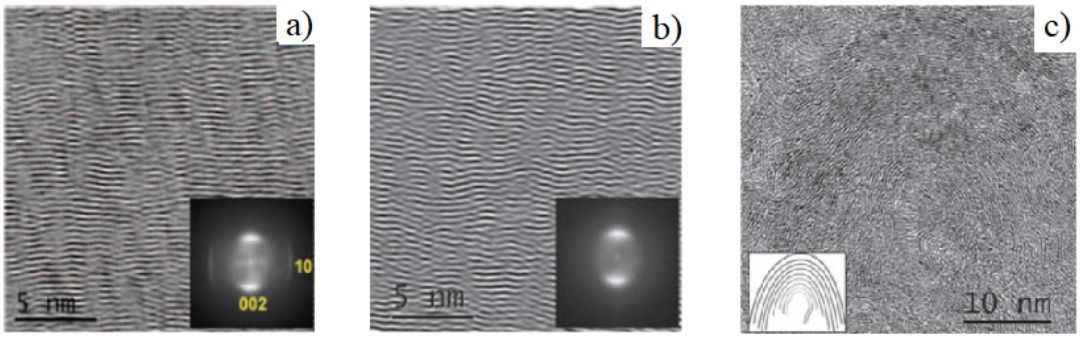


FIGURE I.2.11 – Clichés HR-TEM d'un a) PyC LRe, b) PyC LR et c) PyC LL[Technique de l'ingénieur PyC_2015]

e) Récapitulatif sur la caractérisation et la classification des PyC

Le Tableau I.2.3 résume la valeur des paramètres mesurables en fonction du type de PyC considéré. Il confirme la complémentarité des techniques dans l'identification des microstructures de PyC.

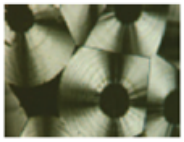
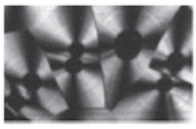
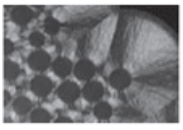
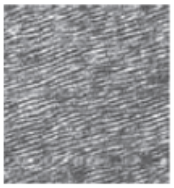
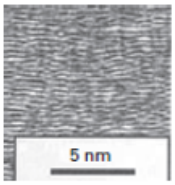
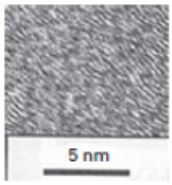
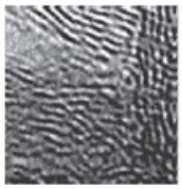
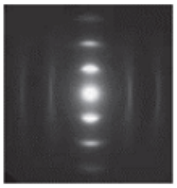
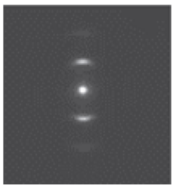
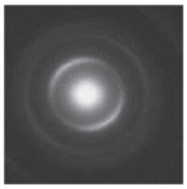
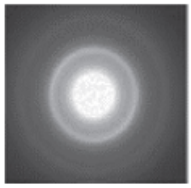
	Laminaire Rugueux (LR)	Laminaire Régénéré (LRe)	Laminaire Lisse (LL)	Laminaire Sombre (LS)	Isotrope (ISO)
MOLP sur fibres et angle d'extinction (A_e)	15° - 23°	 15° - 23°	 10° - 14°	 5° - 10°	< 5°
Visualisation HRTEM					-
Figure de diffraction d'électrons et valeur d'OA	 20° - 30°	 30° - 40°	 60° - 70°	 80° - 90°	>90°
Ratio d'anisotropie Raman (Ra)	5,5-10	5,5-10	4-5,5	4-4,5	< 4
Largeur bande D Raman $FWHM_D$ (cm^{-1})	[80-100]	[150-200]	[110-160]	[110-140]	[50-200]
d_{002} (nm)	0,345	0,345	0,345	0,35	-
L_a (nm)	[4-6]	[2,5-5]	[2-4]	< 3	< 2
L_c (nm)	[4,5-7]	[2,5-6]	[2-4]	< 3	< 2
ρ ($g.cm^{-3}$)	[2,10-2,20]	[2,05-2,15]	[1,90-2,00]	[1,70-1,90]	[1,70-1,90]
Graphitable	Oui	Oui	Non	Non	Non

TABLEAU I.2.3 – Récapitulatif des valeurs caractéristiques associées à chaque microstructure de PyC [Technique de l'ingénieur PyC_2015]

I.2.1.2 Description des différentes microstructures du PyC

Au regard des différences texturales et microstructurales mises en évidence dans la partie précédente, il apparait évident que chacune des microstructures de PyC aura des propriétés finales différentes. La partie qui suit tente de lister ces différences.

a) Le Pyrocarbone Laminaire Rugueux

Le PyC Laminaire Rugueux est la microstructure recherchée par les industriels pour son aptitude à la graphitisation qui lui confère une forte conductibilité thermique, une bonne conductivité électrique et un bon comportement tribologique.

Il est essentiellement constitué d'atomes de carbone hybridés sp^2 et peut également contenir jusqu'à 4,4$\%_{at}$ d'hydrogène [Fillon_2000]. Il possède une masse volumique proche de celle du graphite (2,13 g/cm^3 contre 2,26 g/cm^3) et son angle d'extinction est compris entre 15°<A_e<23° [Vallerot_2004, Technique de l'ingénieur PyC_2015]. En d'autres termes, le PyC LR est un matériau fortement anisotropique.

Mécaniquement, le PyC LR a un comportement élastique jusqu'à 1600°C, car son module de Young n'est pas influencé par la température de traitement thermique. Au-delà de cette température, son comportement n'est plus élastique puisque son module de Young diminue après un traitement thermique à 2200°C. Le Tableau I.2.4 rassemble les résultats de C. Sauder obtenus sur les matrices PyC LR [Sauder_2001, Sauder_2005].

TABLEAU I.2.4 – Résultats des essais de traction à température ambiante pour la matrice LR après différents traitements thermiques (THT) [Sauder_2001] (* : adhésion fibre matrice considérée comme nulle)

Microcomposite à matrice LR		Module de Young ($\epsilon \approx 0{,}2$ %) E (GPa)
Sans THT	Fibre (Type FC2)	34 ±2
	Microcomposite	112 ±3
	Matrice	118 ±3
	Matrice*	118 ±3
THT 1600°C	Fibre (Type FC2)	35 ±2
	Microcomposite	112 ±2
	Matrice	115 ±3
	Matrice*	118 ±3
THT 2200°C	Fibre (Type FC2)	33 ±2
	Microcomposite	93 ±5
	Matrice	95 ±3
	Matrice*	98 ±5

b) Le Pyrocarbone Laminaire Régénéré

Le PyC Laminaire Régénéré est un PyC découvert dans les années 2000 par Bourrat *et al.* [Bourrat_2000]. Avant cette dénomination il était souvent confondu avec le PyC LR de par sa forte masse volumique (2,09 g/cm^3), sa forte anisotropie A_e =17° et son aptitude à la graphitisation. Il peut contenir jusqu'à 6,7$\%_{at}$ [Sauder_2001] d'hydrogène. Cependant, la présence plus importante de défauts entre les feuillets de graphène pour le PyC LRe, par rapport au PyC LR, conduit à un élargissement de la largeur de la bande D en RMS. Cette particularité permet leur différenciation [Bourrat_2002].

Contrairement au PyC LR, le comportement mécanique du PyC LRe dépend fortement de la température de traitement thermique. En effet, son module de Young, plus grand que celui du PyC LR, augmente avec la température de traitement thermique. Le Tableau I.2.5 rassemble les résultats de C. Sauder réalisés sur les matrices PyC LRe [Sauder_2001].

TABLEAU I.2.5 – Résultats des essais de traction à température ambiante pour la matrice LRe pour différents traitements thermiques (THT) [Sauder_2001] (* : adhésion fibre matrice considérée comme nulle)

Microcomposite à matrice LRe		Module de Young ($\epsilon \approx 0{,}2$ %) E (GPa)	
		Traction simple	Traction MEB
Sans THT	Fibre (Type XN05)	52 ±1	-
	Microcomposite	197 ±7	192 ±10
	Matrice	205 ±7	202 ±10
	Matrice*	217 ±8	212 ±11
THT 1600°C	Matrice	≈ 245	250
	Matrice*	≈ 270	280
THT 2200°C	Matrice	>360	540
	Matrice*	>400	≈ 600

c) Le Pyrocarbone Laminaire Lisse

Le PyC Laminaire Lisse est le second PyC le plus recensé dans la littérature, il possède une densité plus faible (1,8<d<1,95) que les PyC LR et PyC LRe, ainsi qu'une anisotropie plus faible (A_e = 8°). Il n'est pas graphitisable et son taux d'hydrogène est de l'ordre de 2%$_{at}$ [Sauder_2001].

Mécaniquement, il a un comportement élastique linéaire, c'est-à-dire que son module de Young ne dépend pas de la température de traitement thermique comme le montre le Tableau I.2.6. Son module est par ailleurs plus faible que pour le PyC LR et le PyC LRe.

TABLEAU I.2.6 – Résultats des essais de traction à température ambiante pour la matrice LL pour différents traitements thermiques (THT) [Sauder_2001] (* : adhésion fibre matrice considérée comme nulle)

Microcomposite à matrice LL		Module de Young ($\epsilon \approx 0{,}2$ %) E(GPa) (écart-type)	Contrainte à rupture moyenne σ_r (MPa) (écart-type)	Allongement à rupture ϵ_r (%) (écart-type)	Module de Weibull (m)	Facteur d'échelle (V_0 = 1 mm^3) σ_0
Sans THT	Fibre (Type XN05)	52 ±1	1060 ±180	2,07 ±0,34	7,2	530
	Microcomposite	54 ±1	430 ±180	0,80 ±0,08	11,2	348
	Matrice	54 ±1	430 ±46	0,80 ±0,08	11,2	348
	Matrice*	59 ±1	470 ±50	0,80 ±0,08	11,2	380
THT 1600°C	Fibre (Type XN05)	52 ±1	1060 ±180	2,07 ±0,34	7,2	530
	Microcomposite	54 ±1	430 ±61	0,78 ±0,10	10,0	322
	Matrice	54 ±1	430 ±61	0,78 ±0,10	10,0	322
	Matrice*	59 ±1	470 ±67	0,78 ±0,10	10 ,0	350
THT 2200°C	Fibre (Type XN05)	53 ±1	980 ±200	1,88 ±0,37	7 ,0	510
	Microcomposite	53 ±2	400 ±50	0,74 ±0,10	9,5	296
	Matrice	53 ±2	400 ±50	0,74 ±0,10	9,5	296
	Matrice*	58 ±2	440 ±55	0,74 ±0,10	9,5	330

d) Le PyC laminaire sombre et le PyC isotrope

Lorsque l'anisotropie du PyC diminue, il est caractérisé de PyC Laminaire Sombre (A_e = 5°) ou même de PyC isotrope (PyC ISO) lorsqu'elle chute en dessous de 5°. Que ce soit pour le PyC LS ou le PyC ISO, aucune donnée mécanique n'apparait dans la littérature.

Le second matériau développé dans ces travaux est l'oxycarbure de silicium (Si-O-C). Le prochain paragraphe décrit sa structure et quelques propriétés qui lui sont propres.

I.2.2 Les « black glass » : les verres Si-O-C

Les oxycarbures de silicium (Si-O-C) ou « black glass » ont initialement été développés afin d'accroître les propriétés (mécanique, thermique et électrique) des verres de silice. La substitution d'un oxygène (état d'hybridation sp) dans la maille SiO_2, par un carbone (état d'hybridation sp^3) conduit au renforcement du réseau cristallin du verre ainsi obtenu. Cette substitution permet un accroissement des propriétés mécanique et thermique [Pantano_1999]. Les matériaux Si-O-C sont utilisés dans des applications émergentes [Ionescu_2012, Mazo_2017]. Parmi cette famille de matériaux, les Si-O-C poreux ont récemment été développés comme électrodes de supercapacité [Duan_2015], comme anode dans les batteries Li-ion [Ningbo_2015], comme absorbeur électromagnétique [Duan_2016] ou encore pour l'énergie solaire [Sallaberry_2015].

Le premier essai de synthèse de Si-O-C remonte aux années 1950 [Ellis_1950]. Il avait pour objectifs : i) d'augmenter la résistance à la cristallisation de la silice et ii) d'améliorer sa conductivité électrique. Afin d'incorporer du carbone dans le réseau SiO_2, R. Ellis plonge du Vycor® poreux (silice) dans une solution aqueuse de carbohydrate. L'ensemble est ensuite pyrolysé à 1200°C, sous atmosphère inerte, afin de convertir la solution aqueuse de carbohydrate en carbone. Il obtient ainsi un matériau composé d'une phase SiO_2 et d'une phase carbone. Jusqu'aux années 1990, seuls des procédés utilisant deux sources distinctes de carbone et de silice sont utilisés. L'ensemble de ces travaux n'a pas mis en évidence la substitution d'un atome d'oxygène par un atome de carbone au sein de la maille SiO_2. Il semblerait que les matériaux formés soient un mélange de deux constituants : SiO_2 + C et non pas le matériau Si-O-C [Pantano_1999]. Ce n'est que plus récemment que de nouveaux procédés utilisant une seule source d'apport des éléments Si, C et O, ont été développés. Les voies «sol-gel» et «polymères précéramiques» ont permis la synthèse de Si-O-C de composition variée grâce à la modulation des paramètres expérimentaux (précurseur de départ, procédé utilisé ou encore température de pyrolyse, ...) [Muttin_1999, Greil_2000, Sorarù_2002, Blum_2005, Mazo_2012, Duan_2014, Feng_2015, Mazo_2015, Duan_2016]. Plus récemment encore, A. Mazo a élaboré des Si-O-C massifs par SPS (Spark Plasma Sintering)[Mazo_2017].

Dans le domaine des CMC, les Si-O-C ont principalement été étudiés avec l'essor des premières fibres de carbure de silicium Nicalon®. Le procédé d'obtention de ces fibres, la pyrolyse de polycarbosilane, ne permet pas d'obtenir des fibres de SiC pur, mais d'un mélange de silicium, de carbone et d'oxygène (Tableau I.2.7).

TABLEAU I.2.7 – Composition chimique des fibres Nicalon®

	Si	C	O
%at [Puyoo_2012]	36,4	46,9	16,7
%at [Delcamp_2008]	37,8	50,4	11,8

L'étude de la stabilité thermique des fibres Nicalon® a notamment été traitée dans les travaux de thèse

de G. Puyoo [Puyoo_2012]. Ces travaux ont permis de comparer la stabilité thermique des différentes fibres : Nicalon®, Hi-Nicalon® et Hi-Nicalon S® (seulement $1\%_{mass}$ d'oxygène). Elle conclue que les fibres Nicalon® sont moins stables thermiquement (1000°C) que les fibres Hi-Nicalon® (1200°C) et Hi-Nicalon S®(1600°C). Cette meilleure stabilité est expliquée par la diminution de la quantité d'oxygène présente dans les fibres.

Plus généralement, la littérature ne manque pas de données sur l'étude de la structure et des propriétés thermique, mécanique et électrique des Si-O-C [Gerardin_1991, Sorarù_1996, Liu_1998, Rouxel_1999, Sorarù_1999, Brequel_1999, Parmentier_2000, Cordelaire_2000, Lee_2003, Varga_2007, Moyan_2007, Mazo_2012, Kroll_2014, Kim_2015, Mazo_2016, Mazo_2017]. Tous ces travaux ont permis de décrire finement la structure complexe de ces matériaux ainsi que d'en estimer les propriétés. Les paragraphes suivants ont donc pour objectif de résumer les informations contenues dans la littérature.

I.2.2.1 Description de la structure du matériau

Les « black glass » appartiennent au système ternaire Si-O-C. Le diagramme de phase ternaire Si-O-C (Figure I.2.12 [Varga_2007, Morcos_2008, Puyoo_2012]) met en avant l'existence de plusieurs domaines en fonction de la composition chimique de l'oxycarbure de silicium. Deux de ces domaines ont pu être identifiés. Le premier, contenant peu d'oxygène, est un domaine triphasé contenant du SiC, du $SiC_{0,69}O_{0,69}$ et du C_{libre}. Le second, contenant plus d'oxygène, est un domaine biphasé contenant du $SiC_xO_{2(1-x)}$ et du C_{libre}.

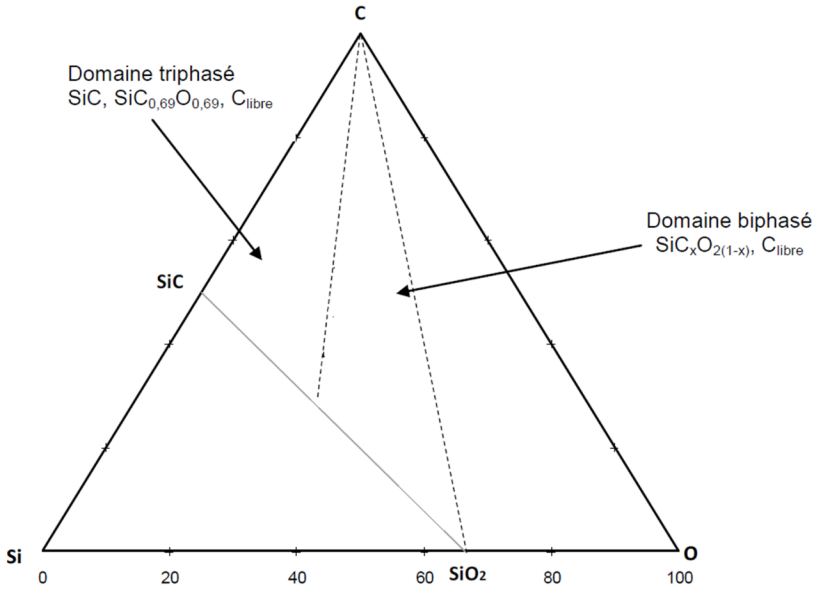
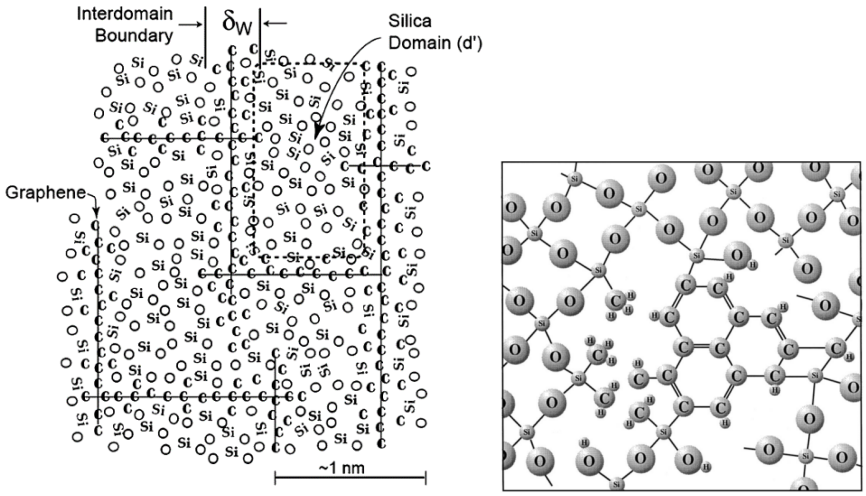


FIGURE I.2.12 – Diagramme de phase ternaire du système Si-O-C à 298K [Puyoo_2012]

De nombreuses caractérisations par RMN du ^{13}C et du ^{29}Si permettent de décrire la structure des oxycarbures de silicium comme un réseau fractale constitué de tétrahèdres SiC_xO_{4-x} (où x = 1, 2, 3 ou 4) et de carbone C_{libre} [Widgeon_2010, Corriu_1995]. En effet, les spectres de RMN du ^{29}Si mettent en évidence l'existence d'unités structurales SiC_4, $SiOSi_3$, SiO_2Si_2, SiO_3Si et SiO_4 dont les proportions varient en fonction de la composition chimique initiale du matériau [Varga_2007, Gerardin_1991].

A l'échelle nanométrique, des caractérisations par HR-TEM ont permis de compléter les caractérisations RMN. Ces études s'accordent à décrire les matériaux Si-O-C comme le mélange de nanodomaines de carbone entourés par une matrice amorphe de Si-O-C comme le montre les schémas représentés sur la Figure I.2.13. De plus, d'après les travaux de modélisation de Peter Kroll, il semblerait également qu'il n'y ait pas de liaison entre le C_{libre} et le domaine Si-O-C amorphe [Kroll_2014].



(a) Varga *et al.* (b) Pantano *et al.*

FIGURE I.2.13 – Représentations schématiques de différents Si-O-C [Varga_2007, Pantano_1999]

Malgré l'identification de nanodomaines cristallisés en HR-TEM, à l'échelle macroscopique ces matériaux sont amorphes. L'ensemble de ces travaux permet désormais de mieux appréhender la structure complexe de ces matériaux.

I.2.2.2 Propriétés des Si-O-C

Dans la littérature, les propriétés des Si-O-C sont généralement comparées à celles de la silice. Les oxycarbures de silicium présentent un accroissement des propriétés :

- mécaniques : augmentation de la dureté, du module de Young et de la résistance au fluage [Sorarù_1996, Lee_2003, Moyan_2007, Mazo_2012, Mazo_2016] ;
- électrique : augmentation de la conductivité électrique dès lors que la quantité de carbone est suffisamment importante pour permettre la formation d'un réseau percolé [Cordelaire_2000, Kim_2015, Mazo_2017] ;
- thermique : résistance à la cristallisation et à l'oxydation accrue [Liu_1998, Rouxel_1999, Sorarù_1999, Brequel_1999, Parmentier_2000, Varga_2007, Mazo_2016].

Au regard de ces informations, il apparait que toutes ces propriétés vont donc être modifiées par la composition chimique des Si-O-C, elle-même dépendante des paramètres expérimentaux (méthode d'élaboration, précurseurs, température de pyrolyse, ...). Ainsi, en croisant les informations tirées de ces différents travaux, il devient possible de déterminer les plages de valeurs pour certaines propriétés.

a) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques telles que la dureté Vickers (H) et le module de Young (E) de différents systèmes Si-O-C sont recensées dans la littérature [Sorarù_1996, Lee_2003, Moyan_2007, Mazo_2012, Mazo_2016].

L'une des premières études décrivant les propriétés mécaniques des Si-O-C est celle de G.D Sorarù *et al.* [Sorarù_1996]. Cette étude porte sur la caractérisation mécanique de verres Si-O-C possédant différentes compositions chimiques. Les oxycarbures de silicium ont été préparés à partir de plusieurs mélanges de triéthoxysilane (TREOS) et de méthydiethoxysilane (MDES). Plusieurs rapports MDES/TREOS ont été réalisés (Figure I.2.14), puis pyrolysés à 1000°C et 1200°C afin d'obtenir un panel de compositions variées. Les résultats obtenus montrent l'importance du ratio MDES/TREOS, ainsi que celle de la température de pyrolyse. L'augmentation du ratio MDES/TREOS induit une hausse du taux de carbone dans le système. La Figure I.2.14 montre que la dureté peut varier de 5 GPa, pour un échantillon où le ratio MDES/TREOS est nul, à 9GPa, pour un échantillon où le ratio MDES/TREOS est égale à 1 (échantillon pyrolysé à 1000°C).

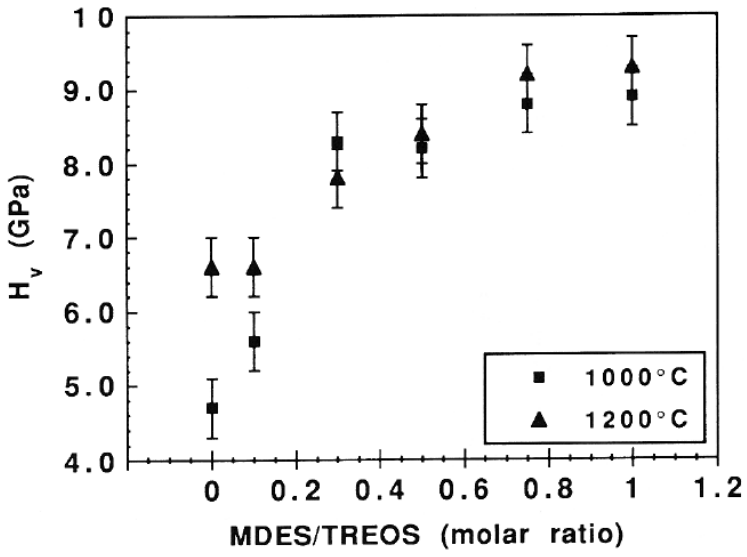


FIGURE I.2.14 – Dureté Vickers (H_v) mesurée sur des oxycarbures pyrolysés à 1000°C et 1200°C en fonction de la composition du gel initial [Sorarù_1996]

Il en va de même pour le module de Young où l'augmentation du ratio MDES/TREOS conduit à un son accroissement (Figure I.2.15).

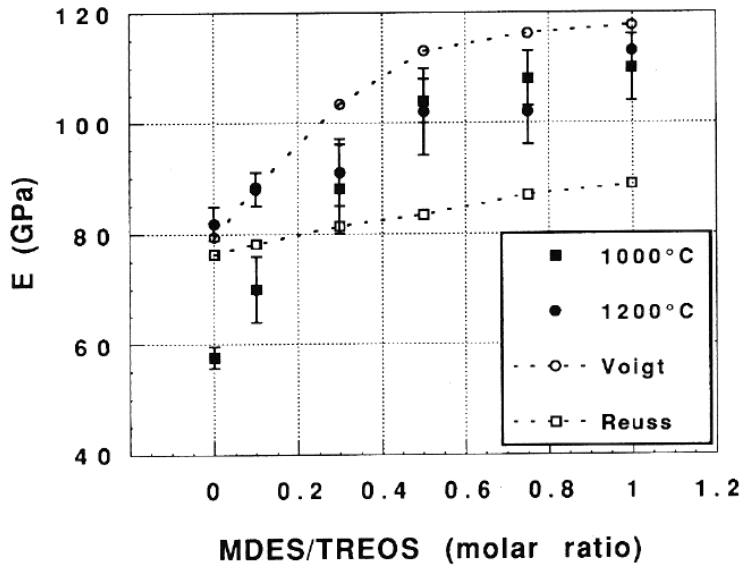


FIGURE I.2.15 – Valeurs du module de Young mesurées sur des oxycarbures pyrolysés à 1000°C et 1200°C en fonction du ratio MDES/TREOS [Sorarù_1996]

Les travaux plus récents de C. Moyan [Moyan_2007] et de A. Mazo [Mazo_2016] sur des matériaux similaires sont en accord avec les valeurs obtenues par G.D. Sorarù comme le montre le Tableau I.2.8.

TABLEAU I.2.8 – Valeurs du module de Young (E) et de la dureté (H) pour des oxycarbures de silicium

	E (GPa)	H (GPa)
C. Moyan [Moyan_2007]	100-110	6,4
A. Mazo [Mazo_2016]	64	9,2
G.D Sorarù [Sorarù_1996]	60-120	4,5-9,0

Ainsi, quels que soient les travaux, l'ajout de C dans la maille de SiO_2 conduit à une augmentation des propriétés mécaniques, comparativement à la silice seule [Moyan_2007]. Par ailleurs, plus la composition des verres Si-O-C sera riche en carbone, plus l'accroissement des propriétés mécaniques sera important.

b) Propriétés thermiques

L'étude des propriétés thermiques et plus spécifiquement la thermo-stabilité sous gaz neutre des oxycarbures de silicium a fait l'objet de nombreuses publications [Liu_1998, Rouxel_1999, Sorarù_1999, Brequel_1999, Parmentier_2000, Varga_2007, Mazo_2012, Mazo_2016]. Toutes ces publications s'accordent sur l'excellente stabilité de ces matériaux jusqu'à 1300°C. Toutefois, à plus haute température et sous atmosphère neutre, le Si-O-C semble subir une séparation de phases telle que :

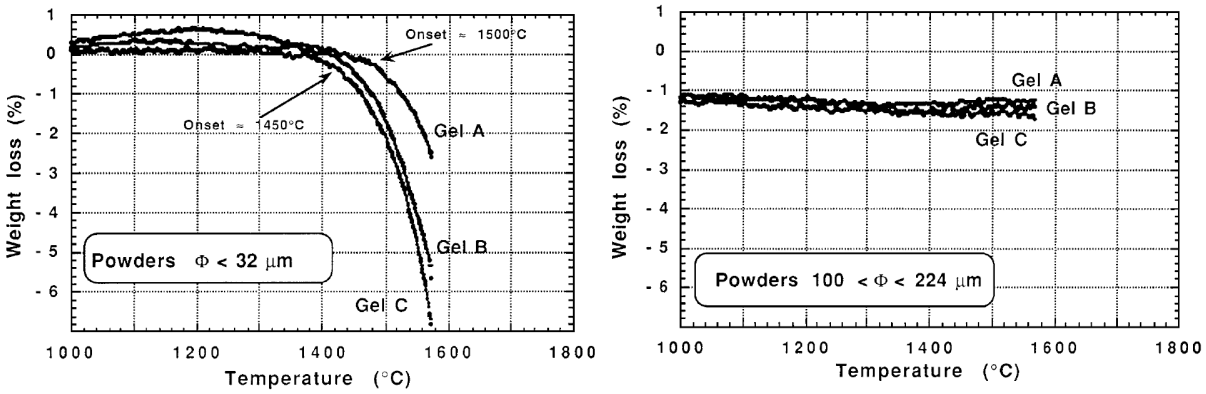
$$SiO_yC_x\ (^{+}C) \longrightarrow \text{a-}SiO_2 + SiC_\beta$$

D'après les travaux de G.D. Sorarù [Sorarù_1999] sur des poudres de Si-O-C, il est mis en évidence l'influence de la quantité de carbone libre contenu dans ces matériaux, ainsi que celle de la granulométrie initiale de la poudre sur la stabilité thermique de ces matériaux. Pour cela, il réalise des Analyses ThermoGravimétriques (ATG) sous N_2 entre 1000 et 1300°C, sur trois poudres de composition chimique différente (Tableau I.2.9) et pour deux granulométries différentes : i) un lot de poudres dont le diamètre est inférieur à 32 μm et ii) un lot de poudres dont le diamètre est compris entre 100 et 224 μm.

TABLEAU I.2.9 – Compositions chimiques de trois poudres (A, B, C) étudiées par G.D. Sorarù [Sorarù_1999]

Échantillon	Formule empirique	C/Si (rapport atomique)	C_{libre} (%at)
Poudre obtenue à partir du Gel A	$SiC_{0,25}O_{1,53}$	0,235	6
Poudre obtenue à partir du Gel B	$SiC_{0,34}O_{1,50}$	0,250	26
Poudre obtenue à partir du Gel C	$SiC_{0,70}O_{1,47}$	0,265	62

La Figure I.2.16 montre les courbes de perte de masse obtenues pour les deux granulométries de poudres aux différentes températures. Pour les poudres dont le diamètre est inférieur à 32 μm, l'enrichissement de la phase Si-O-C en C_{libre} tend à légèrement diminuer la stabilité thermique du matériau. Pour les poudres de diamètre supérieur, aucune perte de masse n'est observée dans les conditions expérimentales testées.



(a) Poudres avec un d_{50} <32μm

(b) Poudres avec un 100 < d_{50} < 224 μm

FIGURE I.2.16 – Courbes ATG obtenues sur des verres de Si-O-C sous forme de poudres montrant l'influence de la composition et de la granulométrie initiales [Sorarù_1999]

En conclusion, la stabilité thermique, sous N_2, d'un Si-O-C possédant un faible excès en carbone est assurée jusqu'à 1550°C (Gel A avec seulement 6% de C_{libre}). Par ailleurs plus la granulométrie de la poudre est fine moins le matériau est stable thermiquement. Ce résultat est attendu, car l'augmentation de la surface spécifique de la poudre par la diminution de la granulométrie augmente leur réactivité. Ainsi, pour des matériaux Si-O-C massifs et très peu fissurés, une stabilité encore plus élevée est attendue.

c) Propriétés électriques

La bibliographie des propriétés électriques des Si-O-C est moins détaillée que l'étude de leurs propriétés thermiques, cependant quelques travaux traitent de la conductivité électrique des Si-O-C [Cordelaire_2000, Kim_2015, Mazo_2017]. Parmi ces études, celles de J. Cordelaire et P. Greil ont mis en évidence l'augmentation de cette propriété pendant la pyrolyse (Figure I.2.17) [Cordelaire_2000]. Ils expliquent ce comportement par la création d'un réseau percolé de carbone turbostratique au cours de la pyrolyse. Les observations TEM effectuées sur des échantillons post pyrolyse semblent confirmer leur hypothèse (Figure I.2.18). En effet, les clichés montrent la formation (en noir) de ruban de carbone d'un diamètre de l'ordre de 80nm.

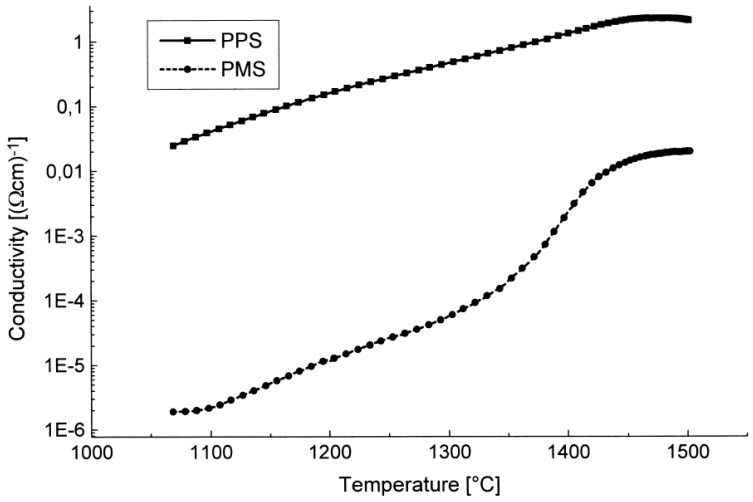


FIGURE I.2.17 – Mesure in-situ de la conductivité électrique de Si-O-C de 1000°C à 1500°C élaborés à partir de PPS (Poly(phenylmethylvinylhydrogensiloxane)) et de PMS (Poly(methylhydrogensiloxane))

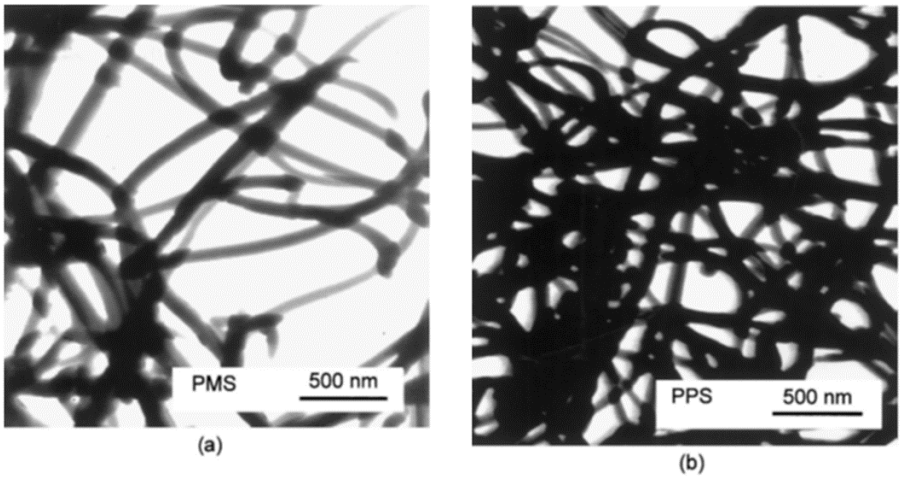


FIGURE I.2.18 – Micrographies TEM de la formation d'un réseau de carbone turbostratique après la pyrolyse à 1400°C d'un échantillon de a) PMS et b) PPS

Plus récemment, K.J. Kim [Kim_2015] et A. Mazo [Mazo_2017] font les mêmes constatations. Lors de son étude sur un polymère pré-céramique, K.J. Kim [Kim_2015] met en évidence l'augmentation de la conductivité électrique de Si-O-C avec la température de pyrolyse. Ce résultat, couplé à l'observation des clichés TEM et des spectres Raman, lui permettent de mettre en avant la formation de carbone libre au cours de la pyrolyse. Il arrive ainsi à la même conclusion que J. Cordelaire et P. Griel sur la contribution du carbone sur la conductivité électrique [Cordelaire_2000].

A. Mazo a également étudié la synthèse et les propriétés des Si-O-C. Cet auteur s'intéresse aux propriétés électriques de Si-O-C élaborés par SPS [Mazo_2017]. Cette étude se focalise sur des matériaux Si-O-C frittés entre 1300°C et 1700°C. Similairement à J. Cordelaire et P. Griel, puis à K.J. Kim, il observe un accroissement de la conductivité électrique du Si-O-C avec l'augmentation de la température de frittage SPS (Figure I.2.19). Ainsi, jusqu'à 1600°C, il attribue, comme ces prédécesseurs, cette augmentation à la présence de carbone libre dont l'organisation intrinsèque augmente avec la température. Puis, à partir de 1600°C, il attribue l'augmentation de la conductivité à la réorganisation du matériau sous forme de nano-cristallites de SiC_{β} (24nm) et à la croissance épitaxiale de graphène [Mazo_2017].

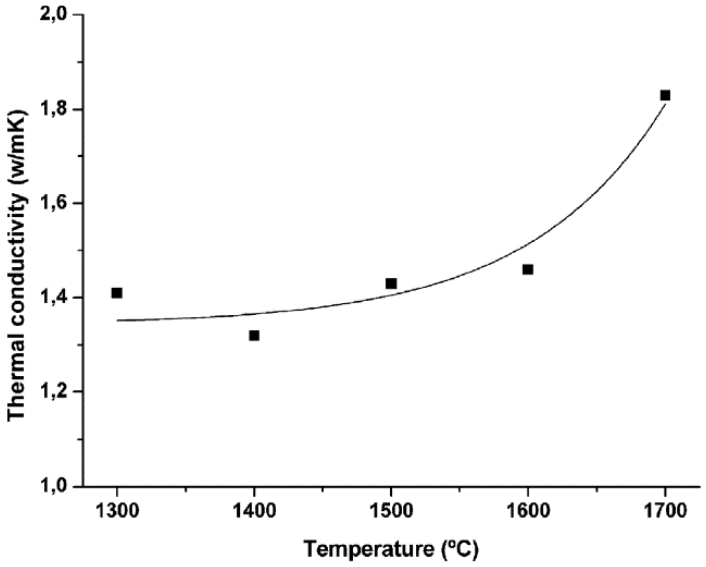


FIGURE I.2.19 – Evolution de la conductivité thermique avec l'augmentation de la température de SPS [Mazo_2017]

Les travaux de Brewer *et al.* montrent que la résistance à l'oxydation des matériaux Si-O-C dépend principalement de la quantité de carbone libre qu'ils contiennent [Brewer_1999]. Aussi, plus un matériau Si-O-C sera riche en carbone libre, moins sa résistance à l'oxydation sera élevée.

I.2.3 Conclusion

Deux céramiques seront élaborées au cours de cette thèse. Ce chapitre résume les structures et les propriétés que peuvent avoir chacune d'entre elles, ainsi que les méthodes de caractérisation qu'il est nécessaire de mettre en oeuvre pour les caractériser.

Les pyrocarbones sont des matériaux complexes qui possèdent des structures variées qu'il est indispensable de bien identifier afin d'appréhender précisément leurs propriétés. L'état de l'art présenté a mis en évidence que l'utilisation de la MOLP couplée à la RMS permet l'identification de toutes les microstructures du PyC. Il est noté que seul le PyC LR est actuellement souhaité dans l'élaboration de CMC à vocation aéronautique et spatiale.

Les Si-O-C, bien que moins étudiés dans le domaine des CMC, le sont largement dans le domaine de l'électronique. Ainsi, les travaux présents dans la littérature ont permis de mettre en évidence la variété de composition que peuvent avoir ces matériaux, avec toutefois une très forte similitude de structure. Ensuite, l'influence de certains paramètres (composition chimique, forme (poudre, massif)) sur la conductivité électrique, les propriétés mécaniques ou encore la stabilité thermique montre l'importance de contrôler la quantité de carbone libre ainsi que sa percolation. En effet, l'augmentation de la quantité de carbone libre accroît la conductivité électrique ainsi que le module de Young. Dans le domaine des CMC, où une grande stabilité thermique est recherchée, la présence de carbone libre sera préjudiciable, car elle réduira la résistance thermique du Si-O-C.

Le Tableau I.2.10 présente pour chacun des 2 matériaux certaines propriétés afin d'en faciliter la comparaison.

TABLEAU I.2.10 – Récapitulatif des propriétés principales inhérentes aux matériaux étudiés

Propriètés	Propriètes	Carbone	Si-O-C
Mécanique	Dureté (Hv) (GPa)	-	6 à 9
	Module de Young (GPa)	30 à 1000	70 à 110
Thermique	Stabilité (sous atm neutre) (T°C)	3000	1500
	Stabilité (sous atm oxydante) (T°C)	400	1300
	Dilatation thermique (10^{-6} K^{-1})	2	-
	Conductivité à 300K ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	150 à 400	1,4 à 1,8
Électrique	Conductivité à 300K ($\mu m.\omega.cm$)	900 à 1650	$1,10^{-6}$ à 1
Physique-chimique	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	2	-

Chapitre I.3

Élaboration de matériaux céramiques par caléfaction

Ce troisième chapitre a pour objectif de présenter un état de l'art sur les travaux en relation avec la caléfaction. Cette technique, développée au CEA dans les années 80, a fait l'objet de différentes thèses que ce chapitre a pour ambition de synthétiser. Dans une première partie, une description des résultats sur la fabrication de CMC C_f/C sera présentée. L'influence de différents paramètres expérimentaux et/ou matériaux sur la qualité du CMC final est décrite. La deuxième partie de ce chapitre présente les résultats sur l'élaboration de composites C_f/SiC et SiC_f/SiC à partir de trois précurseurs de SiC différents. Il est important de noter qu'aucune source dans la littérature ne traite de la caléfaction des Si-O-C.

I.3.1 Élaboration de C_f/C

L'élaboration de matrice carbone par le procédé de caléfaction a fait l'objet de plusieurs travaux de thèse [Narcy_1996, Rovillain_1999, Beaugrand_2000]. Lors de ces différents travaux, plusieurs paramètres ont pu être modifiés (nature du précurseur, nature du substrat, température, temps et pression) afin d'observer leur influence sur la microstructure du carbone, les cinétiques de densification ou encore l'homogénéité de la densification. Ces densifications ont toutes été réalisées sur le réacteur kalamazoo présenté ci-après.

I.3.1.1 Moyen expérimental : **le kalamazoo**

La majorité des études de caléfaction a été menée au CEA, sur des réacteurs de quelques dizaines de centimètres de haut et de 3 à 20 cm de diamètre (capacités de quelques centaines de millilitres à quelques litres) et possédant un chauffage inductif. Des travaux ont également été menés au CEA sur un pilote industriel, en collaboration avec le groupe Safran, pour la fabrication de freins [David_2007] .

Le kalamazoo de l'installation ICAR, anciennement situé au CEA le Ripault, a permis l'élaboration des premiers composites C_f/C et SiC_f/SiC à l'aide d'un chauffage inductif [David_1995]. Le chauffage inductif consiste à placer un élément couplant, appelé suscepteur, au cœur d'un champ électromagnétique. Les courants induits dans ce suscepteur permettent alors d'élever sa température. Ce principe ne peut s'appliquer qu'aux matériaux conducteurs, c'est-à-dire aux matériaux dont la résistivité électrique est comprise entre 10^{-8} Ω.m (cuivre) et 10^{-1} Ω.m (semi-conducteur) à 300 K. En fonction de ce paramètre physique, il faut distinguer deux modes de chauffage : le chauffage direct et le chauffage indirect. Dans le cas du chauffage direct, le substrat et le suscepteur sont confondus, contrairement au chauffage indirect. Dans ce second cas, le substrat est enroulé autour du suscepteur. Le suscepteur est donc souvent en

carbone et les échantillons à densifier sont placés autour de celui-ci.

La température est mesurée à l'aide de thermocouples implantés directement dans différentes zones de la préforme à densifier (Figure I.3.1), permettant ainsi de visualiser le gradient thermique. Il est à noter que les expériences réalisées sur cette installation nécessitent plusieurs jours entre la préparation, le montage des échantillons et leur densification.

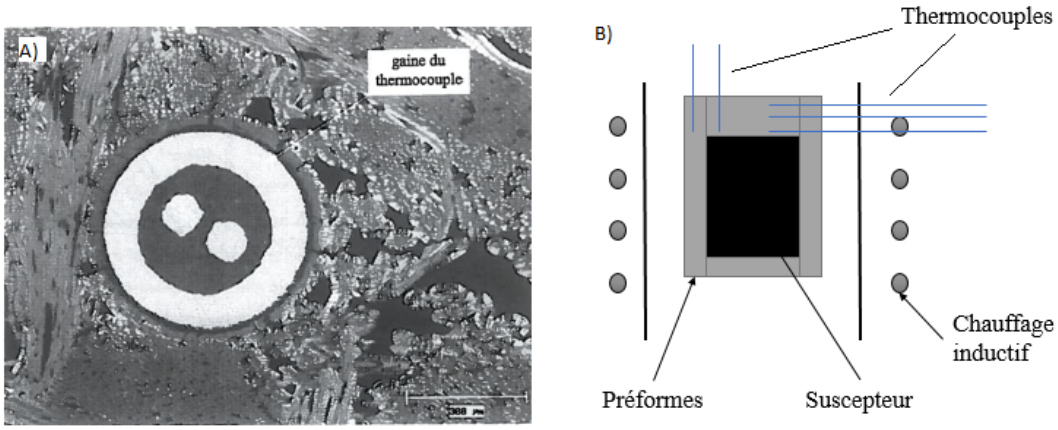


FIGURE I.3.1 – A) Cliché MEB d'un thermocouple dans une préforme densifiée par caléfaction et B) Schéma montrant la localisation des thermocouples dans une préforme lors d'une densification sur le kalamazoo [Beaugrand_2000]

I.3.1.2 Influence des paramètres expérimentaux et matériaux

a) Influence du substrat

Les études menées au CEA ont permis d'observer l'influence de l'architecture du renfort fibreux sur l'homogénéité du PyC obtenu. Des renforts 3D, des feutres 2D ou encore des structures aiguilletées 2.5D, en carbone, ont été utilisés [Narcy_1996, Rovillain_1999, Beaugrand_2000].

Les résultats obtenus mettent en avant l'importance du rapport surface accessible/volume réactionnel (A_s/V_r). C'est également le cas lors de l'élaboration de matrices PyC par CVI. Un rapport A_s/V_r élevé va conduire à une adsorption rapide des espèces résultantes du craquage du précurseur (hydrocarbures légers) sans qu'elles évoluent en phase gazeuse. Au contraire, si V_r est supérieur à A_s, tous les sites d'adsorption ne sont pas accessibles. Dans ce cas, la phase gazeuse évolue pour former des espèces plus lourdes. Des calculs ont mis en évidence que le rapport A_s/V_r est plus élevé dans les feutres que dans les structures aiguilletées [Beaugrand_2000]. Ainsi, dans les feutres, le pyrocarbone est essentiellement de microstructure LR, car les premières espèces issues du craquage s'adsorbent rapidement sur la surface disponible sans évoluer en phase gazeuse. A l'inverse, dans les structures aiguilletées, le rapport A_s/V_r est plus faible, il favorise alors les réactions en phase gazeuse et des espèces lourdes sont formées : le pyrocarbone observé est de type LL [Hüttinger_1999, Beaugrand_2000].

De manière générale, en plus d'une différence de microstructure du PyC, la vitesse de dépôt ne sera pas la même que le renfort soit un feutre ou une préforme. Dans le second cas (préforme 2,5D), la densification est plus lente car le tissage, plus serré, diminue l'accessibilité des gaz et leur diffusion dans le volume poreux, conduisant alors à un ralentissement du front de densification [Beaugrand_2000].

b) Influence du précurseur

Historiquement, le premier précurseur utilisé pour l'élaboration de composites C_f/C par caléfaction est le cyclohexane (C_6H_{12}) [Narcy_1996, Rovillain_1999]. Le choix de ce précurseur était justifié par sa faible température d'ébullition (80°C), son coût (≈40 €/L) et sa relative non toxicité. La gamme des précurseurs a ensuite été élargie aux hydrocarbures aromatiques, avec le toluène (C_7H_8) et le benzène (C_6H_6) [Beaugrand_2000]. En première approche, le cyclohexane et le toluène se décomposent comme indiqué ci-après :

- $C_6H_{12} \longrightarrow nC + mH_2 + pC_2H_4 + qCH_4 + r(C_2H_2, C_2H_6, C_3, C_4, ...)$
  Avec : 1<n<3 ; 1,5<m<3 ; 1<p<2 ; 0,6<q<0,8 ; r<1 et (n, m, p, q, r) = f(T, P)

- $C_7H_8 \longrightarrow nC + mH_2 + pCH_4 + r(C_2, C_3, C_4, ...)$
  Avec : 5<n <6 ; m ≈2 ; p≈1 ; r≈1

b.i) Cyclohexane :

La densification de feutres à pression atmosphérique entre 900 et 1000°C par caléfaction à partir de cyclohexane a conduit à l'obtention de PyC qualifié de LR. La densification est homogène et le dépôt uniformément réparti dans l'épaisseur du substrat et autour des fibres. La taille des pores résiduels moyens n'excède pas 10 μm de diamètre. Cependant, certains pores peuvent atteindre la centaine de microns et leur présence est expliquée par l'architecture des feutres. Lorsque les fibres sont rapprochées, cette porosité est quasi-nulle, cependant, il y a fissuration à l'interface fibre/matrice. Bien que la fibre et la matrice soient toutes deux constituées de carbone, cette fissuration est attribuée par les auteurs à une différence de coefficient de dilatation thermique entre la fibre et la matrice. Toutefois, il faut également tenir compte des phénomènes de contraintes résiduelles inhérentes à ce procédé de dépôt, ou encore l'effet du précurseur de base. L'augmentation de la pression ou l'influence de la rampe en température ont été testées sans pour autant révéler une influence sur la structure du dépôt [Beaugrand_2000].

La densification d'une structure aiguilletée 2,5D est plus complexe. Le dépôt obtenu à 900°C et à pression atmosphérique n'est pas homogène ; 3 zones sont parfaitement distinctes (Tableau I.3.1). Dans la zone 1 (proche du suscepteur), le dépôt correspond à du PyC LL. Dans la zone 2 (à 2 ou 3 mm du suscepteur), le dépôt est qualifié de mosaïque (M) mêlé à du PyC LL qui se dépose autour des mèches. En s'éloignant du suscepteur, l'épaisseur de PyC diminue pour ne laisser place qu'à une texture mosaïque en zone 3 [Beaugrand_2000]. La texture mosaïque (notée M) est définie par S.Beaugrand comme une microstructure correspondant à des domaines isochromatiques en MOLP. Elle serait liée à la formation dans le précurseur, d'espèces polyaromatiques qui sont partiellement craquées. Cette isochromaticité laisse penser que ce PyC mosaïque peut être décrit comme étant du PyC LS.

b.ii) Toluène :

Le toluène est largement utilisé comme précurseur, car il offre un bon rendement carbone expliqué par la quantité de gaz rejeté bien inférieure à celle produite avec l'utilisation du cyclohexane. La densification par le toluène de feutres de carbone ne montre pas de différence en termes de nature et de localisation des microstructures de PyC observées par rapport à celles obtenues avec le cyclohexane [Rovillain_1999].

Les structures de PyC obtenues lors de la densification d'une préforme 2,5D sont quant à elles diffé-

rentes. De la même manière qu'avec le cyclohexane, la partie densifiée peut être divisée en 3 trois zones. La zone 1, proche du suscepteur, montre une densification homogène sur plusieurs millimètres avec du PyC LL. La zone 2, situé à 2 ou 3 mm du suscepteur, est constituée de PyC LR sur le bord des torons, puis de type mosaïque. La zone 3, située encore plus loin du suscepteur, n'est constituée que de PyC mosaïque identique à la zone 2 [Beaugrand_2000].

Le mécanisme de densification des préformes à partir du toluène est jugé proche de celui observé avec le cyclohexane, car 3 zones distinctes sont observées dans les deux cas. Toutefois, la zone 1 qui possède une structure homogène est plus épaisse dans le cas du toluène, ce qui explique les conclusions apportées par les auteurs sur la meilleure densification en utilisant ce précurseur.

c) Influence de la pression et de la température

Lors de sa thèse, S. Beaugrand a fait varier la pression au sein du réacteur, toujours avec l'objectif d'obtenir de PyC LR. Ses résultats montrent qu'une augmentation de la pression permet d'étendre l'épaisseur de la couche de PyC LR et ce, même à basse température pour les échantillons ex-cyclohexane.

La synthèse de ces travaux est faite dans le Tableau I.3.1. Ainsi, une augmentation de la température et/ou de la pression de densification vont conduire à l'obtention d'une zone plus importante et plus homogène de PyC LR. Le PyC I, pour isotrope, peut être assimilé au PyC A de ces travaux de thèse et de la littérature.

TABLEAU I.3.1 – Microstructures observées sur des structures 2,5D densifiées à partir de cyclohexane [Beaugrand_2000]

	980°C	1150°C	1200°C
Pression : 0,1 MPa	Zone 1 : LL (+I+LR) Zone 2 : LL+M Zone 3 : M	Zone 1 : I (+LR) Zone 2 : I+M Zone 3 : M	Zone 1 : LR Zone 2 : LR +M Zone 3 : M
Pression : 0,5 MPa	Zone 1 : LR Zone 2 : LR+M Zone 3 : M	Zone 1 : LR Zone 2 : LR +M Zone 3 : M	Zone 1 : LR Zone 2 : LR +M Zone 3 : M

Ces recherches ainsi que d'anciens travaux ont permis d'établir les domaines d'existence des microstructures du PyC en fonction de la pression et de la température, pour le cyclohexane, (Figure I.3.2)[Narcy_1996, Rovaillain_1999, Beaugrand_2000].

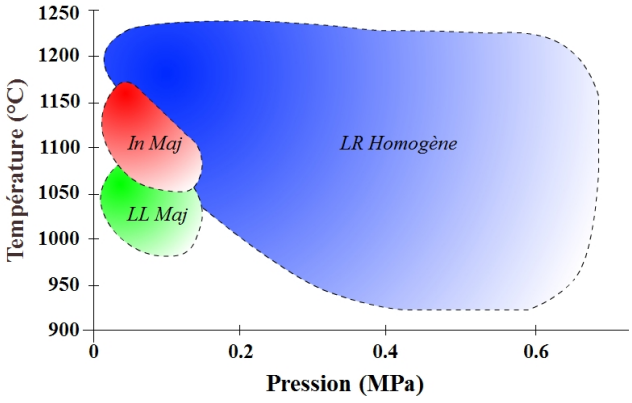


FIGURE I.3.2 – Domaines d'existence des microstructures de PyC en fonction de la pression et de la température pour une densification à partir de cyclohexane [Beaugrand_2000]. Le PyC mosaïque est ici appelé PyC laminaire intermédiaire.

Une étude similaire a été menée pour le toluène (Figure I.3.3). Les domaines d'existence des différentes microstructures du PyC sont cependant plus complexes. En effet, du PyC LR est indiqué à la fois à basse pression et à haute ainsi qu'à basse température. De manière plus générale, l'augmentation de la pression ou de la température est favorable au dépôt de PyC LR.

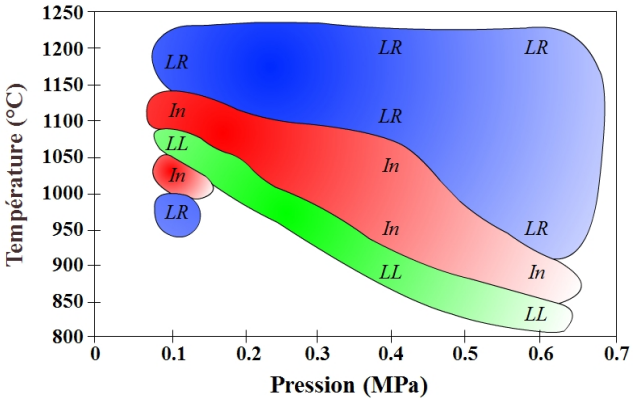


FIGURE I.3.3 – Domaines d'existence des microstructures de PyC en fonction de la pression et de la température pour une densification à partir de toluène [Beaugrand_2000]

I.3.1.3 Conclusion sur l'élaboration du PyC par caléfaction

Pendant la densification rapide par caléfaction, un film gazeux apparaît dans le substrat poreux, où ont lieu les réactions hétérogènes conduisant à la formation du dépôt. Les travaux réalisés précédemment ont montré l'influence du substrat employé sur la microstruture obtenue.

Les précurseurs de carbone étudiés dans la littérature conduisent à l'obtention de PyC LL et LR (selon les conditions d'élaboration), avec des vitesses de dépôt différentes. Ces travaux ont également mis en évidence l'intérêt du toluène vis-à-vis du cyclohexane, puisqu'il permet une meilleure homogénéité des dépôts tout en améliorant les rendements.

Par ailleurs, la maturation du précurseur, c'est-à-dire l'évolution des hydrocarbures légers vers les hydrocarbures lourds, a une influence sur la texture obtenue. Ainsi, le PyC LR est formé à partir d'hydrocarbures légers créés en début de décomposition du précurseur ou dans le cas d'un ratio A_s/V_r élevé. Le PyC LL semble être quant à lui, formé à partir d'hydrocarbures plus lourds résultant de la maturation du précurseur dans la phase gazeuse, ce phénomène étant d'autant plus marqué que le ratio A_s/V_r est faible.

I.3.2 Élaboration de C_f/SiC et SiC_f/SiC

L'élaboration de matrices SiC par le procédé de caléfaction est une thématique récente de recherche et peu disponible dans la littérature [David_2012, Serre_2013]. La quasi-totalité de ces travaux a été réalisée à partir de méthyltrichlorosilane (MTS), précurseur chloré couramment employé en CVD/CVI [Loumagne_1995(1), Papasouliotis_1998, Laduye_2016]. Toutefois, des travaux sur l'utilisation de précurseurs non chlorés ont été initiés par A. Serre. Deux précurseurs ont pu être étudiés : le CVD4000 et l'hexaméthyldisilazane. Ce paragraphe décrit principalement les résultats obtenus par A. Serre lors de sa thèse réalisés sur le mini-kalamazoo [Serre_2013].

I.3.2.1 Moyen expérimental développé : **le mini Kalamazoo**

Le mini-kalamazoo (Figure I.3.4), a été développé pour la thèse de A. Serre (2010-2013) au CEA Le Ripault. L'intérêt de ce réacteur est de pouvoir tester rapidement et sur de petits volumes ($\approx$ 250 mL), différents précurseurs jusque-là non étudiés en caléfaction. Il autorise par ailleurs, une meilleure instrumentalisation du procédé, garantissant une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors du dépôt de carbures.

L'utilisation d'un système de chauffage inductif, comme pour le kalamazoo, s'est avéré incompatible avec la taille du réacteur, un chauffage résistif a donc été mis en place. La diminution de la taille du réacteur et la modification du type de chauffage impose l'utilisation d'échantillons plus petits et bons conducteurs électriques. Les échantillons privilégiés ont donc été des cylindres en graphite. L'intensité imposée aux extrémités du cylindre de graphite permet de chauffer les échantillons par effet Joule.

L'effet Joule est la manifestation thermique de la résistance électrique, qui se produit lors du passage d'un courant électrique dans un matériau conducteur. Il se manifeste par une augmentation de l'énergie thermique du matériau et donc de sa température. L'élévation de la température provoque un échange d'énergie avec l'extérieur sous forme de transfert thermique : théoriquement 100% de l'énergie électrique se convertit en chaleur. Lorsque cette température devient très importante, l'énergie est également cédée par rayonnement visible. C'est grâce à ce rayonnement que la température peut être suivie par pyrométrie. Un système de visée pyrométrique a donc été installé et permet de limiter les erreurs de mesure en minimisant la quantité de précurseur liquide se trouvant sur le chemin optique entre l'échantillon et le pyromètre (Figure I.3.4).

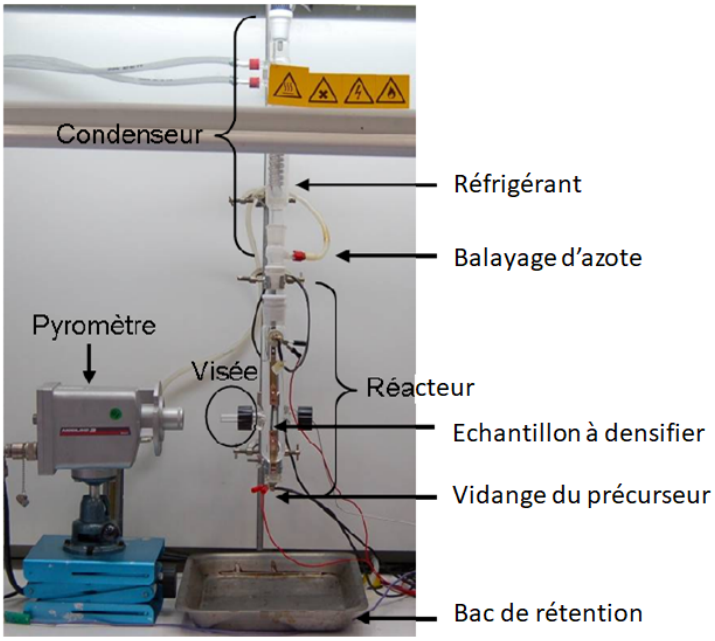


FIGURE I.3.4 – Photo du mini-kalamazoo [Serre_2013]

Lorsque la température de consigne est atteinte, elle est maintenue en modifiant l'intensité imposée. Seule la durée de l'expérience et la température peuvent être contrôlées. Le flux gazeux, constituant le milieu réactif et provenant de la décomposition de précurseur n'est quant à lui, ni maitrisé pendant le dépôt, ni entrainé par un gaz vecteur comme en CVI ou CVD.

L'utilisation du mini-kalamazoo pour tester de nouveaux précurseurs a été validée par l'élaboration de composites C_f/C, avec les deux moyens de caléfaction. L'obtention de résultats identiques avec les deux moyens a donc permis de valider ce nouveau montage [Serre_2013]. Il a été possible de définir le potentiel de ce réacteur, ainsi que d'en fixer les limites.

Ce réacteur a été délocalisé et optimisé au LCTS en juin 2015 pour les besoins de cette thèse.

I.3.2.2 Élaboration de SiC à partir de méthyltrichlorosilane

Le méthyltrichlorosilane (MTS) est un précurseur chloré largement employé en CVI pour l'élaboration de SiC [Starr_1988, Noda_1992, Hopfe_1995, Naslain_2001, Streitwieser_2006, Laduye_2016]. Il a été décidé de vérifier son potentiel en caléfaction. Les calculs thermodynamiques effectuées en amont, à l'aide des logiciels Coach et Gemini, ainsi qu'une simulation numérique de sa décomposition ont permis de déduire que le domaine de température le plus favorable au dépôt de SiC était autour de 800°C. A plus haute température le dépôt s'enrichit en carbone.

Les résultats expérimentaux de l'étude montrent que quels que soient le temps, la température de densification (800°C à 1200°C) ou la nature du substrat, l'utilisation de MTS conduit à la formation d'un dépôt systématique de SiC et de carbone. Cependant, la modification de ces paramètres influe sur la composition chimique et/ou la vitesse des dépôts.

a) Influence de la géométrie du substrat

Pour ces travaux de thèse, A. Serre a utilisé deux types de substrat : i) des tresses de fibres de carbone T300 et ii) des barreaux de graphite PT2020.

Les observations au Microscope Optique (MO) ainsi qu'au MEB d'une tresse densifiée par caléfaction montrent une surépaisseur de dépôt dans les zones concaves par rapport aux zones convexes. Elle traduit une vitesse de dépôt plus importante dans celles-ci, qui tend à uniformiser la surface de la tresse. De plus, un contraste chimique est visible au MEB. L'analyse EDS (Electron Dispersive Spectrometry), lui permet de conclure que du SiC s'est déposé dans les régions concaves (Figure I.3.5, encadré rouge), et que l'excès de carbone est uniquement présent dans les régions convexes (Figure I.3.5, encadré orange).

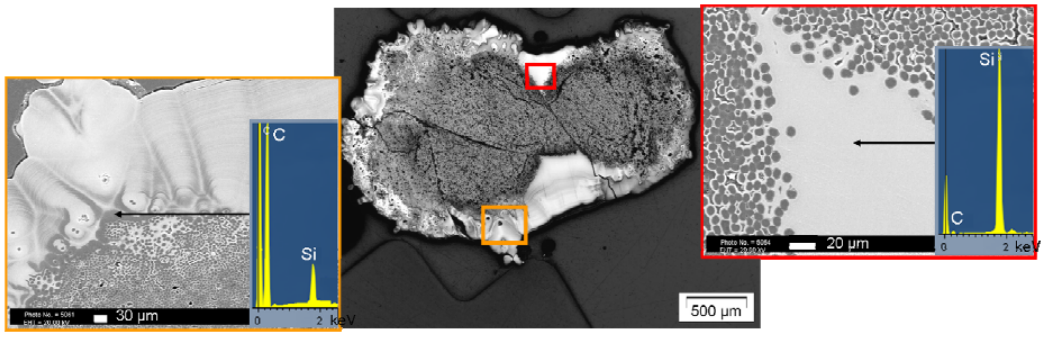


FIGURE I.3.5 – Cliché MO d'un dépôt élaboré à 1000°C pendant 60 min, clichés MEB des parties concaves (encadré rouge) et convexes (encadré orange) et pointés EDS associés [Serre_2013]

Deux hypothèses sont apportées par A. Serre afin d'expliquer ces observations [Serre_2013] :

- Afin de minimiser l'énergie de surface, le dépôt se formerait tout d'abord dans les cavités et ensuite autour des zones convexes pour évoluer vers une sphère. De plus, les parois du substrat se faisant face, par effet de rayonnement, la température y est localement plus importante. La cinétique de dépôt augmentant avec la température, ces zones présentent des épaisseurs de dépôt plus importantes. Ces hypothèses justifieraient les différences de vitesse de dépôt ;

- Le temps de séjour de la phase gazeuse produite au début de la caléfaction serait plus grand dans les anfractuosités par effet de confinement. Le temps de séjour des gaz a un effet direct sur la réactivité du système et la cinétique du dépôt [Lu_2012]. Dans ce cas, le confinement des gaz issus des premiers instants de la caléfaction, associé à une température locale plus importante serait favorable à la formation de SiC sans présence de carbone.

Des essais sur barreaux PT2020 à 800°C et 1200°C, ne présentant que des zones convexes, ont été réalisés afin de valider ces hypothèses. Aucune zone contenant uniquement du SiC n'a été observée (Figure I.3.6), seules des couches alternées de C et de SiC + C sont observées. Grâce à ces expériences l'auteur a pu valider les hypothèses précédentes.

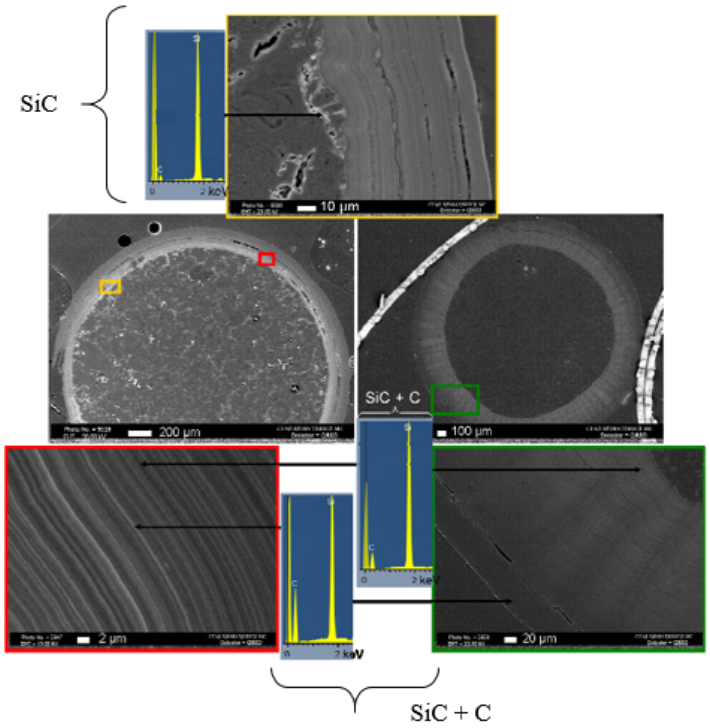


FIGURE I.3.6 – Clichés MEB (vues d'ensemble et des agrandissements) de dépôts élaborés par caléfaction à partir de MTS sur des barreaux de graphite, à 800°C (à gauche) et à 1200°C (à droite) pendant 90 min et pointés EDS associés [Serre_2013]

Ainsi, quel que soit le substrat, A. Serre constate un excès de carbone au sein du dépôt et met en évidence deux régimes de croissance : i) un dépôt de SiC dans les anfractuosités concaves avec une vitesse de 1 mm/h et ii) un co-dépôt SiC + C avec une vitesse de dépôt de 250 μm/h dans les zones convexes.

b) Influence du temps de densification

Pour chacune des températures d'élaboration testées, trois temps de densification ont été appliqués (30, 90 et 150 min). Ces essais permettent d'observer que : i) l'épaisseur du dépôt augmente avec la

durée d'élaboration ; ii) la quantité de carbone par rapport à celle du SiC, augmente également avec ce paramètre et iii) le dépôt de SiC se forme aux premiers instants du phénomène de caléfaction, puis un dépôt hétérogène constitué de phases SiC + C se forme. La Figure I.3.7 illustre un exemple de clichés MO obtenus pour les 3 durées d'expérience à la température de 850°C.

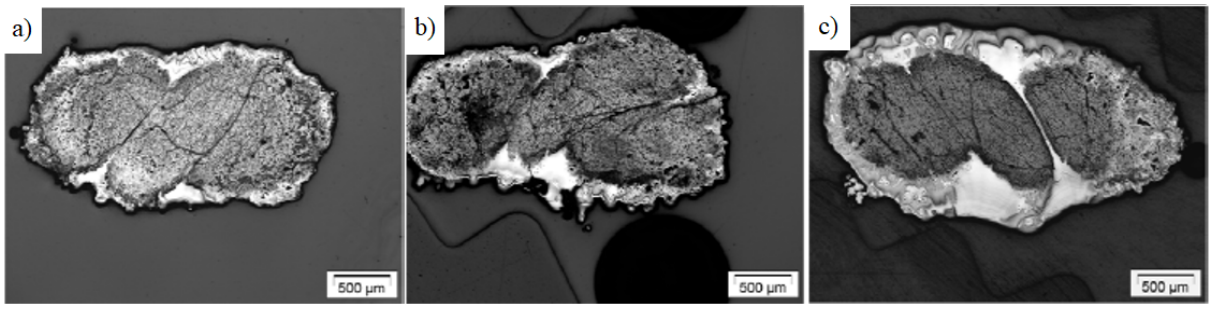


FIGURE I.3.7 – Clichés MO des dépôts élaborés par caléfaction à partir de MTS à 850°C pour une durée de 30 min (a), à 850°C pour une durée de 90 min (b), et à 850°C pour une durée de 150 min (c) [Serre_2013]

Le vieillissement du précurseur au cours de l'expérience modifie les cinétiques de dépôt de SiC au cours du temps. L'épuisement en précurseur à l'origine du dépôt de SiC et la production de sous-produits carbonés au cours des expériences, conduit à favoriser le co-dépôt de SiC + C. Ceci est confirmé par la présence d'espèces aromatiques et aliphatiques dans les résidus liquides analysés par RMN ^{1}H et ^{29}Si.

La Figure I.3.8 illustre la vitesse de croissance du dépôt en fonction de la durée d'élaboration pour les différentes plages de températures [1] testées. Cette représentation graphique met en évidence que bien que l'épaisseur du dépôt croît avec la durée d'expérimentation, la cinétique de croissance du dépôt diminue quant à elle avec ce facteur.

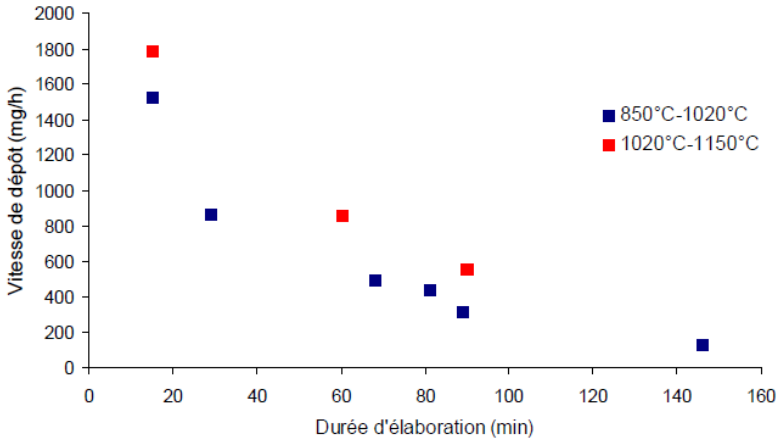


FIGURE I.3.8 – Vitesses de croissance des dépôts (en mg/h) élaborés sur les fibres de carbone en fonction de la durée d'élaboration pour les différentes gammes de températures explorées (850°C-1020°C et 1020°C-1150°C) [Serre_2013]

En conclusion, quelles que soient les gammes de températures étudiées, l'augmentation de la durée du palier isotherme n'apparaît pas favorable.

1. les températures ayant été récalculées en fonction de la puissance apportée au système, elles ne sont pas identiques pour toutes les durées, d'où l'emploi du terme gamme de température

c) Influence de la température de densification

La Figure I.3.9 montre que pour une même durée d'élaboration, les dépôts réalisés à plus hautes températures sont plus épais. Par ailleurs, les micrographies montrent également que cette augmentation d'épaisseur va de paire avec l'augmentation du taux de carbone libre.

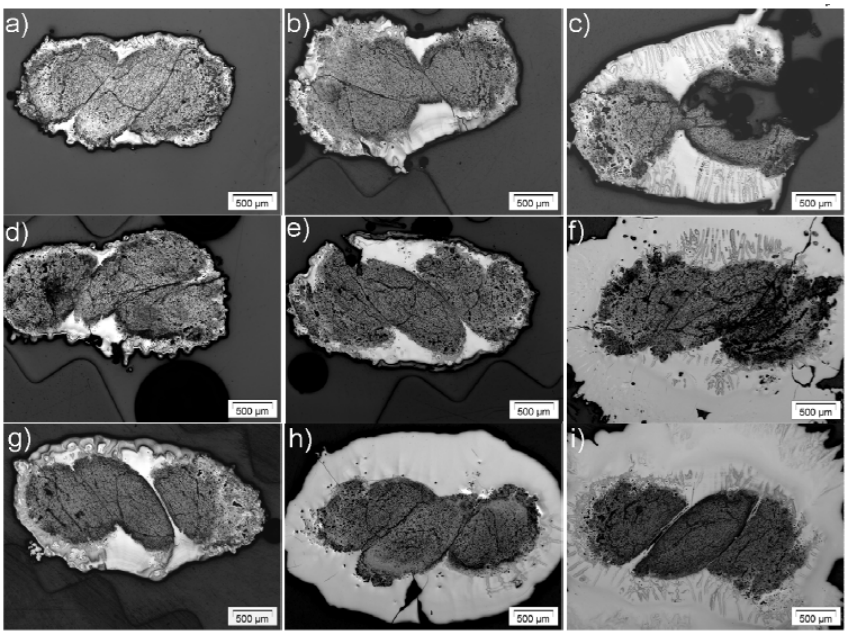


FIGURE I.3.9 – Clichés MO des dépôts élaborés par caléfaction à partir de MTS a) à 850°C pendant 30 min, b) à 1000°C pendant 30 min, c) à 1150°C pendant 30 min, d) à 850°C pendant 90 min, e) à 1000°C pendant 90 min et f) à 1150°C pendant 90 min, g) à 850°C pendant 150 min, h) à 1000°C pendant 150 min et i) à 1150°C pendant 150 min [Serre_2013]

Un suivi massique a également été effectué. Il permet de constater une augmentation de la vitesse de dépôt (en mg/h) avec la température (Figure I.3.10). Ainsi, plus la température de dépôt est élevée, plus la prise de masse des échantillons est importante.

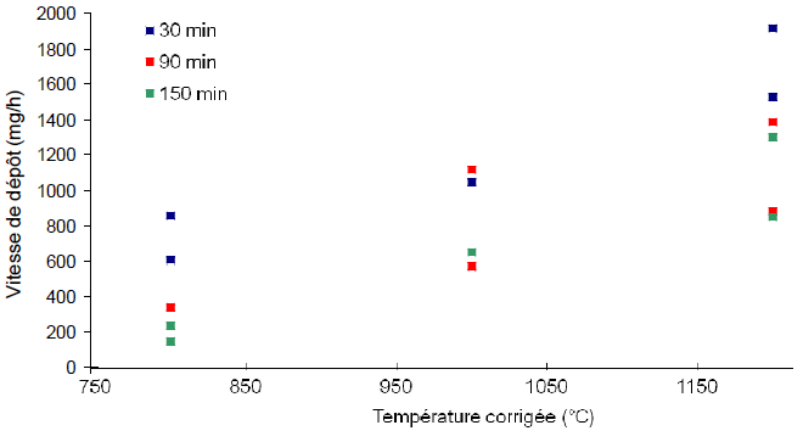


FIGURE I.3.10 – Vitesses de croissance (en mg/h) des dépôts élaborés sur les fibres de carbone en fonction de la température d'élaboration pour les différentes durées d'élaboration (30, 90 et 150 min) [Serre_2013]

e) Conclusion

Les résultats de la thèse de A. Serre montrent que l'utilisation de MTS en caléfaction conduit majoritairement à l'obtention d'un co-dépôt SiC + C. Cependant, dans des conditions très particulières, des zones uniquement constituées de SiC ont pu être observées. Ces résultats sont plus tranchés que ceux que l'on peut obtenir en CVD/CVI où l'utilisation de MTS peut conduire à l'obtention de SiC, SiC + C ou de SiC + Si [Laduye_2016].

En caléfaction ce co-dépôt peut s'expliquer par la maturation du précurseur liquide, par augmentation du temps ou de la température de densification. La maturation du précurseur entraine la production d'espèces aromatiques et aliphatiques carbonnées expliquant l'enrichissement des dépôts en carbone.

Outre la modification de la composition du dépôt, le temps et la température d'élaboration vont influer sur la cinétique de densification. Comme attendu, la vitesse de dépôt augmente avec l'accroissement de la température du substrat. En revanche, cette cinétique diminue avec l'augmentation de la durée de l'expérience, ceci s'explique aisément par un appauvrissement du précurseur à l'origine du dépôt de SiC (1 mm/h), en faveur de la formation de sous-produits de réaction carbonnés (250 μm/h)[Serre_2013]. L'analyse de la phase gazeuse et de la phase liquide ont permis de mettre en évidence le vieillissement du précurseur, contenant de plus en plus d'espèces aromatiques carbonées. Ainsi, ni l'augmentation de la température, ni celle du temps de dépôt ne sont favorables à la formation seule de la phase SiC.

Par ailleurs, l'analyse plus poussée de la phase gazeuse semble montrer le rôle préjudiciable de la formation de HCl lors de la réaction. La production de HCl, augmentant avec la température de dépôt, donne des dépôts plus riches en carbone. D'après les travaux de Papasouliotis *et al.* [Papasouliotis_1998], il semble que le HCl se dissocie et que des liaisons Si-Cl se forment à la surface du dépôt. D'après Loumagne [Loumagne_1995(2)] et Papasouliotis [Papasouliotis_1998], ces liaisons Si-Cl causent le blocage des sites actifs et empêchent le dépôt de silicium. La présence de chlore a été observée dans les dépôts réalisés par A. Serre n'infirmant pas cette hypothèse. Ainsi, la présence de HCl serait un frein au dépôt de Si et donc de SiC sans pour autant affecter celui de carbone, expliquant ainsi les résultats observés par cet auteur sur l'enrichissement des dépôts en carbone avec l'augmentation de la durée et/ou de la température de dépôt.

Le co-dépôt ne pouvant être évité, d'autres solutions ont été envisagées et plus particulièrement l'utilisation de précurseurs non chlorés.

I.3.2.3 Élaboration de SiC à partir de précurseurs non chlorés

Les différents essais réalisés à partir de MTS montrent la complexité d'obtenir un dépôt homogène de SiC sans carbone et le potentiel rôle préjudiciable du HCl sur la réaction de dépôt. C'est pourquoi A. Serre s'est intéressée à l'utilisation de deux précurseurs non chlorés : le CVD4000 et l'héxaméthyldisilane (HMDS).

a) Dépôts réalisés à partir de CVD4000

Le premier précurseur d'intérêt est le CVD4000 [2] de formule chimique : $[CH_2-SiH_2]_n$, utilisé en CVI pour l'élaboration de la phase SiC sans co-dépôt de carbone [Awad_2008]. L'étude thermodynamique de ce précurseur est simple : la phase dense est seulement constituée de SiC et la phase gazeuse de H_2.

2. Fabriquant : StarFire

a.i) Caractérisations des dépôts

Les observations au MEB/EDS des tresses densifiées par du CVD4000 confirment que les dépôts obtenus ne sont constitués que de SiC (Figure I.3.11). La DRX ne révèle pas la présence de silicium libre, quelle que soit la température ou la durée de dépôt.

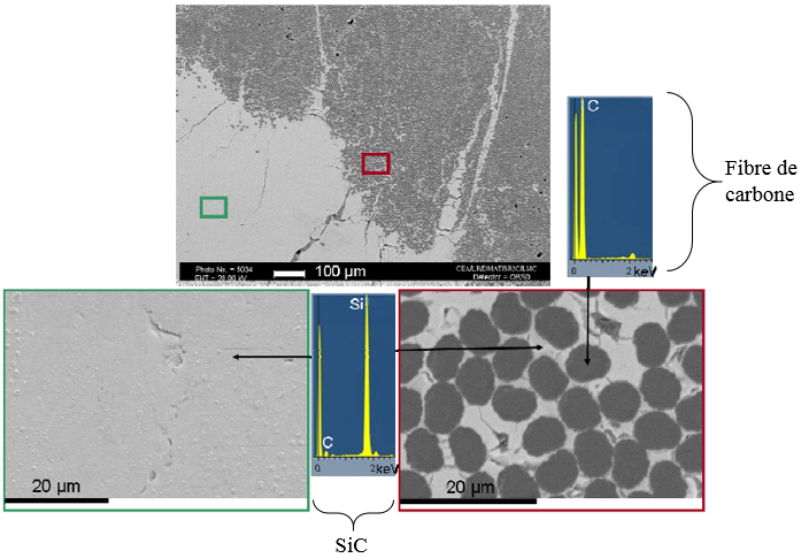


FIGURE I.3.11 – Clichés MEB et pointés EDS de fibres de carbone densifiées par caléfaction à 700°C pendant 90 min à partir de CVD 4000 [Serre_2013]

a.ii) Étude cinétique

Tout comme pour le MTS, le temps et la température de densification ont une influence sur les cinétiques de dépôt.

Pour chacune des températures d'élaboration testées, trois durées de densification ont été réalisées (30, 90 et 150 min). Ces expériences confirment que plus la durée d'élaboration est longue, plus l'épaisseur du dépôt est importante. Les vitesses de dépôt ont pu être estimées et comparées à celles obtenues avec le MTS (Figure I.3.12).

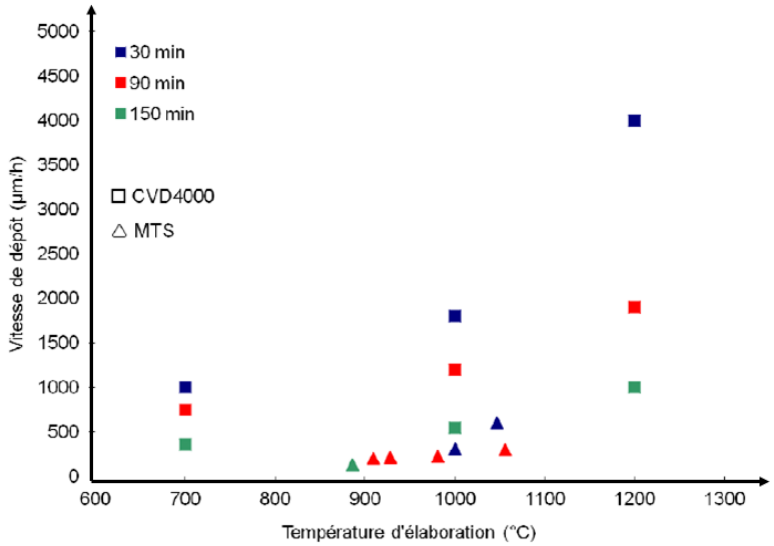


FIGURE I.3.12 – Vitesses de croissance des dépôts (en μm/h) élaborés par caléfaction sur des fibres de carbone à partir de CVD 4000 et de MTS en fonction de la température [Serre_2013]

La cinétique du dépôt est plus rapide dans le cas du CVD 4000 que dans celui du MTS pour les conditions testées.

Le graphique de la Figure I.3.12 montre également que plus la durée d'élaboration est longue, plus la vitesse de croissance du dépôt diminue sans pour autant devenir nulle dans les conditions testées. Le ralentissement de cette vitesse peut être la conséquence de l'évolution chimique du précurseur qui alimente la réaction en continue. A ce titre, il est mentionné dans ces travaux, qu'un changement de couleur du précurseur est observé et traduirait cette maturation du précurseur.

a.iii) Analyse de la phase gazeuse

Les phases gazeuses produites après différents temps de caléfaction à 700°C et 1200°C sont prélevées en sortie de condenseur pour être analysées par FTIR (Fourrier Transformed Infra-Red). Les spectres obtenus sont les mêmes quel que soit le temps ou la température, impliquant l'absence d'effet de ces paramètres sur la composition de la phase gazeuse [Serre_2013].

Ces analyses indiquent également la présence de CH_4, de SiH_4 et d'un composé siloxane. La présence de CH_4 et SiH_4 prouve que le rendement de la réaction conduisant à la formation de SiC à partir de CVD 4000 n'est pas égale à 100% comme prévu par la thermodynamique. Dans la mesure où les expériences sont réalisées en boite à gant, la présence d'un dérivé siloxane, témoignant d'une réaction entre le précurseur et l'oxygène, n'est pas expliquée. Elle laisse supposer une contamination du précurseur par l'oxygène durant sa synthèse ou pendant les phases de manipulation.

En conclusion, l'utilisation du CVD4000 comme précurseur de SiC en caléfaction est très prometteuse de par la qualité des dépôts obtenus, les cinétiques et l'homogénéité des dépôts améliorées comparativement aux résultats obtenus avec MTS.

b) Dépôts réalisés à partir d'hexaméthyldisilane

Le second précurseur non chloré étudié est l'hexaméthyldisilane (HMDS) (Figure I.3.13), utilisé en CVD pour l'obtention de dépôts de SiC [Chung_2008].

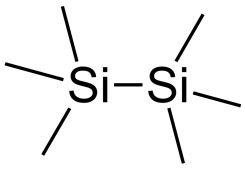


FIGURE I.3.13 – Schématisation de la molécule d'héxaméthyldisilane

Les résultats de la prévision thermodynamique sont plus complexes que pour le CVD4000 :

- Deux gaz seraient majoritairement formés lors de la décomposition de HMDS : le H_2 et le CH_4, mais des espèces gazeuses, en très faibles quantités, sont également annoncées : C_2H_2, CH_4 et C_2H_4. L'élément silicium n'apparait dans aucune phase gazeuse ;

- Quelle que soit la température, un co-dépôt SiC + C est annoncé. Ces co-dépôts ont déjà été observés par Anma *et al.* en CVD [Anma_2001].

b.i) Caractérisation chimique des dépôts

L'observation MEB/EDS de dépôts réalisés à 800°C sur barreau de graphite montre un dépôt homogène sur l'ensemble du barreau de graphite (Figure I.3.14). Par ailleurs, l'analyse EDS semble indiquer la formation d'un dépôt de SiC tandis que la DRX confirme la présence de SiC_β et l'absence de silicium libre. Les prévisions thermodynamiques indiquant la formation d'un dépôt SiC + C, l'auteur n'exclue pas la présence de carbone libre à l'échelle nanométrique et propose, en perspective, de réaliser des caractérisations TEM pour infirmer/confirmer ces prédictions thermodynamiques [Serre_2013].

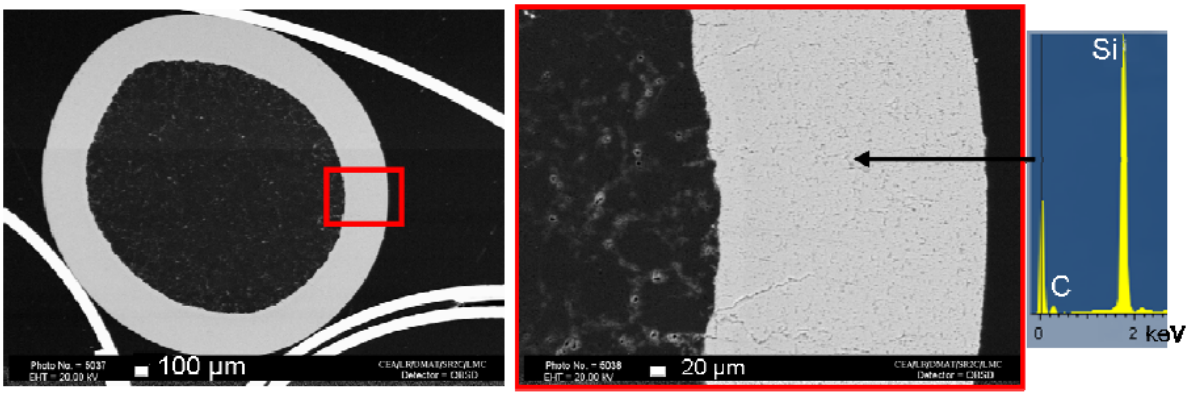


FIGURE I.3.14 – Clichés MEB et analyse EDS d'un dépôt élaboré par caléfaction à partir de HMDS à 800°C pendant une durée de 90 min [Serre_2013]

Ces travaux ne mentionnent toutefois pas l'effet de la durée d'expérimentation sur l'évolution de la cinétique de dépôt. Cependant, au regard des résultats semblables à ceux obtenus avec le CVD4000, il semble pertinent de supposer que cet effet est analogue à celui observé avec le CVD4000.

b.ii) Étude cinétique

Deux températures d'élaboration ont été testées, 800°C et 1000°C. Pour les mêmes durées de caléfaction, plus la température d'élaboration est grande, plus le dépôt est épais. Ainsi, le dépôt formé à 1000°C est globalement 2,5 fois plus épais que celui élaboré à 800°C (Figure I.3.15). La vitesse de croissance du dépôt augmente avec la température, de la même manière que pour les autres précurseurs étudiés. En outre, la cinétique de dépôt avec le HMDS est comparable à celle obtenue avec le CVD4000. Cependant, le nombre d'essais effectué ne permet pas l'obtention d'une loi d'Arrhenius pertinente.

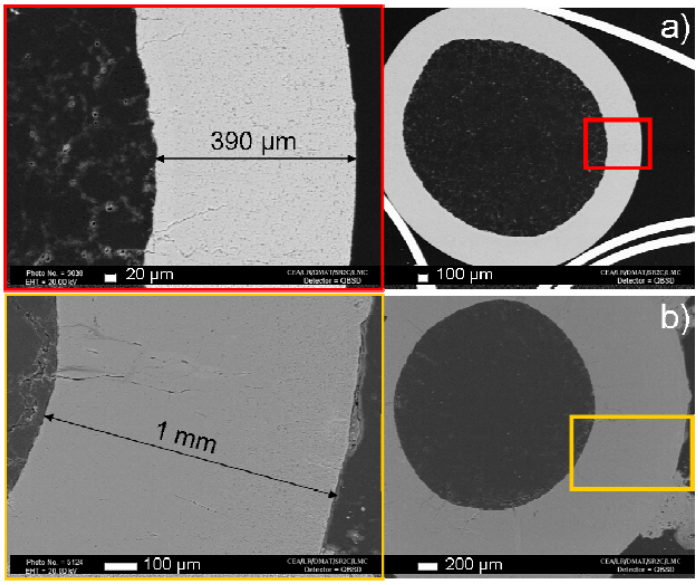


FIGURE I.3.15 – Clichés MEB de dépôts élaborés par caléfaction à partir de HMDS pendant une durée de 90 min à a) 800°C et b) 1000°C [Serre_2013]

b.iii) Analyse de la phase gazeuse

Une analyse de la phase gazeuse par FTIR permet d'identifier le méthane (CH_4), l'éthylène (C_2H_4) et l'acétylène (C_2H_2) comme sous-produits gazeux lors de la réaction [Serre_2013]. Ces résultats sont en accord avec les prévisions thermodynamiques. Les résultats mettent aussi en évidence des contributions non attribuées faute de spectres de référence. Il s'agit d'une espèce possédant des liaisons Si-H dont le signal se situe entre 2100 et 2150 cm^{-1} et d'une autre possédant des liaisons $Si-CH_3$ avec des signaux vers 620, 710 et 1260 cm^{-1}. Ces déplacements ne correspondent cependant pas à ceux de l'héxaméthyldisilane et leur détection contredise les prévisions thermodynamiques.

En conclusion, le HMDS est un précurseur de SiC utilisable en caléfaction. Les dépôts obtenus sont homogènes et peu fissurés. De plus, les cinétiques de dépôt sont semblables à celles obtenues avec le précurseur CVD4000.

I.3.2.4 Conclusion sur l'élaboration de matrice SiC

L'étude de A. Serre a permis d'élaborer du SiC par caléfaction à partir de trois précurseurs différents. L'utilisation de MTS conduit au co-dépôt SiC + C quelles que soient les conditions expérimentales utilisées. Plusieurs explications ont été émises dans ces travaux afin d'expliquer les hétérogénéités de composition observées sur les échantillons (maturation du précurseur, point chaud, rapport surface/volume, production de HCl, ...) [Serre_2013].

Les efforts de recherche sur l'utilisation de précurseurs non chlorés ont été fructueux. Ainsi, l'utilisation du CVD4000 et de HMDS a conduit à l'obtention de dépôts de SiC vraisemblablement exempts de carbone libre. Malheureusement, le peu d'expériences réalisées sur ces précurseurs demande a être complété afin d'étayer les résultats déjà disponibles. La Figure I.3.16 synthétise les résultats obtenus.

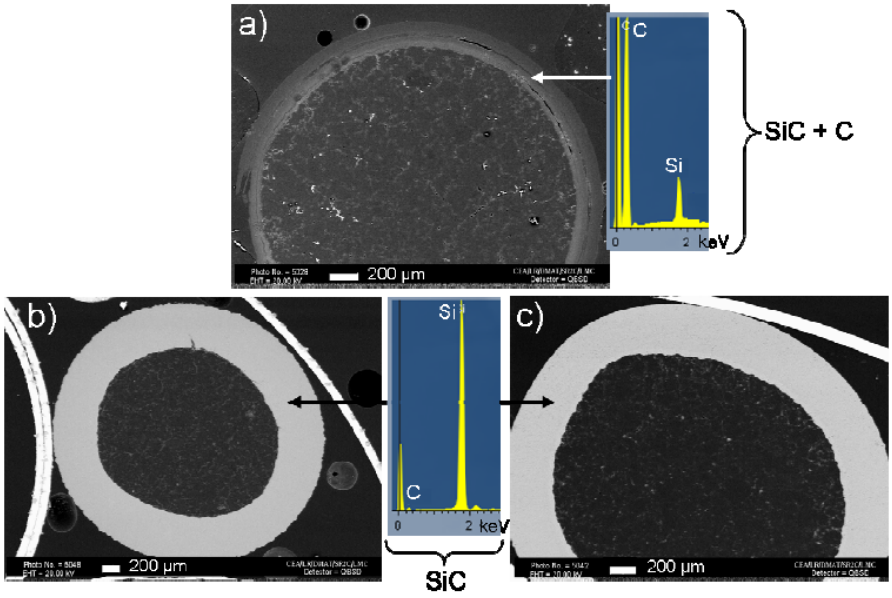


FIGURE I.3.16 – Clichés MEB de dépôts élaborés par caléfaction sur des barreaux de graphite à partir de a) MTS à 800°C pendant 90 min, b) CVD4000 à 700°C pendant 90 min et c) HMDS à 800°C pendant 90 min et pointés EDS associés [Serre_2013]

I.3.3 Conclusion

Ces travaux issus de la littérature confirment la faisabilité de l'élaboration de matrices C et SiC par caléfaction [Narcy_1996, Rovillain_1999, Beaugrand_2000, David_2012, Serre_2013].

Ces travaux mettent en évidence le lien entre les paramètres procédés et la microstructure du PyC. L'ensemble de ces travaux montre l'obtention de PyC caractérisé comme étant de type LR en début de réaction, puis lorsque le précurseur mature, du PyC LL est obtenu.

Ces recherches sur le carbone ont permis la mise en place de deux réacteurs à l'échelle industrielle. Un réacteur, présent aux Etats-Unis (Walton), est en production pour la fabrication de freins C/C. Le second réacteur, présent chez Safran Landing System (anciennement Messier-Bugatti-Dowty), est encore en phase de développement, et est lui aussi dédié à la fabrication de freins C/C.

Les travaux entamés sur le dépôt de SiC ont permis quant à eux, de mettre en évidence le potentiel des précurseurs non chlorés en caléfaction. L'utilisation de précurseurs chlorés, conduisant à la production de HCl, semble être préjudiciable à la formation de SiC, car le chlore bloque les sites actifs par la formation de liaisons Si-Cl dans le dépôt. Les recherches doivent être poursuivies dans ce domaine, que ce soit avec des précurseurs chlorés ou non. Une meilleure connaissance des mécanismes de dépôt et des microstructures obtenues permettront d'identifier des points de fonctionnement procédé qui permettraient une industrialisation de ce procédé.

Positionnement du sujet

L'étude bibliographique réalisée durant ces travaux de thèse montre que peu d'études ont pour objet l'utilisation de la caléfaction pour l'élaboration de CMC. Aussi, tout l'intérêt de cette thèse est d'apporter de nouvelles connaissances sur ce procédé non conventionnel. L'originalité de ces travaux réside dans l'utilisation de nouveaux précurseurs non chlorés et l'amélioration de la compréhension des mécanismes chimiques mis en jeu lors des dépôts.

Afin de répondre au sujet de recherche, une méthodologie spécifique a été mise en place. Ce travail de thèse a été divisé en deux phases.

La première phase de ces travaux correspond à l'élaboration de revêtements carbonés. Pour commencer, un précurseur connu de la littérature a été utilisé : le cyclohexane. Son utilisation a permis de prendre en main le procédé et d'établir le protocole de caractérisation afin de rendre possible le travail avec de nouveaux précurseurs de carbone. Le premier précurseur choisi a été l'éthanol. Ce choix s'explique par la volonté de conserver un parallèle entre les travaux réalisés en CVI et la caléfaction. De plus, sa non toxicité en fait un candidat idéal pour répondre au durcissement de la réglementation en matière d'environnement. Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la formation des dépôts de carbone obtenus avec l'éthanol, la gamme des alcools étudiés a été étendue. Ainsi, sept nouveaux alcools ont été retenus : le méthanol, le propanol, le butanol, le pentanol, l'hexanol, le cyclopentanol et le cyclohexanol.

La seconde phase de ces travaux de thèse correspond à l'élaboration de revêtements d'oxycarbure de silicium (Si-O-C). Devant la complexité de trouver des précurseurs de SiC abordables et correspondant au cahier des charges fixé, des précurseurs contenant les atomes Si, C et O ont été utilisés. Le dépôt Si-O-C obtenu pourrait ensuite être converti en SiC par des traitements de carboréduction. Ainsi, afin de conserver une continuité avec les travaux débutés sur l'éthanol, il a été décidé de travailler avec l'éthoxytriméthylsilane. Similairement à l'étude menée sur les alcools, plusieurs précurseurs Si-O-C de composition et de structure moléculaire différentes ont été utilisés. Ainsi, quatre autres précurseurs ont été testés : le méthoxytriméthylsilane, le butoxytriméthylsilane, le 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane et le 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane.

La totalité des précurseurs utilisés dans ces travaux et les liens qui ont conduit à leur étude sont rassemblés sur la Figure I.3.17.

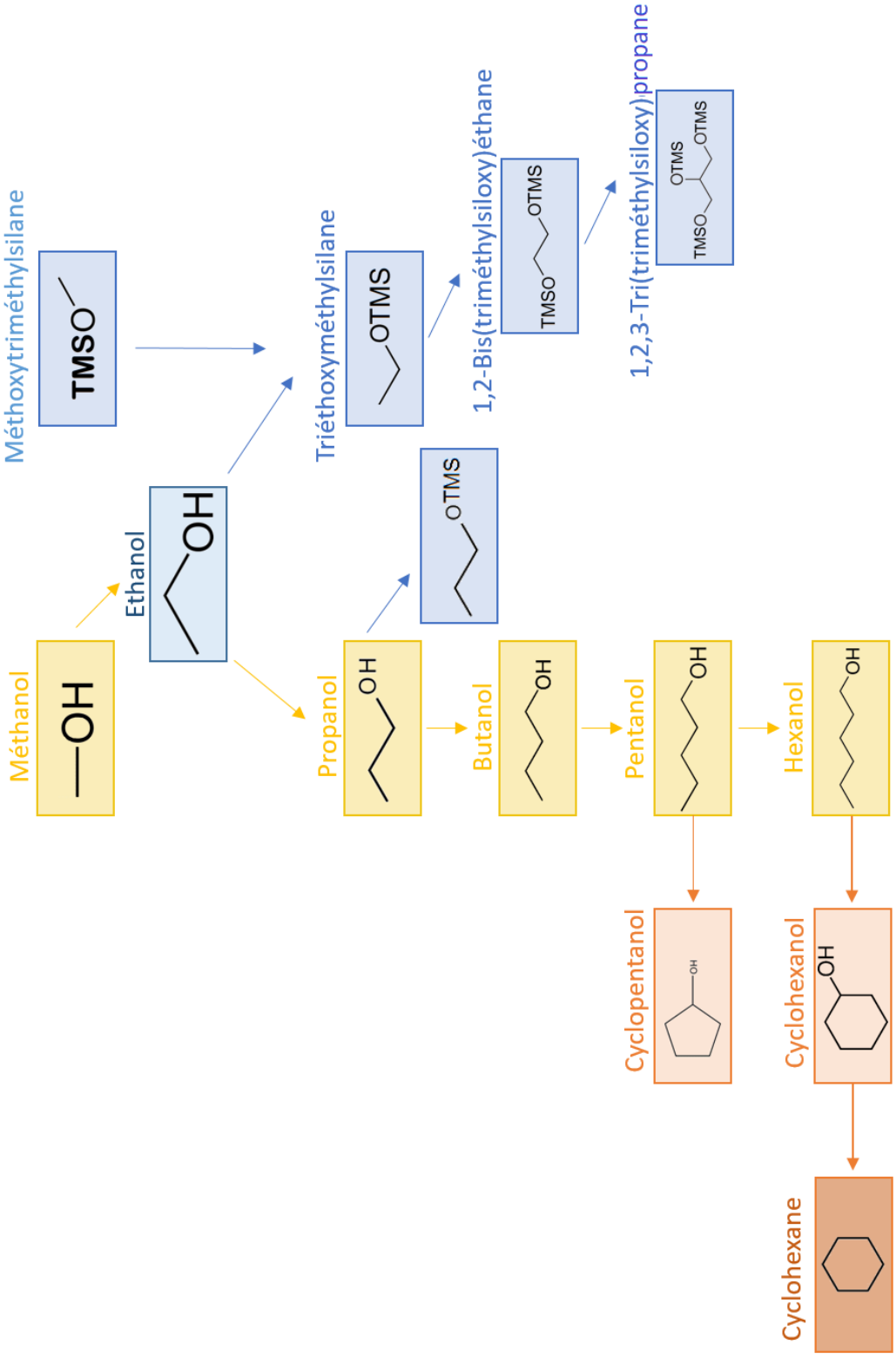


FIGURE I.3.17 – Organigramme des précurseurs utilisés lors de ces travaux de thèse

Comme évoqué précédemment, pour des raisons principalement financières, l'élaboration de revêtement SiC n'a pas fait l'objet d'une étude complète. Cependant, un essai unique présenté dans les perspectives complète les travaux de la littérature et confirme la possibilité d'élaborer des dépôts de SiC à partir de précurseurs non chlorés.

Bien que la littérature sur la caléfaction soit plutôt rare, ce n'est pas le cas pour la CVI/CVD. Ainsi, un parallèle important sera fait avec ce procédé afin d'expliquer les phénomènes observés aux cours de cette thèse.

La prochaine partie de ce manuscrit décrit plus précisément les précurseurs utilisés, le dispositif expérimental ainsi que les techniques de caractérisations utilisées afin de remplir les objectifs fixés dans ces travaux.

Deuxième partie

Précurseurs, matériel et méthode

Chapitre II.1

Les précurseurs de carbone et d'oxycarbure de silicium

Ce premier chapitre présente les précurseurs de carbone et d'oxycarbure utilisés lors de ces travaux de thèse. Certaines de leurs propriétés, justifiant leur emploi comme précurseur de caléfaction, seront explicitées. En effet, les précurseurs utilisables en caléfaction doivent de préférence être liquides à température ambiante, ne pas être trop volatils, posséder une température d'ébullition comprise entre 50°C et 200°C et être si possible peu, voire non toxique afin de faciliter leur industrialisation.

II.1.1 Les précurseurs de carbone

Pour l'élaboration de carbone, neuf précurseurs différents ont été utilisés dans ces travaux de thèse : un précurseur hydrocarbure et huit précurseurs alcools. Le cyclohexane a été utilisé afin de transférer le procédé de caléfation au LCTS, mais également permettre une première comparaison avec les résultats de la littérature. Puis, afin de faire un parallèle avec les travaux de CVD/CVI sur la réduction de la toxicité des précurseurs utilisables, il a été décidé de travailler avec l'éthanol. De plus, la fonction alcool apportée par EtOH permet de faire le lien avec les travaux sur les Si-O-C par la possible fonctionnalisation de ce groupement chimique. Grâce aux résultats obtenus, une étude plus poussée sur les alcools a été entreprise dans l'optique d'observer l'influence de i) la longueur de la chaîne carbonée et ii) la cyclisation de l'alcool sur la structure de PyC obtenu. Certaines caractéristiques et informations sur les précurseurs utilisés sont rassemblées dans le Tableau II.1.1.

TABLEAU II.1.1 – Données qualitatives sur les précurseurs de carbone utilisés

Précurseur	N°CAS	Fournisseur	T_{fusion} (°C)	$T_{ébullition}$ (°C)	CMR oui/non	Pureté	Prix (€/L)
Cyclohexane	110-82-7	Sigma Aldrich	6	80	oui	99,5%	20-50
méthanol	67-56-1	ABCR Gute chemie	-98	65	oui	99%	20-30
éthanol	64-17-5	Sigma Aldrich	-114	79	non	99%	2,5
propanol	71-23-8	ABCR Gute chemie	-127	97	non	99%	25-35
butanol	71-36-3	ABCR Gute chemie	-90	117	non	99%	23-33
pentanol	71-40-0	ABCR Gute chemie	-78	137	non	98%	20-40
hexanol	111-27-3	ABCR Gute chemie	-52	157	non	95%	35-70
cyclopentanol	96-41-3	ABCR Gute chemie	-19	140	non	99%	70-120
cyclohexanol	108-93-0	ABCR Gute chemie	20	160	non	99%	35-70

II.1.2 Les précurseurs d'oxycarbure de silicium

Cinq précurseurs ont été utilisés pour l'élaboration de revêtements Si-O-C. Deux précurseurs sont disponibles commercialement et les trois autres ont été synthétisés durant la thèse. De la même manière que pour les précurseurs carbonés, ces cinq précurseurs ont été choisis afin d'étudier l'influence de la structure de la molécule (nombre d'atomes de carbone, nombre de groupements TMS et rapport C/Si) sur les dépôts obtenus (cinétique, structure et composition chimique). Le Tableau II.1.2 rassemble les caractéristiques et informations des précurseurs utilisés pour les essais de caléfaction.

TABLEAU II.1.2 – Récapitulatif sur les précurseurs Si-O-C utilisés

Précurseur	N°CAS	Fournisseur	ébullition (°C)	CMR oui/non	Pureté	Prix (€/L)
méthoxytriméthylsilane	1825-612	ABGR Gute chemie	58	non	97%	120
éthoxytriméthylsilane	1825-62-3	ABGR Gute chemie	76	non	95%	110
1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane	7381-30-8	Synthétisé	165	non	99%	-
1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane	-	Synthétisé	180-190	non renseigné	99%	-
butoxytriméthylsilane	-	Synthétisé	120-130	non renseigné	99%	-

Comme le montre le Tableau II.1.2 certains des précurseurs utilisés ont nécessité la réalisation de synthèses organiques. La méthode de synthèse utilisée pour la fabrication des trois précurseurs sera présentée dans la partie IV de ce mémoire.

Chapitre II.2

Description du dispositif expérimental

Ce chapitre décrit le dispositif expérimental utilisé au cours de ces travaux de thèse afin de réaliser les expériences de caléfaction. Les modifications apportées au réacteur conçu durant les travaux de A. Serre seront également présentées.

II.2.1 Généralités

Le dispositif de caléfaction est constitué d'un réacteur, d'un condenseur et d'un système de collecte des gaz comme le montre la Figure II.2.1. Comme annoncé précédemment, le réacteur mini Kalamazoo a été transféré au LCTS. Toutefois, pour des raisons de mise en œuvre des différents précurseurs étudiés au cours de cette thèse, et afin d'augmenter l'instrumentation du moyen, ce réacteur a été modifié. Les modifications concernent i) la mise en place d'un robinet en bas du réacteur afin de récupérer le précurseur usagé et ii) l'ajout de deux thermocouples supplémentaires.

L'ajout de thermocouples a été décidé dans l'optique de travailler sur de petites préformes afin de suivre le gradient de densification. Toutefois, en condition de dépôt, ces thermocouples seront positionnés i) à cœur du barreau de graphite, ii) à sa surface et iii) dans le liquide précurseur. Ils ont pour principale fonction d'assurer un suivi qualitatif de la température. Le contrôle quantitatif de la température à la surface du barreau est assuré par un pyromètre bichromatique de la marque Ircon (Modline 3). Le moyen de chauffage résistif du substrat ainsi que le condenseur, maintenu à 0°C afin de condenser les produits gazeux les moins volatiles, ont été conservés tels quels.

II.2.2 Description détaillée des réacteurs de caléfaction

Pour les besoins de la thèse, trois réacteurs en verre borosilicaté ont été fabriqués (Figure II.2.2) :

- Le réacteur n°1 est le réacteur standard, il a une capacité de 200 mL pour un diamètre externe de 40 mm ;
- Le réacteur n°2 a été conçu afin d'augmenter la capacité volumique en précurseur du réacteur n°1 tout en conservant sa géométrie. En effet, il est possible d'ajouter une ampoule de coulée, dont la capacité est variable, pour augmenter la quantité de précurseur et donc la durée des essais.
- Le réacteur n°3 est une version miniature du réacteur n°1 dont la capacité n'excède pas 80 mL. Son diamètre extérieur n'est plus que de 26 mm. Ce réacteur a été conçu afin de réduire les

quantités de précurseur nécessaires, notamment dans le cas où les précurseurs sont synthétisés ou trop coûteux.

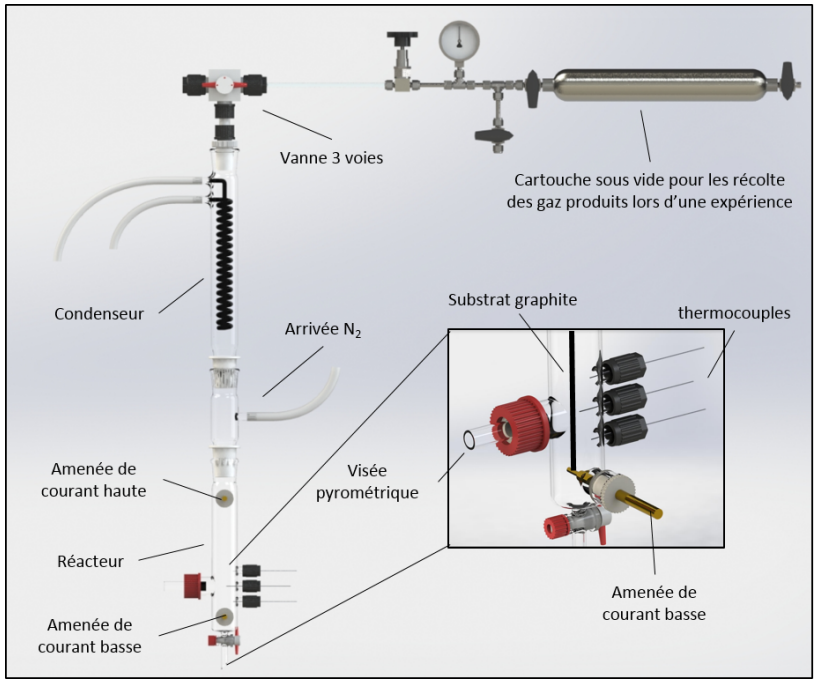
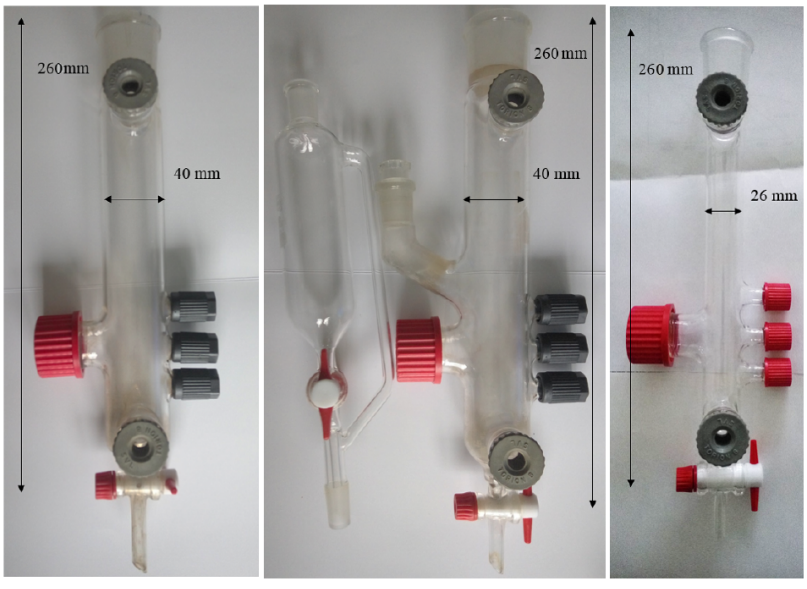


FIGURE II.2.1 – Schéma du montage expérimental de caléfaction développé au LCTS pour les besoins de la thèse



(a) Réacteur n°1 (b) Réacteur n°2 (c) Réacteur n°3

FIGURE II.2.2 – Photographies des 3 réacteurs développés pour les besoins de la thèse

II.2.3 Dispositif de collecte des gaz

Afin d'améliorer la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des réactions de caléfaction, un système de collecte des produits gazeux non recondensés a été mis en place.

Ce système est constitué d'une cartouche de collecte métallique, d'une capacité de 0,5 L (Figure II.2.1). Ce dispositif est connecté à la sortie du condenseur par l'intermédiaire d'une vanne trois voies qui permet de tirer au vide la cartouche avant le prélèvement, mais également de l'isoler lors des transferts après les expériences. De plus, afin de suivre l'évolution de la pression dans la cartouche, un manomètre a également été installé (Figure II.2.3).

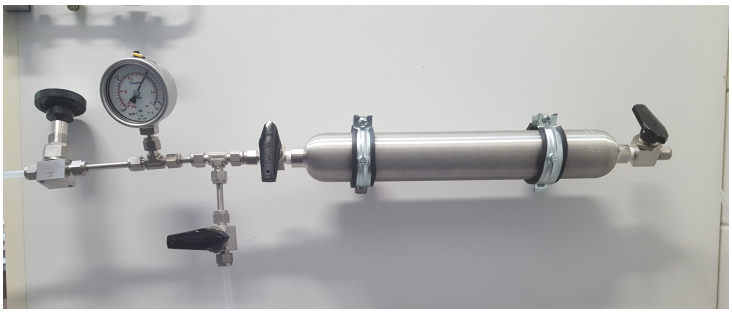


FIGURE II.2.3 – Photographie de la cartouche de gaz installée en sortie du réacteur de caléfaction

Une fois les gaz collectés dans la cartouche, elle est ensuite connectée à un spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourrier (FTIR). Il est à noter que ce système de collecte des gaz ne constitue pas un système continu de prélèvement. Il permet toutefois de récupérer les gaz produits au cours des expériences à des instants bien précis.

II.2.4 Substrats utilisés

Les substrats utilisés en tant qu'éléments chauffants sont des barreaux de graphite (Nuance 2020 fourni par MERSEN) de 70 mm de long et de 3 mm de diamètre. Les barreaux sont préalablement percés afin de pouvoir insérer un thermocouple au cœur du substrat (Figure II.2.4).

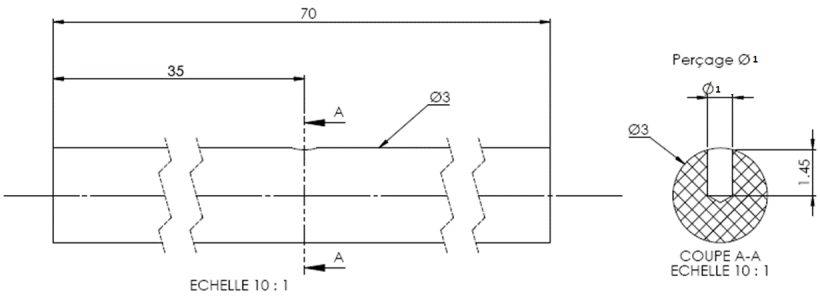


FIGURE II.2.4 – Schéma des barreaux de graphite utilisés comme substrats

Chapitre II.3

Description des moyens de caractérisation

Ce troisième chapitre décrit les moyens de caractérisation utilisés dans ces travaux ainsi que les informations accessibles via ces techniques. Des techniques de microscopie, de spectroscopie, de caractérisation structurale et de chromatographie sont ainsi présentées.

II.3.1 Les techniques de microscopie

II.3.1.1 La microscopie à lumière polarisée

Comme évoqué précédemment, la microscopie Optique à Lumière Polarisée (MOLP) est utilisée dans la caractérisation des PyC afin d'en déterminer l'angle d'extinction (A_e), indicateur permettant leur classification. Cette technique, couplée à la micro-spectroscopie Raman (RMS), permet de distinguer toutes les microstructures des PyC (voir la section I.2.1.1).

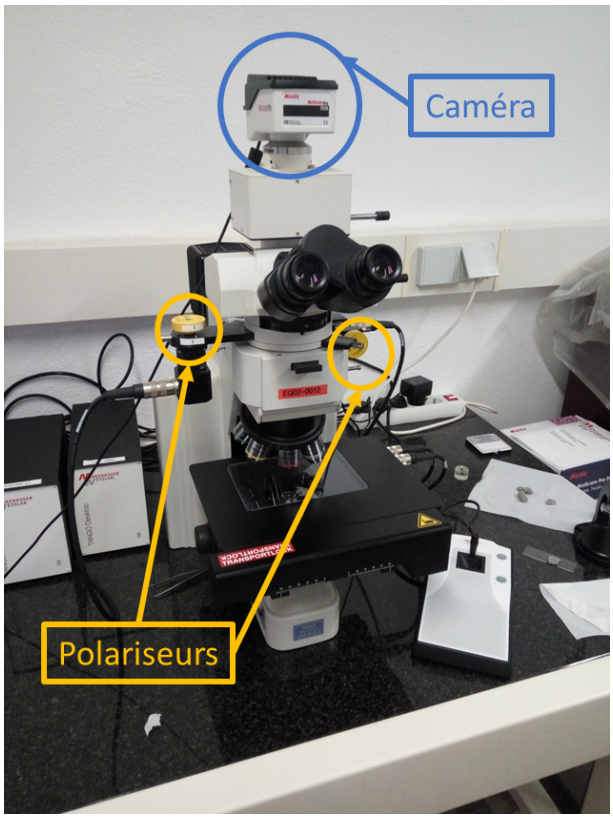


FIGURE II.3.1 – Photographie du microscope Nikon ME600L équipé de deux polariseurs et d'une caméra Reichert-Jung MeF3

Le dispositif utilisé lors de cette thèse est un microscope Nikon ME600L équipé de deux polariseurs et d'une caméra Reichert-Jung MeF3 (Figure II.3.1). Une amélioration de la technique de caractérisation empirique apportée par A.Gillard [Gillard_2015] permet, grâce à un traitement informatisé d'images prises à différents angles de polarisation, d'obtenir de façon quantitative et résolue en espace, des cartographies d'anisotropie optique ou d'angle d'extinction ainsi que des cartographies d'orientation (Figure II.3.2).

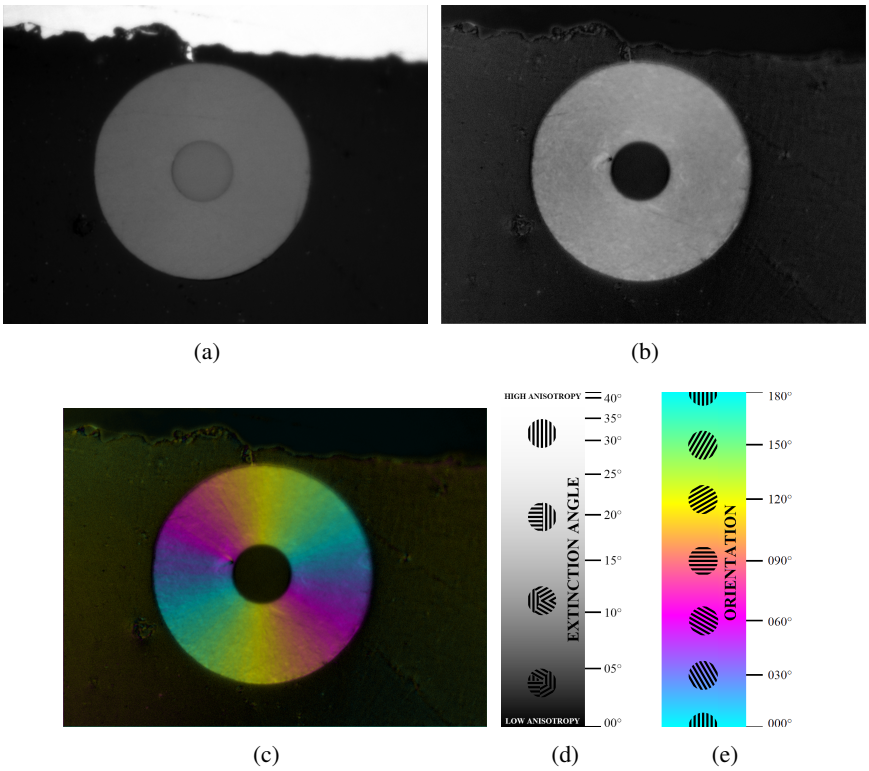


FIGURE II.3.2 – Différentes cartographies obtenues avec l'outil d'analyse d'images développé par A.Gillard. Exemple sur un microcomposite élaboré dans une cage de diffusion [Charron_2017] : (a) Micrographie à 0.04 μm, (b) Cartographie d'anisotropie (d'angle d'extinction), (c) Cartographie d'orientation, (d) Échelle en niveau de gris correspondant à la valeur de A_e et (e) Échelle de couleur représentant l'orientation du PyC

L'amélioration de cette caractérisation a été validée par essais croisés avec l'ancienne technique sur des échantillons de référence. Ainsi, 7 échantillons couvrant la totalité des microstructures existantes ont été caractérisés par MOLP dite "empirique" [Bourrat_2000], et la méthode dite "numérique" (développée par A.Gillard [Gillard_2015]). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II.3.1.

TABLEAU II.3.1 – Comparaison des angles d'extinction et microstructures obtenus pour 7 échantillons analysés en MOLP "empirique" et MOLP "numérique"

	A_e "empirique" (°)	Microstructure associée	A_e "numérique" (°)	Microstructure associée
Échantillons 1	8	LS	3	LS
Échantillons 2	10	LL	5	LL
Échantillons 3	21	LR ou LRe	12	LR ou LRe
Échantillons 4	13	LL	7,5	LL
Échantillons 5	6	LS	3	LS
Échantillons 6	23	LR ou LRe	16	LR ou LRe
Échantillons 7	9	LL	6	LL

Il est à noter que chacune des deux méthodes possèdent ses propres valeurs de A_e permettant la classification des microstructures (Tableaux II.3.2). Cet écart peut s'expliquer par la technique employée pour la mesure. La mesure empirique utilise une méthode manuelle, où l'expérimentateur fait tourner l'analyseur jusqu'à l'observation, à l'œil nu, des deux zones d'extinction. La méthode numérique utilise quant à elle, un traitement informatisé de clichés pris à plusieurs angles de polarisation (un clichés tous les 22,5° entre 0 et 157,5°). Malgré ces différences, et quelle que soit la méthode utilisée, les microstructures déterminées sont identiques.

TABLEAU II.3.2 – Valeur de l'angle d'extinction en fonction de la microstructure du PyC pour la méthode empirique et la méthode numérique

Microstrucutre	PyC LS	PyC LL	PyC LR	PyC LRe
$A_{e_empirique}$ (°)	5-10	10-14	15-24	15-24
$A_{e_numérique}$ (°)	0-5	5-12	12-20	12-20

Afin de se placer dans le référentiel communément admis dans la communauté des carbonistes [Bourrat_2000, Reznik_2000], tous les A_e déterminés pour la méthode développée par A.Gillard sont corrigés par l'Équation II.3.1. Cette approche suppose que les deux séries de données sont liées par une relation linéaire, ce qui est démontré par le graphique de la Figure II.3.3.

$$A_{\text{e_empirique}} = A_{\text{e_numérique}} * 1,61 \tag{II.3.1}$$

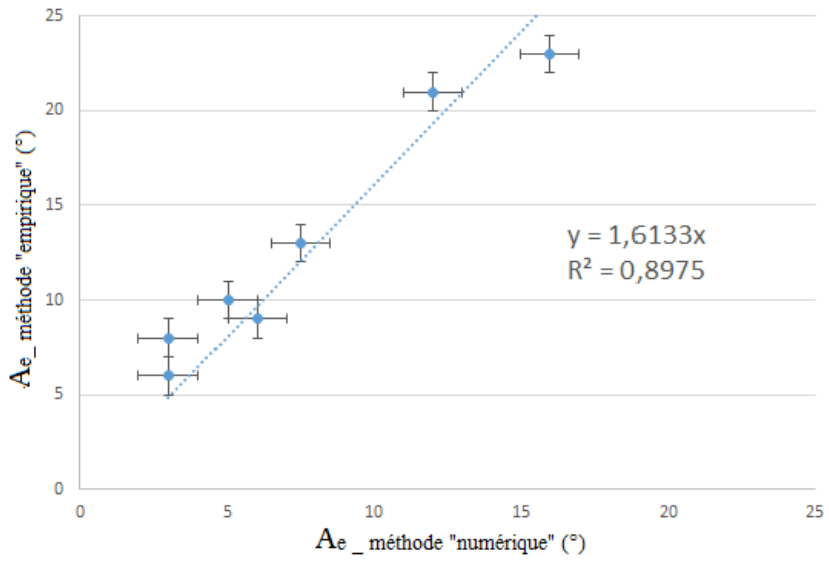


FIGURE II.3.3 – Courbe montrant la fonction $A_{e_empirique}$ = f($A_{e_numérique}$)

La Figure II.3.3 montre qu'une droite, avec un coefficient directeur d'environ 1,63± 0,13, est obtenue. Ce coefficient multiplicateur est systématiquement appliqué aux mesures obtenues afin de transposer les valeurs d'$A_{e_numérique}$ dans le référentiel communément utilisé. Ce résultat est en accord avec les travaux de thèse de J.M. Vallerot [Vallerot_2002], dans lesquels il compare la méthode empirique et la spectrophotométrie à 550 nm (Figure II.3.4). Au cours de ses travaux, il trouve un coefficient directeur de 1,27. La différence entre les deux coefficients multiplicatifs obtenus peut s'expliquer par la différence de longueur d'onde utilisée comme source lumineuse. Ainsi, J.M Vallerot a utilisé un laser monochromatique (550 nm) alors qu'A. Gillard a utilisé une lumière blanche polychromatique.

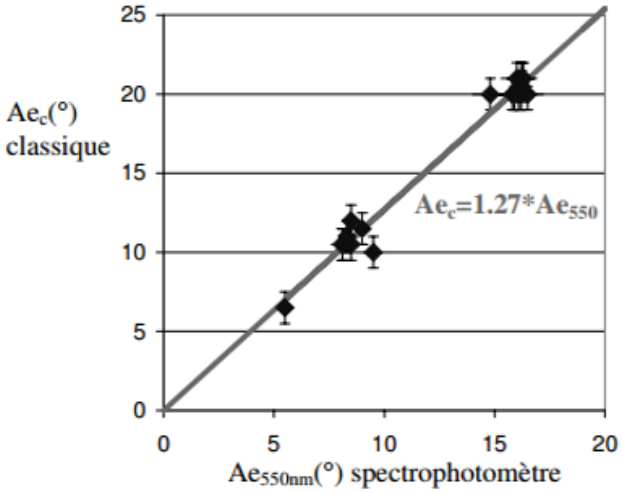


FIGURE II.3.4 – Courbe montrant la fonction $A_{e_empirique} = f(A_{e_550\ nm})$ obtenue par J.M Vallerot [Vallerot_2004]

II.3.1.2 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour l'observation de la structure des échantillons Si-O-C à l'échelle micronique, ainsi que pour la détermination de la composition chimique semi-quantitative grâce à l'analyse EDS (Electron Dispersive Spectroscopy).

Lors de ces travaux de thèse un microscope électronique à balayage environnemental (MEBe) FEI 400 FEG, équipé d'une sonde EDX, est utilisé (Figure II.3.5).

FIGURE II.3.5 – Photographie du MEBe FEI 400 FEG disponible au LCTS

II.3.2 Les techniques de spectroscopie

II.3.2.1 La micro spectroscopie Raman

Le dispositif utilisé lors de cette thèse est un spectroscope Horiba-Jobin Yvon Labram HR équipé d'un laser polarisé d'une longueur d'onde de 632 nm (Figure II.3.6). Il est possible d'intercaler un analyseur en amont du détecteur afin d'obtenir les spectres avec et sans analyseur, ce qui permettra après traitement des spectres de déterminer les valeurs de R_a.

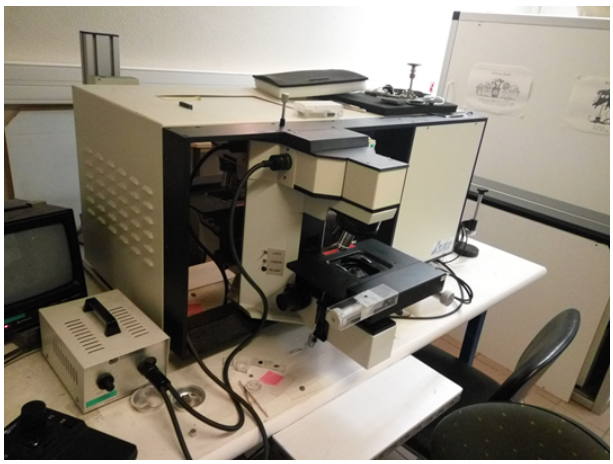
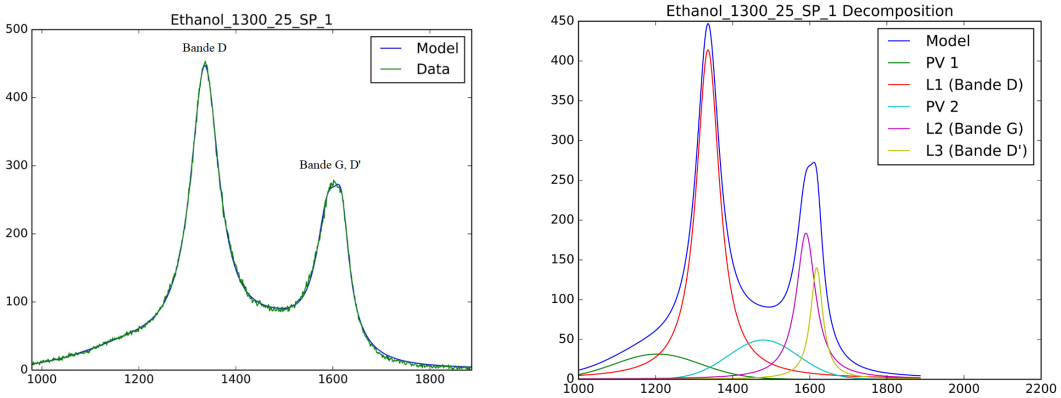


FIGURE II.3.6 – Photographie du spectroscope Raman Horiba-Jobin Yvon Labram HR équipé d'un laser polarisé d'une longueur d'onde de 632 nm

Dans un premier temps, la micro spectroscopie Raman (RMS) est utilisée dans la caractérisation des PyC en complément de la MOLP afin de discriminer le PyC LR du PyC LRe. Dans un second temps, la RMS est utilisée en tant que moyen de contrôle de la présence de carbone dans les dépôts Si-O-C.

La détermination de la largeur à mi-hauteur de la bande D ($FWHM_D$) se fait numériquement à l'aide d'un programme développé sous Python et s'appuyant sur les travaux de J.M. Vallerot [Vallerot_2004_2]. Le spectre RMS, acquis entre 700 et 2000 cm^{-1}, est déconvolué en cinq fonctions : 3 fonctions lorentziennes correspondantes aux bandes D, G et D' et 2 fonctions pseudo-voigt [1] qui ont pour principal objectif la minimisation de l'écart entre le spectre brut et le spectre simulé. Un exemple de spectre fité et un exemple de spectre déconvolué est présenté sur la Figure II.3.7.



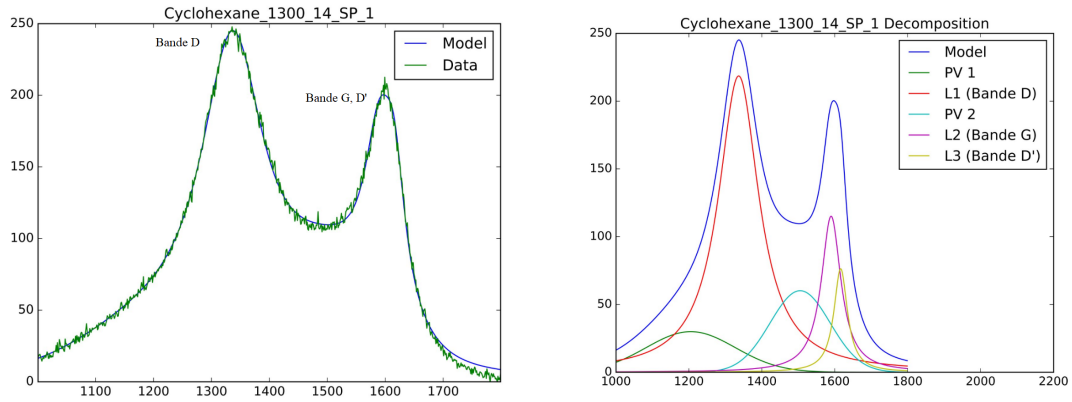
(a) Comparaison entre le spectre obtenu expérimentalement (Data) et le fit obtenu (Model)

(b) Déconvolution du fit du spectre expérimental

FIGURE II.3.7 – Fit du spectre RMS et sa déconvolution pour le calcul de $FWHM_D$: exemple d'un pyrocarbone laminaire rugueux (LR)

Pour les PyC de type A, LS, LL et LR, l'utilisation d'une fonction lorentzienne reproduit parfaitement la bande de défaut D. Pour le PyC LRe, l'étalement du pic ne peut être parfaitement reproduit qu'en donnant une part plus importante aux deux fonctions pseudo-voigt. Cette compensation peut conduire à la sous-estimation de $FWHM_D$ pour ces matériaux (Figure II.3.8).

1. C'est une fonction correspondant à la somme pondérée d'une gaussienne et d'une lorentzienne ayant la même position et la même aire



(a) Comparaison entre le spectre obtenu expérimentalement (Data) et le fit obtenu (Model)

(b) Déconvolution du fit du spectre expérimental

FIGURE II.3.8 – Fit du spectre RMS et sa déconvolution pour le calcul de $FWHM_D$: exemple d'un pyrocarbone laminaire régénéré (LRe)

Malgré la sous-estimation de $FWHM_D$ dans le cas du PyC LRe, les résultats obtenus montrent que le programme permet une différentiation effective des PyC LR et LRe. Ainsi, ce programme permet de rapidement déterminer la valeur de $FWHM_D$ à partir des spectres RMS bruts. Il est important de préciser que les bornes de $FWHM_D$ présentées précédemment et décrivant les domaines d'existence des différents PyC ne sont pas strictement figées et pourront légèrement varier de quelques cm^{-1} suivant les cas considérés.

II.3.2.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) permet d'identifier les espèces gazeuses collectées lors des expériences de caléfaction. Pour ce faire, les gaz collectés dans la cartouche sont injectés dans la cellule d'analyse des gaz d'un spectroscope Thermoscientific IS50 équipé d'un détecteur IR MCT-A (Figure III.1.6).

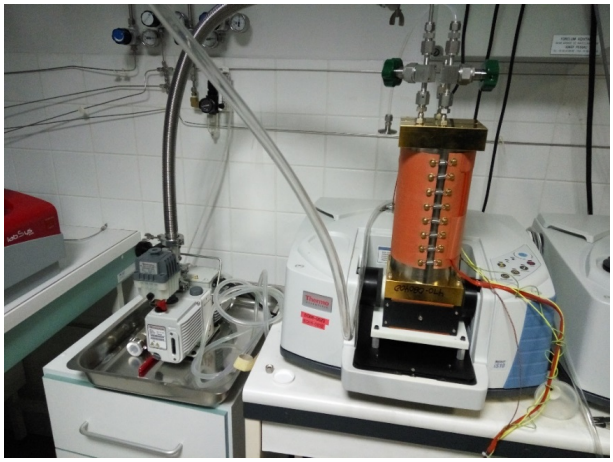


FIGURE II.3.9 – Photographie du spectroscope Thermoscientific IS50 équipé d'un détecteur IR MCT-A

Les spectres sont analysés grâce au logiciel OMNIC et comparés à une base de données interne au LCTS.

II.3.3 Les techniques de caractérisation structurale

II.3.3.1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée afin de confirmer la présence (ou l'absence) de différentes phases cristallines susceptibles de se former au cours des différentes expériences réalisées.

Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance équipé d'une anticathode de cuivre en configuration Bragg Benntano (θ - 2θ) (Figure II.3.10).

FIGURE II.3.10 – Photographie du Diffractomètre Bruker D8 Advance

II.3.3.2 La Résonnace Magnétique Nucléaire

La Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN) du ^{13}C et du ^{29}Si sont principalement utilisées afin de caractériser la structure des différents Si-O-C élaborés et d'en déterminer la quantité de carbone libre. Ces caractérisations ont été réalisées à l'IECB (Institut Européen de Chimie et Biologie à Bordeaux) en partenariat avec le CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation à Orléans).

Les spectres RMN du ^{13}C et ^{29}Si ont été enregistrés sur un spectromètre RMN Advance III (Bruker Biospin, Wissembourg) équipé d'un aimant vertical en Bore de 11,74 T opérant à 125,8 MHz pour le ^{13}C et à 99,4 MHz pour le ^{29}Si. Les observations sont effectuées au moyen d'une sonde CP-MAS 4 mm H/X.

Les échantillons sont compactés dans des rotors de 4 mm en ZrO_2 (Cortecnet, Paris), fermés à l'aide d'un bouchon Kel-F. Le traitement des données est effectué avec le logiciel Bruker TOPSPIN 3.5.

Toutes les expériences de RMN du ^{13}C et du ^{29}Si sont enregistrées à 298 K à la vitesse de rotation de 11 kHz et au moyen d'une seule séquence d'impulsion.

II.3.4 La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est utilisée afin d'identifier les espèces présentes dans les résidus liquides récupérés à l'issue des expériences de caléfaction. Ces caractérisations, couplées à celles réalisées par FTIR sur la phase gazeuse, permettent d'imaginer les scénarii de réactions chimiques qui se produisent au cours des différentes expériences.

Toutes les analyses GC-MS ont été réalisées sur la plateforme de caractérisation de l'Université de Bordeaux : le CESAMO (Centre d'Étude Structurale et d'Analyse de Molécules Organiques).

Chapitre II.4

Démarche de caractérisation suivie pour chacun des matériaux élaborés

Ce quatrième chapitre présente les démarches de caractérisation développées pour les matériaux élaborés. La démarche relative à la caractérisation des PyC sera présentée, puis ce sera celle des matériaux Si-O-C.

II.4.1 Démarche de caractérisation des revêtements PyC

La détermination précise de la structure des PyC déposés à partir des précurseurs carbonés au cours de cette thèse a nécessité la mise en place d'une démarche de caractérisation spécifique présentée ci-après.

Une des méthodes les plus complètes pour la caractérisation des PyC est la TEM/HR-TEM. Bien que cette technique soit efficace, la préparation des échantillons est longue et ne se prête pas à la caractérisation de routine d'un grand nombre d'échantillons.

De plus, la DRX ne peut pas être utilisée ici, car les dépôts sont réalisés sur des substrats en graphite, rendant difficile la séparation des contributions relatives au substrat et au dépôt.

Pour cette thèse, il a donc été décidé d'utiliser la MOLP comme technique principale de caractérisation pour la simplicité et la rapidité de préparation des échantillons. Cette technique, ne permettant pas de distinguer le PyC LR du PyC LRe, est couplée à la RMS, qui grâce au paramètre $FWHM_D$ permet cette différenciation [Vallerot_2004]. Ces techniques présentent l'avantage d'avoir recours à la même préparation d'échantillon : des sections polies présentant des plans de graphène orientés perpendiculairement à la surface. La Figure II.4.1 montre que l'association de ces deux techniques permet d'identifier les 5 textures de PyC.

Par ailleurs, l'utilisation de la MOLP permet également de déterminer les vitesses de dépôt du PyC lors de chacune des expériences, par mesure post-mortem de l'épaisseur du dépôt, ainsi que d'en observer la morphologie (fissurations et délaminages).

La phase liquide, analysée par GC-MS, est également utilisée en complément pour identifier les molécules qui se forment au cours des expériences de caléfaction. La phase gazeuse, prélevée à un instant t et analysée par FTIR, permet d'identifier les molécules produites au cours des essais. Ces deux méthodes doivent permettre de mieux comprendre les mécanismes de dépôt mis en jeu lors des expériences.

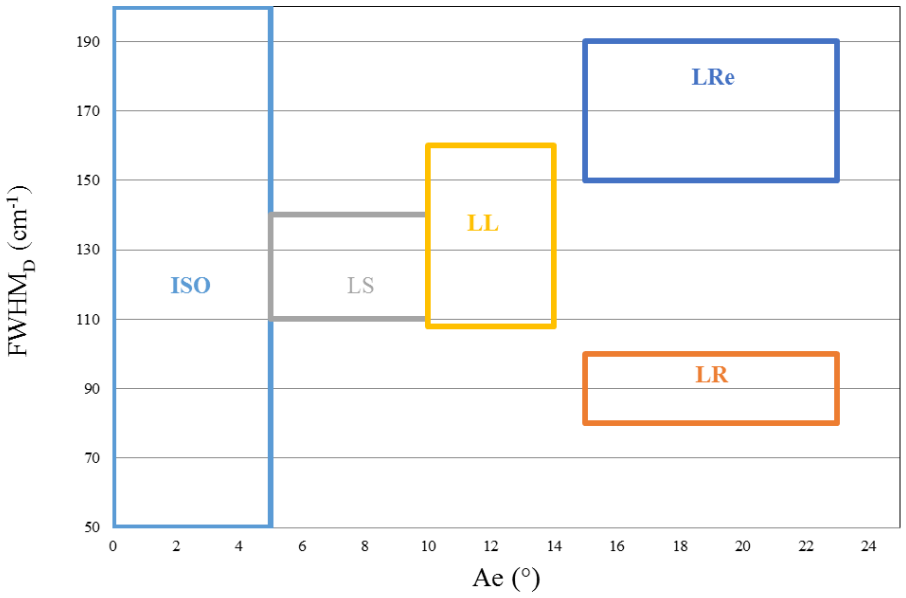


FIGURE II.4.1 – Graphique montrant les domaines d'existence de chaque microstructure du PyC en fonction des paramètres $FWHM_D$ et A_e

II.4.2 Démarche de caractérisation des revêtements Si-O-C

Dans l'optique de décrire le plus précisément possible les matériaux élaborés au cours de cette thèse les techniques de caractérisation usuellement employées dans la littérature ont été couplées :

- les observations au MEB et MO des échantillons permettent de déterminer les vitesses de dépôt et d'analyser leurs morphologies (fissuration) ;
- les analyses EDS et microsonde de Castaing ont été effectuées afin de déterminer quantitativement la composition chimique des dépôts ;
- la spectroscopie Raman permet de mettre en évidence la présence de carbone libre au sein des dépôts ;
- la RMN (du ^{13}C et du ^{29}Si) est utilisée afin de décrire finement la structure des oxycarbures élaborés. La préparation des échantillons pour la RMN étant plus délicate, cette technique ne sera utilisée que ponctuellement pour vérifier les hypothèses émises sur la structure du matériau ;
- la DRX est utilisée afin de confirmer la nature amorphe ou non des dépôts ;
- l'analyse des résidus liquides par GC-MS a été effectuée sur certains échantillons prélevés en fin d'expérience afin de comprendre les mécanismes de décomposition des précurseurs à l'origine de la structure et la composition chimique des dépôts élaborés.

Conclusion de la partie II

La première partie de ce chapitre présente les précurseurs choisis pour ces travaux. Pour l'élaboration de carbone, le choix s'est porté sur l'utilisation de huit précurseurs alcools pour leur faible toxicité et leur coût raisonnable en vue d'une application industrielle. Cette variété de précurseurs a été choisie afin d'étudier l'influence de la molécule précurseur (longueur de la chaine carbonée, cyclisation, ...) sur la nature du dépôt formé. Dans une démarche proche de celle réalisée avec les alcools, cinq précurseurs de Si-O-C seront étudiés. Dans les deux cas, la diversité des précurseurs doit permettre d'observer l'influence de la structure initiale du précurseur sur les dépôts obtenus et ainsi faciliter la compréhension des mécanismes mis en jeu.

La deuxième partie de ce chapitre a permis de présenter le moyen expérimental et les modifications qui ont pu être faites au cours de la thèse afin de répondre aux différentes problématiques rencontrées. Un système de collecte des gaz a été intégré au montage et de nouveaux réacteurs ont été développés afin d'augmenter l'instrumentalisation de l'installation pour notamment permettre l'utilisation de précurseurs en faibles quantités (cas des précurseurs chers ou en quantité limitée).

Ensuite, les appareils de caractérisation ainsi que les informations qu'ils permettent d'obtenir ont été présentés. Un panel de 7 techniques de caractérisation sera utilisé afin de caractériser les matériaux de l'étude, mais également les sous-produits générés et cela, dans un souci constant de comprendre les mécanismes mis en jeu lors d'un dépôt réalisé de caléfaction.

Pour terminer, la démarche expérimentale de caractérisation des PyC et des matériaux Si-O-C a été présentée. Les PyC seront caractérisés par MOLP et RMS ; les revêtements Si-O-C le seront par MEB/EDS, RMS, DRX et RMN. Pour chacun des matériaux, les résidus liquides issus des expériences de caléfaction seront analysés par GC-MS. La complémentarité de l'ensemble des techniques de caractérisation employées permet d'obtenir différents types d'informations (morphologique, cinétique, chimique, structurale). L'ensemble des informations récoltées doit ainsi permettre de mieux comprendre le procédé de caléfaction, mais aussi les réactions mises en jeu au cours des différents dépôts et en fonction des précurseurs utilisés.

Troisième partie

Revêtements pyrocarbones obtenus par caléfaction

Chapitre III.1

Revêtements PyC réalisés à partir de cyclohexane

Ce premier chapitre présente les résultats obtenus lors de l'élaboration de revêtements PyC à partir du précurseur cyclohexane. Dans une première partie, une explication quant au choix de ce précurseur sera donnée et la démarche expérimentale présentée. Ensuite, une attention particulière sera portée à la présentation des résultats obtenus. Enfin, un modèle expliquant le dépôt des différentes microstructures de PyC à partir de cyclohexane, basé sur les résultats expérimentaux ainsi que sur les travaux de la littérature, sera proposé.

III.1.1 Introduction

Comme évoqué dans la partie précédente, le moyen de caléfaction ayant été transféré au LCTS, une phase de prise en main et de validation des modifications apportées au réacteur a été nécessaire. Celle-ci s'est faite sur un précurseur bien connu de la littérature à savoir le cyclohexane. Ainsi, les résultats obtenus ont pu être comparés et discutés afin de réaliser cette validation.

Historiquement, le premier précurseur utilisé pour l'élaboration de PyC est le cyclohexane. Il avait été choisi pour sa toxicité relativement faible et son coût raisonnable comparé aux précurseurs liquides usuels dans l'élaboration industrielle de PyC : les braies [Narcy_1996].

Un raisonnement similaire a été suivi pour cette thèse. L'importance de la faible toxicité du précurseur a été un facteur de choix, et c'est pour cela que l'utilisation du cyclohexane [Rovillain_1999] a été préférée à celle du toluène [Beaugrand_2000] pour la validation du montage.

Afin d'ajouter une plus-value à ces résultats, il a été décidé d'approfondir l'étude du dépôt de PyC par caléfaction à partir de cyclohexane afin de proposer un modèle réactionnel à l'origine de la formation des différentes microstructures de PyC observées. La démarche expérimentale suivie, afin de remplir cet objectif, est décrite dans le paragraphe suivant.

III.1.2 Démarche expérimentale

La démarche expérimentale suivie pour l'élaboration de PyC à partir de cyclohexane peut être déclinée en trois phases schématisées sur la Figure III.1.1.

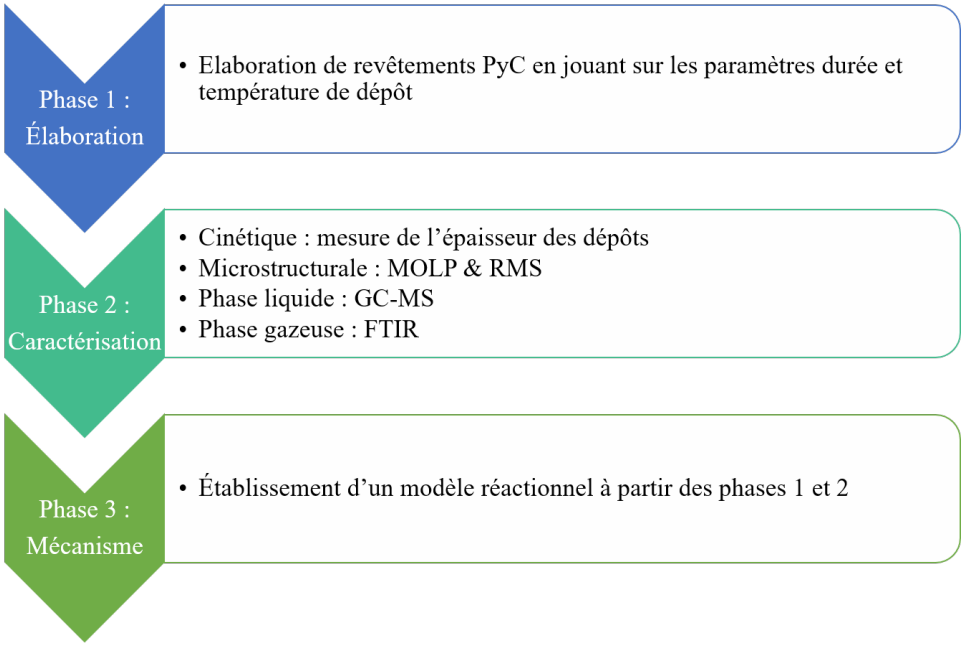


FIGURE III.1.1 – Logigramme présentant la démarche expérimentale suivie lors de l'élaboration de PyC à partir de cyclohexane

La première phase des travaux est consacrée à l'élaboration des revêtements PyC. En s'appuyant sur les travaux antérieurs, il a été décidé de travailler avec quatre températures de dépôt (1000, 1100, 1200 et 1300°C) et pour quatre durées de dépôt différentes (10 min, 17 min 30 s, 25 min et t_{max} [1]). A 1300°C, et du fait de la consommation rapide du précurseur, seules les expériences à t = 10 min et t = 14 min 30s (t_{max}) ont pu être réalisées.

La deuxième phase est consacrée à la caractérisation des échantillons. Afin de déterminer la microstructure du PyC, les caractérisations MOLP et Raman ont été réalisées sur la totalité des échantillons. Les clichés MO permettent de déterminer les cinétiques de dépôt pour chacune des conditions d'essai. Les résidus liquides à 1000, 1100, 1200 et 1300°C obtenus pour les temps les plus longs sont analysés par GC-MS afin de connaître l'influence du temps et de la température de dépôt sur l'évolution de leurs compositions. Concernant les phases gazeuses, celles à 1000, 1100 et 1200°C après 5 min d'expérience (temps supposé suffisamment long pour que le régime de dépôt soit établi) ont été collectées, puis analysées par FTIR afin de quantifier l'influence de la température sur leur composition. Les rendements de réaction pour les expériences n'ont pas été calculés, car la masse du PyC déposé au cours des expériences n'a pu être convenablement mesurée. Ceci s'explique par le fait que l'épaisseur de revêtement déposé n'est pas homogène sur la longueur du substrat, le volume de PyC déposé est difficile à estimer. Pour ces différentes raisons, il a été préféré de ne pas s'attarder sur cette propriété.

La troisième phase est consacrée au développement d'un modèle réactionnel pouvant expliquer l'origine de la formation des différentes microstructures de PyC à partir de ce précurseur. L'ensemble des

1. la notion de t_{max} correspond, pour une température donnée, à la durée précise à partir de laquelle le niveau de liquide dans le réacteur est insuffisant pour poursuivre l'expérience

caractérisations mises en place, associées à une recherche bibliographique ont permis de rassembler la totalité des espèces détectées pour chacune des expériences et de proposer des sénarii de dépôt.

III.1.3 Résultats expérimentaux

III.1.3.1 Exploitation des cinétiques

Les vitesses de dépôt, déterminées en μm/h pour chaque essai ont été calculées en mesurant l'épaisseur de dépôt sur les clichés MO à l'aide du logiciel de traitement d'images Image J. Une dispersion liée à l'erreur systématique commise en faisant une mesure sur l'image est introduite. Cette erreur, de $\pm$ 2 pixels, est ainsi ajoutée à la dispersion liée à la statistique de mesure elle-même (écart-type associé au nombre de mesures réalisées sur un même échantillon). Six mesures sont réalisées par échantillon.

La durée des expériences, pour une même température, n'a pas d'effet notable sur l'évolution de cette loi. Cette première observation permet de regrouper sous une même population statistique toutes les valeurs obtenues pour une même température. La Figure III.1.2 montre que les cinétiques obtenues suivent une loi d'Arrhénius. Ce graphique révèle également que les cinétiques de dépôt obtenues sont en adéquation avec les résultats de D. Rovillain [Rovillain_1999].

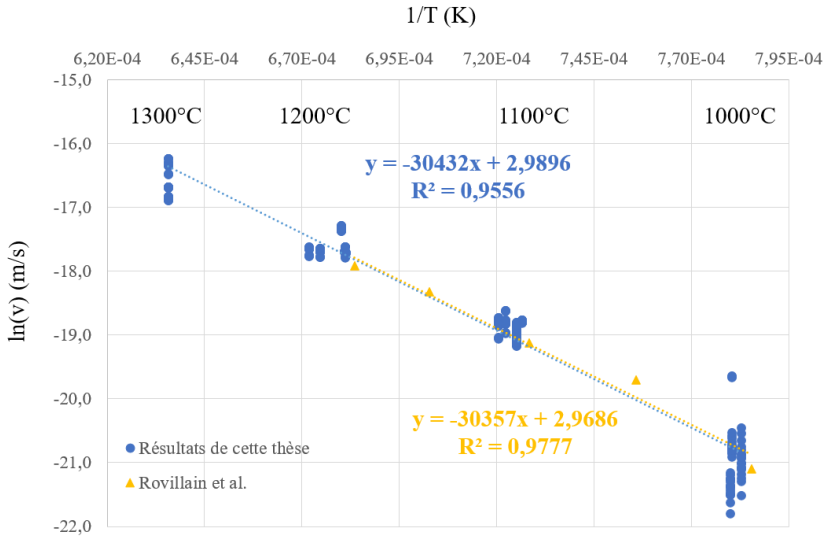


FIGURE III.1.2 – Tracés des lois d'Arrhénius obtenues pour l'élaboration de PyC à partir de cyclohexane

La loi d'Arrhénius ainsi obtenue permet de déterminer d'une énergie d'activation et d'un coefficient pré-exponentiel (avec R = constante des gaz parfait en J K^{-1} mol^{-1} et T = température en K) :

$$v = 19{,}88 \pm 1{,}4 \,.\, \exp\left(\frac{-253000 \pm 3400}{RT}\right)$$

Lors de ces travaux, D. Rovillain avait déterminé la loi suivante [Rovillain_1999] :

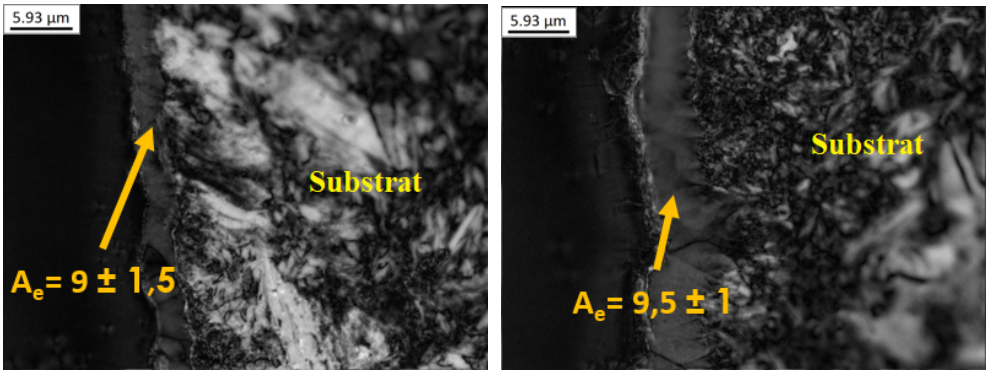
$$v = 19{,}43 \pm 1{,}93 \,.\, \exp\left(\frac{-252000 \pm 22000}{RT}\right)$$

Compte tenu des écart-types obtenus sur ces quatre paramètres énergétiques, il convient de considérer comme identiques les deux lois d'Arrhénius déterminées au cours de ces deux études. Cette conclusion permet de valider le transfert et les modifications apportées au montage expérimental.

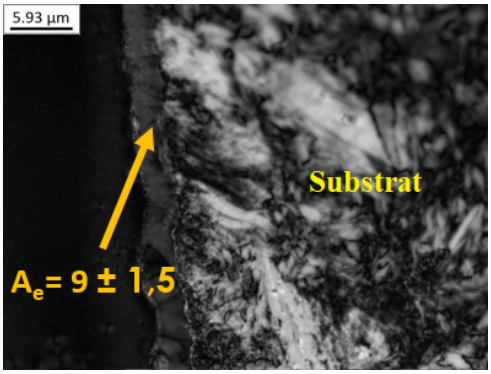
III.1.3.2 Analyses microstructurales

Tous les échantillons de la matrice d'essais ont été caractérisés à la fois par MOLP et RMS afin d'en déterminer la microstructure.

Les cartographies d'anisotropie ont permis de déterminer les A_e pour tous les échantillons. Ainsi, quel que soit le temps de dépôt, pour une même température, les A_e sont proches et les microstructures identiques (Figure III.1.3), *i.e.* comme les cinétiques, cette propriété n'est pas impactée par la durée d'élaboration.



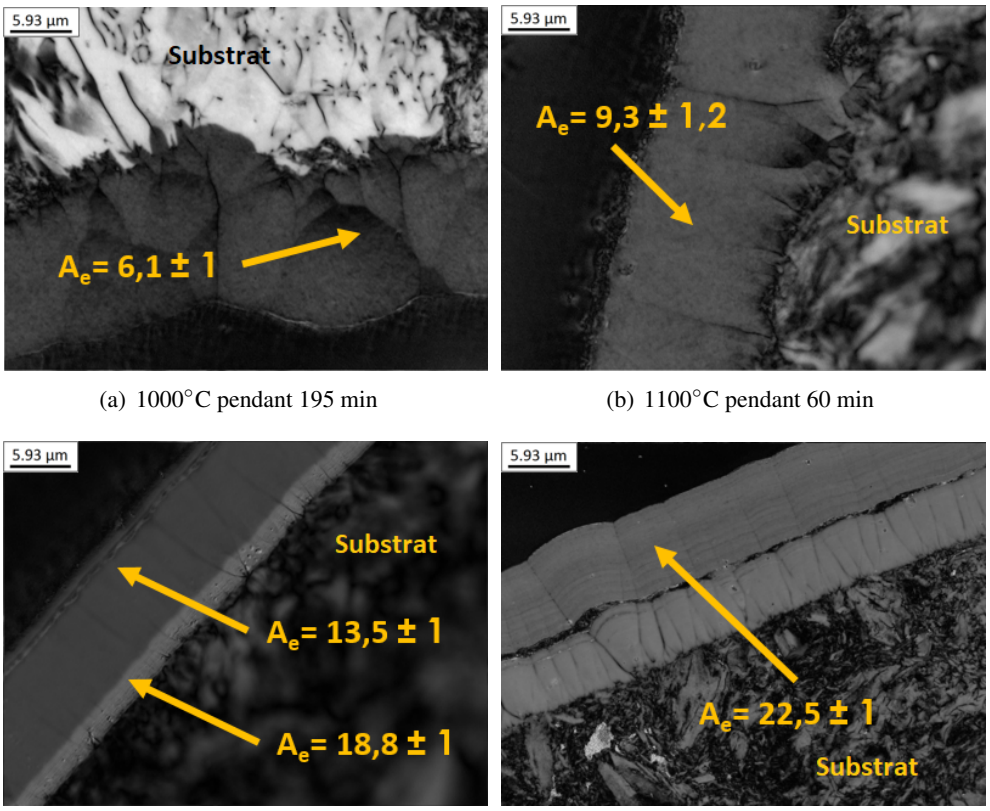
(a) Pendant 10 min (b) Pendant 17 min 30s



(c) Pendant 25 min

FIGURE III.1.3 – Cartographies d'anisotropie montrant l'influence de la durée de dépôt sur la valeur de l'angle d'extinction (A_e) pour les dépôts réalisés à 1100°C

La température de dépôt, quant à elle, impacte la valeur de l'angle d'extinction obtenue. La Figure III.1.4 montre les cartographies d'anisotropie obtenues à t_{max} pour les quatre températures considérées. Les résultats obtenus font apparaître une augmentation de l'A_e avec l'augmentation de la température. Ceci peut se traduire par l'augmentation de l'anisotropie du matériau et donc de son organisation structurale qui peut alors être considérée comme activée thermiquement. Le Tableau III.1.1 récapitule les résultats MOLP et RMS obtenus aux différentes températures (moyenne des résultats obtenus pour les différentes durées).



(a) 1000°C pendant 195 min

(b) 1100°C pendant 60 min

(c) 1200°C pendant 20 min

(d) 1300°C pendant 14 min

FIGURE III.1.4 – Cartographies d'anisotropie montrant l'influence de la température de dépôt sur la valeur de l'angle d'extinction pour les expériences à t_{max}

- Les dépôts réalisés à 1000°C présentent un A_e extrêmement faible ($A_e < 6,5°$) caractéristique d'un PyC LS. Les valeurs de $FWHM_D$ ($FWHM_D$ = 98,5 ± 0,6 cm^{-1}) obtenues par RMS confirment ces résultats ;

- Á 1100°C, la valeur d'A_e est en moyenne de 9,3 ± 1,3°. Cette valeur est encore caractéristique d'un PyC LS. Les valeurs de $FWHM_D$ ($FWHM_D$ = 138,6 ± 4,3cm^{-1}) obtenues par RMS confirment ici aussi ces résultats ;

- Á 1200°C, les échantillons présentent deux couches distinctes de PyC possédant des A_e très différents. La première couche, proche du substrat graphite, est hautement anisotrope et présente un A_e = 18,8 ± 1,3°. La RMS a permis de déduire que ce PyC était de type LRe ($FWHM_D$ = 145,0 ±1,5cm^{-1}). La seconde couche, moins anisotrope (A_e= 13,5 ± 2,3°), est une couche de PyC LL ($FWHM_D$ = 138,6 ±4,3 cm^{-1}) ;

- Ce n'est qu'à 1300°C qu'un dépôt hautement anisotropique ($A_e > 20°$) sur la totalité de l'épaisseur du revêtement est observé. La RMS réalisée sur ces échantillons donne une valeur de $FWHM_D$ de 154,6 ±1,1cm^{-1}, confirmant la présence de PyC LRe.

TABLEAU III.1.1 – Tableau récapitulant les résultats microstructuraux obtenus pour l'élaboration de PyC à partir de cyclohexane

Température (°C)	A_e (°)	$FWHM_D$ (cm^{-1})	Microstructure
1000	<6,5	98,5 ± 0,6	PyC LS
1100	9,3 ± 1,3	138,6 ± 4,3	PyC LS
1200 Couche 1	18,8 ± 1,3	145,0 ± 1,5	PyC LRe
1200 Couche 2	13,5 ± 1,4	138,6 ± 4,3	PyC LL
1300	22,5 ± 1	154,6 ± 1,1	PyC LRe

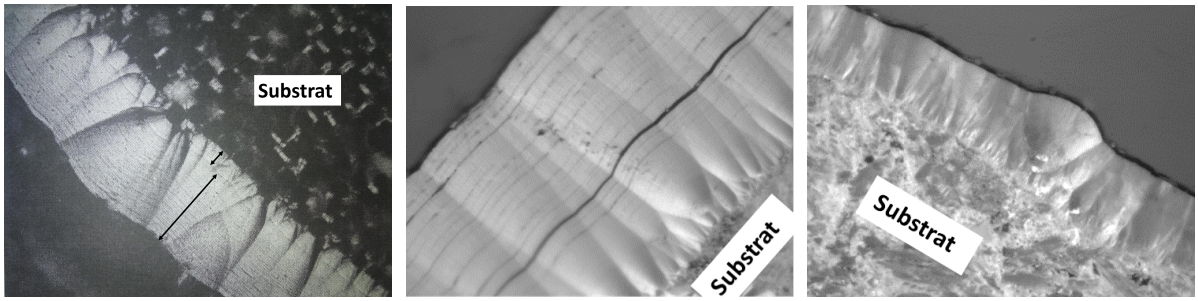
Une première conclusion peut être faite à partir de ces résultats : sur le domaine de températures et de temps de dépôt considéré, les caractérisations MOLP et RMS montrent une modulation possible de la microstructure de PyC obtenue en jouant uniquement sur le paramètre température. Ces résultats montrent également qu'il n'est pas possible d'obtenir du PyC LR dans ces conditions.

Les microstructures de PyC identifiées par D. Rovillain sur des revêtements ex-cyclohexane élaborés sur micro-kalamazoo sont globalement en accord avec les résultats de cette thèse. Cependant, un delta de 50°C est observé entre les mesures réalisées dans ces deux études. Cet écart peut facilement s'expliquer par l'existence de domaines de températures pouvant conduire au dépôt de chaque microstructure, ainsi que par les incertitudes de mesure liées à l'utilisation de la pyrométrie.

A titre de comparaison, entre 1050°C et 1100°C, D. Rovillain identifie le dépôt comme étant du PyC faiblement anisotrope, microstructure observée ici entre 1000 et 1100°C.

D. Rovillain observe également ce phénomène de dépôt de deux couches possédant deux A_e distincts à 1150°C (ici 1200°C) [Rovillain_1999]. La première couche, proche du substrat, présente un A_e élevé et est identifiée comme étant du PyC LR, alors qu'elle est identifiée ici comme étant du PyC LRe. La seconde couche, quant à elle, possède un A_e faible et est identifiée comme étant du PyC LL. Les travaux de D. Rovillain datant de 1999, la notion de LRe n'était pas connue. Ajouté au fait que ces travaux n'exploitaient pas la RMS, et compte tenu du fait que seule la connaissance de A_e ne permet pas la distinction entre les PyC LR et LRe, il devient possible d'expliquer cette différence d'interprétation. Par ailleurs, en comparant les clichés MOLP obtenus sur un dépôt identifié par D. Rovillain comme étant du PyC LR avec un cliché de PyC LRe (réalisé au cours de ses travaux avec le cyclohexane) et un cliché de PyC LR (réalisé au cours de ces travaux avec l'éthanol), il semble vraisemblable que lors de son étude, D. Rovillain ait déposé du PyC LRe (Figure III.1.5).

En effet, le dépôt de D.Rovillain possède les mêmes caractéristiques morphologiques que le dépôt de PyC LRe (Figure III.1.5). Les cônes de croissance sont larges et ont des bords lisses. De plus, lorsque l'épaisseur de dépôt devient importante, il est possible de distinguer un délaminage du dépôt, traduisant macroscopiquement les défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui n'est pas observé dans le cas du dépôt de PyC LR (Figure III.1.5, c)).



(a) (b) (c)

FIGURE III.1.5 – Comparaison des clichés MOLP d'un PyC LRe (b) et LR (c) (obtenus au cours de la présente thèse) avec un cliché réalisé pendant la thèse de D.Rovillain (a)

Ce n'est qu'à 1200°C (et ici 1300°C [2]) qu'un dépôt complet possédant un A_e élevé est observé. Dans ses travaux, D. Rovillain identifie ce dépôt comme étant du PyC LR, or ici aussi, au regard des remarques précédentes, il parait plus logique de considérer ces dépôts comme étant du PyC LRe.

Les microstructures des dépôts ex-cyclohexane identifiées au cours de cette thèse sont identiques aux microstructures identifiées dans les travaux antérieurs de la littérature, validant la reproductibilité des résultats obtenus avec le mini-kalamazoo au LCTS.

III.1.3.3 Analyse de la phase gazeuse par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

Les gaz produits lors des expériences de caléfaction à différentes températures ont été collectés puis analysés par FTIR. Pour rappel, l'influence de la durée de l'expérience n'a pas été testée. Contrairement aux cinétiques de dépôt et aux microstructures du PyC, les spectres FTIR montrent que la température du dépôt n'a pas d'influence sur la nature des gaz formés (Figure III.1.6). Quelle que soit la température, les gaz produits sont :

- le cyclohexane (C_6H_{12}) ;
- le méthane (CH_4) ;
- l'éthylène (C_2H_4) ;
- le 1,3-butadiène (C_4H_6) ;
- l'acétylène(C_2H_2).

L'augmentation de la température n'entraîne que de variation de concentration. Á ce titre, tandis que les concentrations de CH_4 et C_2H_2 augmentent avec l'élévation de la température, celle de C_4H_6 diminue et celle de C_2H_4 reste constante (Figures III.1.7 et III.1.8). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Billaud *et al.* sur la pyrolyse du cyclohexane [Billaud_1991].

2. L'expérience à 1250°C n'ayant pas été faite

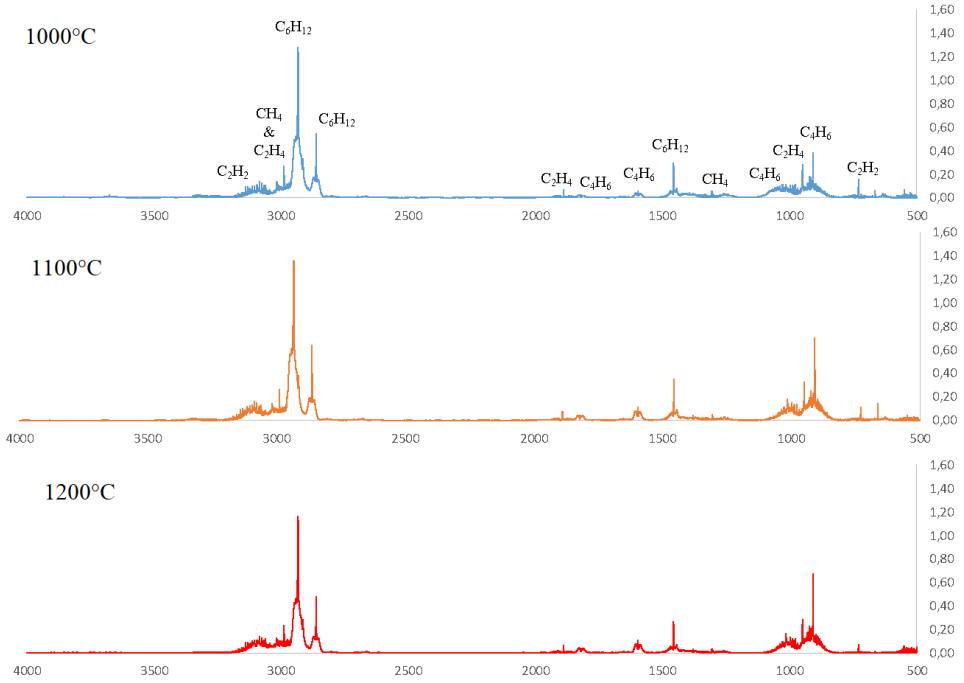


FIGURE III.1.6 – Spectres FTIR des gaz collectés à 1000, 1100 et 1200°C après de 5 min d'élaboration

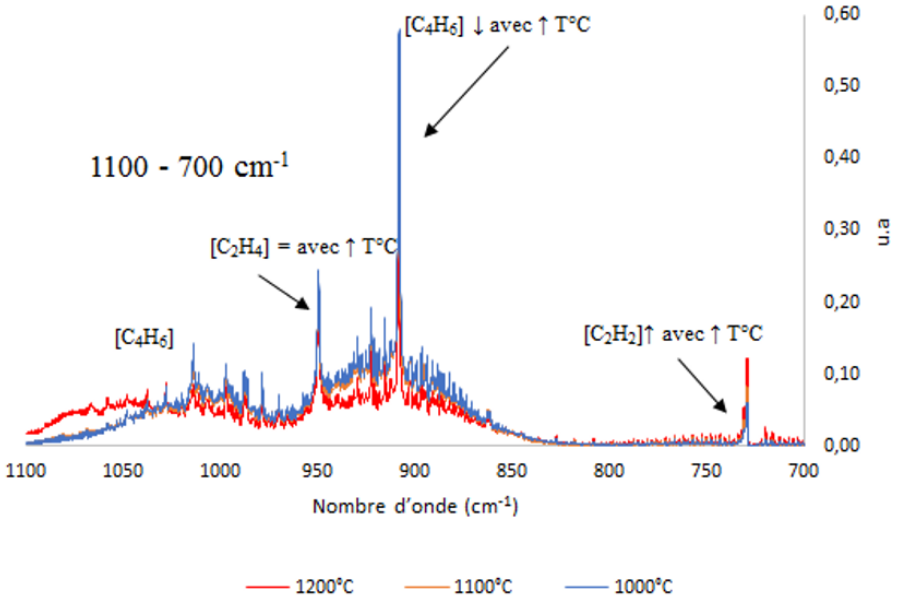


FIGURE III.1.7 – Spectres FTIR montrant l'influence de la température sur la concentration des espèces gazeuses prélevées entre 700 et 1100 cm^{-1} (normalisation par rapport au pic le plus intense du cyclohexane)

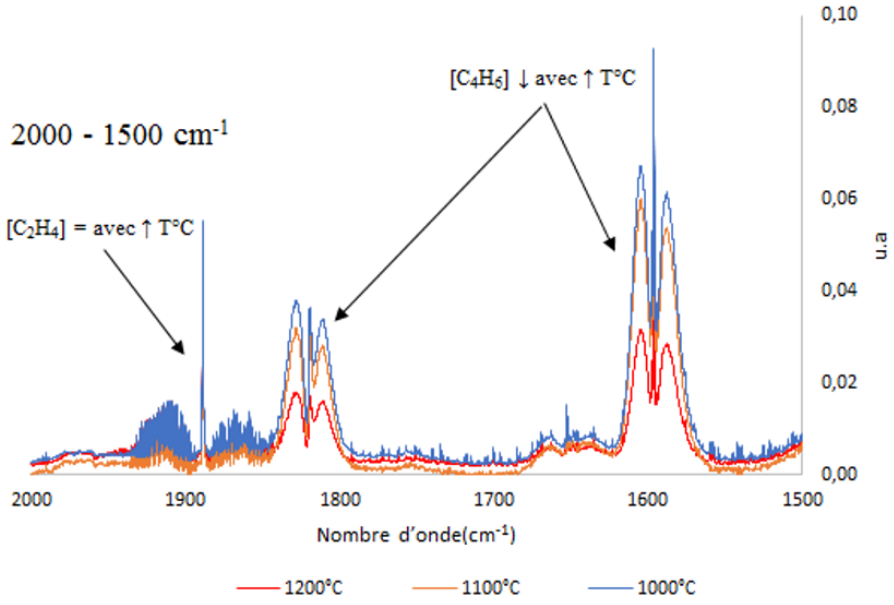


FIGURE III.1.8 – Spectres FTIR montrant l'influence de la température sur la concentration des espèces gazeuses prélevées 1500 et 2000 cm^{-1}(normalisation par rapport au pic le plus intense du cyclohexane)

III.1.3.4 Analyse des résidus liquides par Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS)

Les résidus liquides des expériences réalisées à 1000, 1100, 1200 et 1300°C ont été prélevés en fin d'expérience pour 17 min 30 s et 25 min de dépôt puis analysés par GC-MS. Il est important de noter que seul le résidu à 10 min a été analysé à 1300°C.

Des exemples représentatifs de chromatogrammes obtenus sont présentés en Figure III.1.9. Ils montrent que la température a une influence importante sur la composition chimique finale des résidus liquides. Effectivement, plus la température du dépôt augmente, plus le liquide se charge en espèces de plus en plus lourdes et notamment en HAP (Hydrocarbure Aromatique Polycyclique)[3] :

- A 1000°C (25 min), les résidus sont majoritairement constitués de cyclohexane (94%) et d'éthyl-cyclohexane (6%) ;
- A 1100°C (25 min), les résidus sont majoritairement constitués d'un mélange de cyclohexane (53%), de toluène (37%), d'éthycyclohexane (4%) et de bicyclopentadiène (5%). Des traces (<1%) de molécules plus lourdes sont identifiées, mais aucun HAP n'est présent en quantité importante ;
- A 1200°C, la quasi-totalité du cyclohexane est transformé (8% restant). Une quantité importante de toluène est encore détectée (31%), alors que seules des traces d'éthycyclohexane et de bicyclo-pentadiène (<1%) sont encore visibles. Des HAP légers, en quantité non négligeable apparaissent dans le milieu comme du styrène (27%), de l'indène (16%) et du naphtalène (15%). Des HAP plus lourds commencent également à apparaitre tel que l'acénaphtylène (2%) ;

3. Un HAP est une structure contenant au moins 2 cycles aromatiques. Un HAP léger contient jusqu'à 3 cycles alors qu'un HAP lourds possède plus de 3 cycles

- A 1300°C, une grande partie du cyclohexane est transformé (12% restant). Une quantité importante de toluène (21%) et d'éthylbenzène (6,8%) est détectée. Des HAP légers sont présents en quantité non négligeable : styrène (21,5%), indène (10%), naphtalène (15%), acénaphtylène (5%), méthylnaphtalène (2%) et fluorène (1%). Pour terminer, des HAP lourds sont également présents en quantité suffisamment importante pour être quantifiée : phénanthrène (2%), méthylenenaphénanthrène (0,7%) et fluoranthène (0,8%).

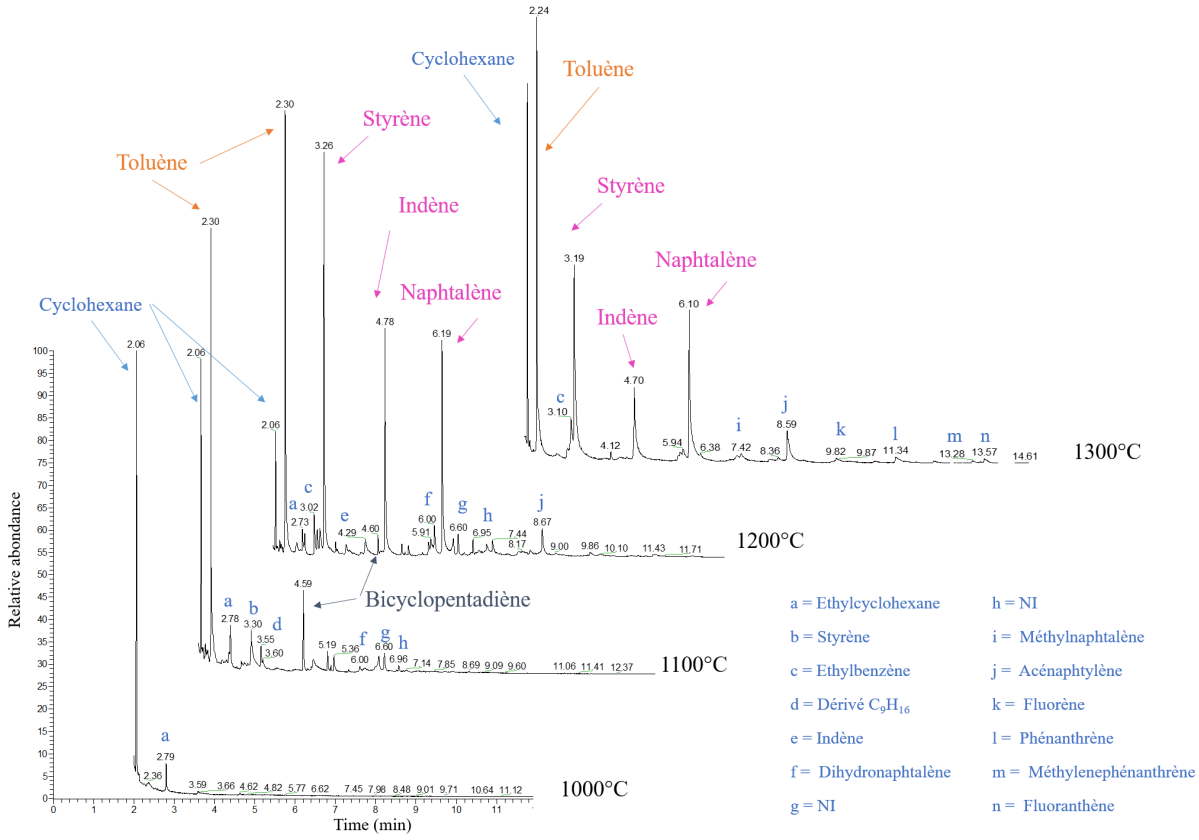


FIGURE III.1.9 – Chromatogrammes obtenus sur les résidus liquides analysés par GC-MS à 1000°C, 1100°C, 1200°C (pour une durée de 25 min) et à 1300°C pour une durée de 10 min

Ainsi, l'augmentation de la température des dépôts conduit à la formation d'espèces de plus en plus lourdes au sein des résidus liquides. Á 1000°C, une faible proportion du précurseur est transformée, alors qu'à 1300°C, il reste peu de cyclohexane dans le système aux profits de HAP légers et lourds qui deviennent quantifiables.

La Figure III.1.10 montre l'influence du temps de dépôt sur la quantité de styrène, d'indène et de naphtalène du milieu liquide à 1200°C. L'augmentation de ce paramètre entraine une hausse de la concentration de ces trois espèces d'environ 4%.

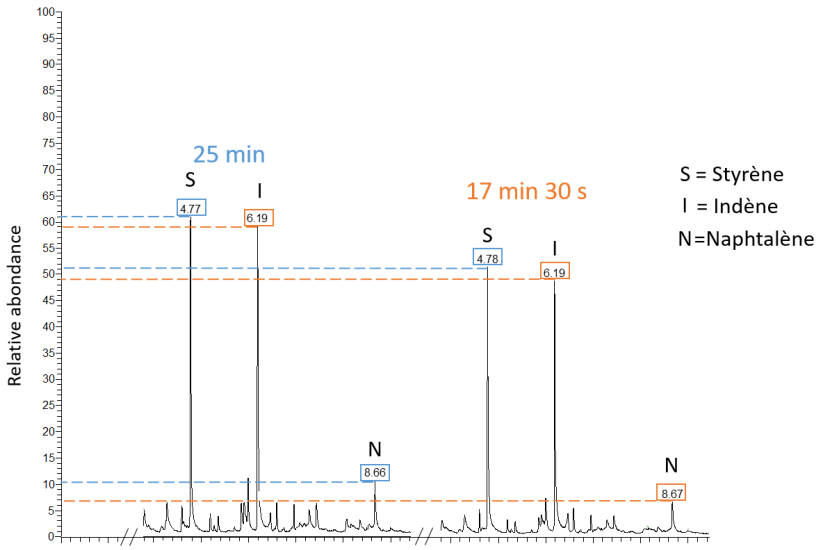


FIGURE III.1.10 – Chromatogrammes montrant les résultats de l'analyse des résidus liquides à 1200°C pour 17 min 30s et 25 min : zoom sur les pics du styrène, de l'indène et du naphtalène

Les espèces détectées dans cette étude sont semblables à celles trouvées par D. Rovillain pendant ses travaux de recherche. Cette caractérisation confirme encore une fois la reproductibilité des expériences de caléfaction.

Pour conclure sur cette analyse, quelle que soit la durée de l'expérience, l'élévation de la température conduit à l'apparition de nouvelles molécules plus lourdes dans les résidus liquides. L'augmentation de la durée du dépôt conduit uniquement à la hausse de la concentration des espèces présentes.

III.1.4 Mise en place d'un modèle de dépôt de PyC par caléfaction à partir de cyclohexane

Le mécanisme de dépôt de PyC par CVI/CVD à partir d'hydrocarbures légers, tels que le méthane ou le propane, a déjà fait l'objet de plusieurs travaux [Dong_2002, Norinaga_2006, Le Poche_2005, Langlais_2005, Vignoles_2004]. Un modèle a même été développé par H. Le Poche lors de ses travaux de thèse [Le Poche_2005]. Ce modèle n'ayant pas été établi pour la caléfaction, il est proposé dans la suite de cette partie, de le transposer à ce procédé.

Dans le cas de la caléfaction, quelques différences avec la CVD sont à prendre en compte. La différence principale est l'utilisation de cyclohexane liquide en tant que précurseur, une molécule plus lourde que celle usuellement utilisée en CVD. De plus, le réacteur est ouvert et travaille à pression atmosphérique. Enfin, le ratio surface/volume (S/V) est infini dans les conditions de dépôt. Malgré ces différences, les dépôts obtenus par caléfaction se faisant à partir des gaz contenus dans le film de caléfaction, les observations faites dans ces travaux ont pu être confrontées aux résultats obtenus en CVD.

III.1.4.1 Modèle réactionnel issu de la littérature

Dans leurs travaux, Huttingër *et al.* ont étudié le dépôt de PyC à partir d'hydrocarbures légers en combinant analyses microstructurales et FTIR [Huttingër_1999]. Les résultats obtenus ont permis d'expliquer dans un modèle la relation existant entre la microstructure du PyC et la formation de HAP [Huttingër_1999]. Ainsi, ils ont pu conclure que :

1. le PyC faiblement anisotrope était obtenu à basse température, basse pression, pour des temps de séjour courts et un ratio S/V important, conditions qui ne favorisent pas la formation de HAPs ;

2. le PyC fortement anisotrope était obtenu à haute température, haute pression, long temps de séjour et pour un faible ratio S/V, conditions qui favorisent quant à elles, la formation de HAP lourds dans la phase gazeuse [Hu_2003, De Pauw_2003, Dong_2002,Norinaga_2006]. Cette étude ne fait pas de distinction entre les PyC LR et LRe qui sont regroupés sous l'appellation « PyC fortement anisotropes ». Or, d'après les résultats obtenus dans cette thèse, la production de HAP lourds semble favorable au dépôt de PyC LRe seulement.

Des travaux plus récents effectués par H. Le Poche [Le Poche_2003] sur le dépôt de PyC par CVD à partir de propane font eux, la distinction entre ces deux formes de PyC. Les expériences menées à 950°C en faisant varier la pression et le temps de séjour, ont permis d'identifier les molécules conduisant au dépôt de chaque microstructure [Le Poche_2005, Langlais_2005, Vignoles_2004] grâce à l'utilisation de la MOLP, de la RMS, et de la FTIR. Toutes ces caractérisations l'ont conduite à proposer le modèle de dépôt suivant (Figure III.1.11) :

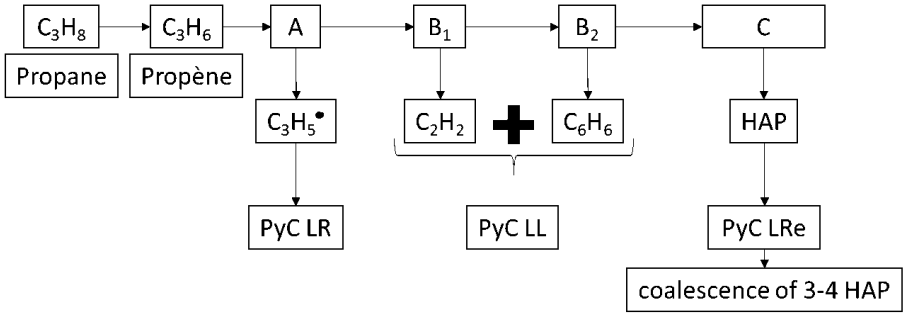


FIGURE III.1.11 – Schéma du modèle de dépôt de PyC proposé par H. Le Poche [Le Poche_2003]

A partir de ces travaux, elle a pu conclure que le dépôt de PyC LRe est relié à la formation de HAP lourds. Il n'est alors visible qu'à hautes températures et/ou au long temps de séjour, conditions favorables à la production de HAP du fait de la maturation du précurseur. Plus précisément, elle explique que cette microstructure se formerait consécutivement à la coalescence de HAP, expliquant ainsi son haut degré d'anisotropie. En effet, les HAP sont des molécules plutôt planes formées de cycles aromatiques conduisant à des structures localement très organisées.

Le dépôt de PyC LL semble être obtenu à partir de molécules plus petites (C_2H_2 et C_6H_6) produites à des temps de séjour et températures moyennes. La faible anisotropie de ces dépôts peut être expliquée par la formation de cycles C_5 dans le dépôt, issus de l'adsorption de C_2H_2 au niveau des bords « zig-zag » ou « bateau » présents sur les plans graphéniques. Cette incorporation brise alors l'organisation du matériau en y introduisant des défauts en grand nombre [Le Poche_2005, Langlais_2005, Vignoles_2004].

Le point majeur des travaux de H. Le Poche est l'attribution du dépôt de PyC LR à de petites molécules. En effet, le PyC LR apparait pour les temps de séjour très faibles ou un rapport surface/volume élevé, impliquant que les molécules mises en jeu proviennent des premiers produits de craquage. La théorie développée est la « C_3 route theory », qui est l'adsorption de molécules C_3 sur les bords « zig-zag » ou « bateau » présents sur les plans graphéniques (Figure III.1.12). Cette théorie conduit à la formation de cycles C_6 et donc à un matériau très organisé et de fait fortement anisotropique. Cette hypothèse est

renforcée par l'observation d'une transition LR → LL, lorsque la température de dépôt augmente, et donc la concentration en C_2H_2.

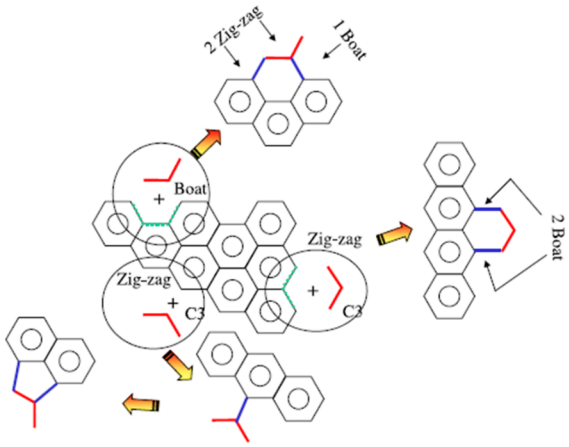


FIGURE III.1.12 – Shéma de la formation de molécules C_6 par adsorption de molécules C_3 sur les bords "zig-zag" et « bateau » des plans de graphène [Le Poche_2005]

En croisant les informations issues de ce travail de thèse avec les résultats antérieurs de la littérature, il devient possible de proposer un modèle sur le dépôt de PyC à partir de cyclohexane en caléfaction.

III.1.4.2 Proposition d'un modèle réactionnel pour le dépôt de PyC par caléfaction du cyclohexane

Au regard de tous ces résultats, il apparait que les phénomènes mis en jeu en caléfaction soient similaires à ceux mis en jeu en CVD. Il est donc possible de déduire que la première étape correspond au craquage du cyclohexane en de plus petites molécules (méthane, acétylène, éthylène, 1,3-butadiène détectés par FTIR). Sous l'effet du temps et de la température, ces molécules vont se recombiner pour former des molécules de plus en plus lourdes (toluène, styrène, indène, naphtalène, acénaphtylène). Ces conclusions légitiment alors le modèle de dépôt suivant (Figure III.3.39) :

- Le dépôt d'une couche complète de PyC LRe ne serait possible que si la quantité de HAPs lourds dans le milieu est suffisamment élevée pour être quantifiée. Cette hypothèse est soutenue par les résultats obtenus lors des dépôts de PyC élaboré à 1300°C. La fine couche de PyC LRe observée à 1200°C est ainsi considérée comme transitoire. L'hypothèse avancée est que cette température de dépôt ne permet pas d'entretenir la formation suffisante des espèces nécessaires au dépôt de PyC LRe. Le dépôt bascule alors vers le dépôt de PyC LL (cf échantillons réalisés à 1200°C III.1.3.2) ;

- Le PyC LL serait issu de la production de C_2H_2 et de la présence de molécules $C_{n(6<n10)}H_x$ et de HAPs légers. Ces deux conclusions s'appuient sur l'analyse des résidus liquides obtenus à 1100°C ;

- Le dépôt de PyC LR n'ayant pas été observé, l'hypothèse de dépôt proposée par H. Le Poche a été conservée. Il se formerait consécutivement à l'adsorption de molécules C_3 sur les bords des plans de graphène ;

- Le dépôt de PyC LS n'est pas représenté dans le modèle. Il est obtenu à basse température. D'après les résultats observés en GC-MS, les seules espèces présentes sont : le cyclohexane et l'éthylcyclohexane. L'hypothèse développée pour ce dépôt est la suivante : la température de dépôt

n'est pas assez élevée pour permettre l'organisation des USB. Ce désordre expliquerait la faible anisotropie de ces dépôts.

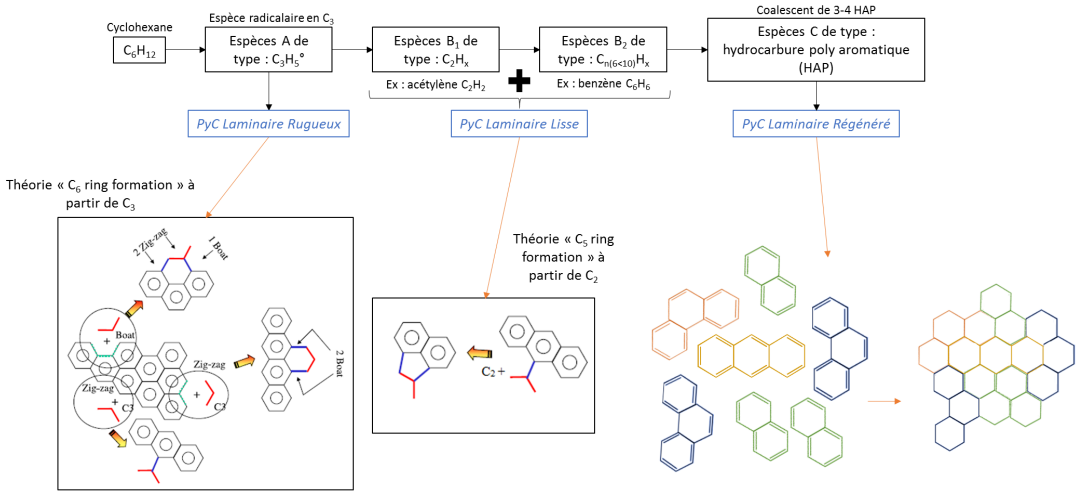


FIGURE III.1.13 – Modèle de dépôt de PyC par caléfaction à partir de cyclohexane proposé d'après les résultats de ces travaux de thèse

III.1.5 Conclusion

L'utilisation du cyclohexane en caléfaction a permis, par comparaison avec les résultats de thèse de D. Rovillain, de valider la transposition et les modifications apportées au réacteur. Au regard des résultats obtenus, il semble que la caléfaction soit un moyen robuste permettant la reproductibilitées des expériences.

Les expériences réalisées à partir de cyclohexane ont permis de proposer un modèle reliant la nature des espèces chimiques présentes en fin de réaction avec la microstructure de PyC. Ainsi, dans les conditions étudiées, il s'avère que l'utilisation de cyclohexane ne soit pas favorable au dépôt de PyC LR. Lorsque la température de dépôt est élevée, ce précurseur en se craquant, forme des espèces légères (méthane, acétylène) qui en se recombinant entres elles et/ou avec des espèces plus lourdes, tendent à rapidement former des molécules $C_{n(6<n10)}H_x$, mais également des HAP légers et lourds conduisant respectivement au dépôt de PyC LL et LRe.

D'après les travaux antérieurs menés en CVI et ceux réalisés dans ces travaux de thèse, l'utilisation d'une molécule plus petite ou pouvant donner des espèces C_3 et/ou limitant la production de HAP doit être privilégiée afin d'obtenir du PyC LR. En effet, il a été démontré que la formation de HAP, favorisée par l'utilisation de molécules lourdes et d'une température de dépôt élevée, n'est propice qu'au dépôt hautement anisotrope de type PyC LRe.

Pour toutes ces raisons, l'utilisation d'hydrocarbures liquides ne parait pas favorable au dépôt de PyC LR. De plus, le durcissement de la réglementation REACh devrait contraindre les industriels à proscrire l'utilisation de tels précurseurs. De nouveaux précurseurs, répondant à cette législation, doivent être trouvés pour remplacer les précurseurs actuels. Beaucoup de travaux de la littérature étudient la pyrolyse de la cellulose [Wu_2002] ou de la lignine [Sudo_1992, Fadla_2002] dans le cadre du développement de nouvelles générations de fibres de carbone. Dans une démarche similaire, des travaux traitant du dépôt de PyC à partir d'éthanol en CVI/CVD, ont été initiés. Ainsi, afin de garder le lien avec les procédés voie gazeuse, l'utilisation d'alcool a donc été privilégiée pour la suite de ces travaux de thèse.

Chapitre III.2

Revêtements PyC réalisés à partir d'éthanol

Ce deuxième chapitre décrit les résultats obtenus avec l'utilisation de l'éthanol en tant que précurseur de caléfaction. La première partie de ce chapitre décrit les avantages de ce précurseur qui ont motivé la réalisation d'essais de caléfaction. La démarche expérimentale, similaire à celle utilisée pour le cyclohexane, sera présentée. Ensuite, les résultats expérimentaux seront exposés et discutés. Enfin, les résultats obtenus seront confrontés au modèle établi précédemment et ce, dans l'objectif de le renforcer.

III.2.1 Introduction

Le durcissement de la législation sur l'impact environnemental des entreprises pousse les industriels à repenser leurs moyens de production. Depuis quelques années, des recherches sur le remplacement de ces précurseurs hydrocarbures par des précurseurs moins nocifs ont ainsi été menées.

Parmi ces travaux de recherche, une piste de recherche initiée est l'utilisation d'éthanol pour la fabrication de matrice PyC [Yan_2008, Ren_2014, Ren_2015, Liu_2010, Liu_2011, Regiani_2014]. En effet, il apparait que la pyrolyse d'éthanol conduit principalement à la formation de H_2O par la réaction suivante [Aghsaee_2015] :

$$CH_3-CH_2-OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$$

Deux autres équations de pyrolyse de l'éthanol sont décrites dans la littérature [Li_2011, Aghsaee_2015] :

$$CH_3-CH_2-OH \longrightarrow CH_3 + CH_2OH$$
$$CH_3-CH_2-OH \longrightarrow C_2H_5 + OH$$

En parallèle de ces études thermodynamiques, les travaux de X. Yan *et al.* montrent la faisabilité d'élaborer des composites C_f/C par CVI à partir d'éthanol. Ainsi, dans une démarche similaire, il a été décidé d'étudier ce précurseur en caléfaction.

Afin de confirmer son potentiel et valider son utilisation, un essai dit de "faisabilité" sur le réacteur n° 1 a été réalisé. Les températures et durées associées sont décrites sur la Figure III.2.1. Les températures ont été choisies en fonction des travaux précédents sur la caléfaction du cyclohexane, tandis que les durées de dépôt ont été arbitrairement sélectionnées.

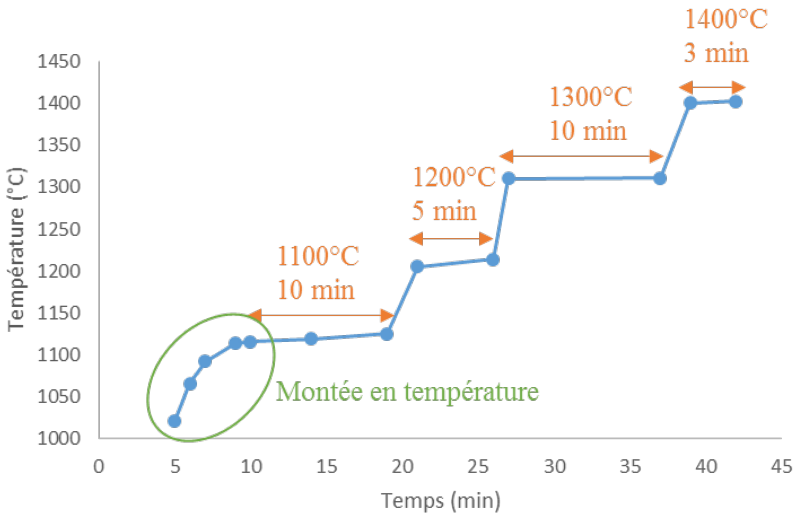


FIGURE III.2.1 – Paramètres expérimentaux utilisés pour l'essai de faisabilité sur l'éthanol

L'analyse préliminaire en MOLP du dépôt obtenu fait apparaitre quatre couches distinctes de quatre PyC possédant des angles d'extinctions différents et donc correspondant à quatre microstructures de PyC différentes (figure III.2.2). A partir des valeurs de A_e, on obtient l'enchaînement de microstructures suivantes :

substrat → PyC A → PyC LS → PyC LR ou LRe → PyC LL

Après caractérisation par RMS, une couche de PyC LR a bien été déposée (A_e=23,1 ±1,5° et $FWHM_D$ = 80,2 ±2 cm^{-1}). Il est important de rappeler que cette microstructure n'avait pas été observée lors des essais avec le cyclohexane.

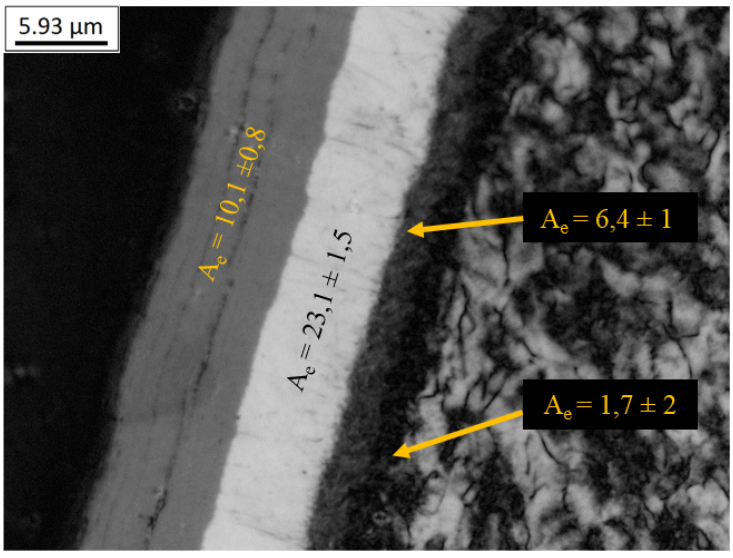


FIGURE III.2.2 – Cartographie d'anisotropie de l'essai de faisabilité sur l'éthanol

Ce premier essai ayant permis le dépôt de plusieurs microstructures de PyC, dont du PyC LR, son étude complète a donc été réalisée. Outre cet aspect, il est important de mentionner que la fonction alcool présente sur EtOH autorise le greffage d'hétéroatome et notamment le Silicium. Cette caractéristique permettra de faire un pendant avec l'étude des précurseurs de Si-O-C.

III.2.2 Démarche expérimentale

Afin de décorréler la contribution de chaque température, des essais à iso-température (1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C) pour les quatre mêmes temps de dépôt étudiés avec le cyclohexane (10 min, 17 min 30 s, 25 min et t_{max}) ont été réalisés. De plus, les observations faites à l'issue de ces essais ont nécessité la réalisation d'essais complémentaires afin de mieux comprendre les phénomènes observés. Ainsi, des essais tous les 25°C entre 1200°C et 1350°C ont également été effectués.

Similairement à l'étude précédente sur le cyclohexane, les caractérisations MOLP et RMS ont été conduites sur la totalité des échantillons. Par ailleurs, les phases liquides des échantillons élaborés à 17 min 30 s, 25 min et t_{max}, pour toutes les températures, ont été analysées par GC-MS.

L'analyse de la phase gazeuse n'a pu être menée du fait notamment de la présence d'eau comme produit de réaction qui masque les contributions des autres espèces chimiques produites. Cette hypothèse a été confirmée par un essai réalisé sur une phase gazeuse prélevée lors d'un essai à 1300°C. L'analyse du spectre obtenu ne permet pas de clairement d'identifier d'autres contributions que celle de la liaison OH.

In fine, comme l'éthanol permet le dépôt de PyC LR, l'ensemble des caractérisations menées doivent permettre de généraliser le modèle proposé sur le dépôt de PyC en caléfaction et plus particulièrement sur la compréhension d'apparition du PyC LR.

La démarche complète pour l'élaboration de PyC à partir d'éthanol peut être résumée par la Figure III.2.3.

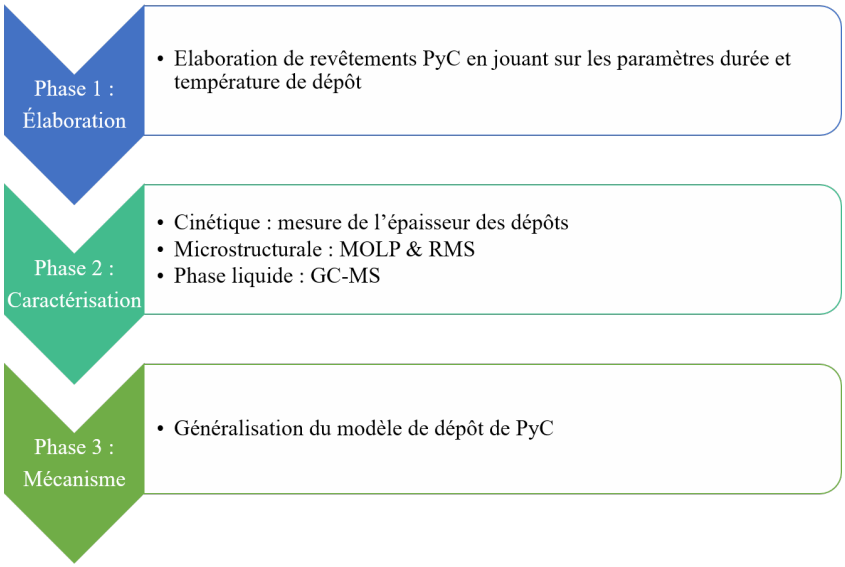


FIGURE III.2.3 – Démarche expérimentale suivie pour l'élaboration et la caractérisation de revêtements PyC élaborés à partir d'éthanol

III.2.3 Résultats expérimentaux

III.2.3.1 Exploitation des cinétiques

Tout comme dans le cas du cyclohexane, les vitesses de dépôt, exprimée en (μm/h), ont été déterminées en mesurant l'épaisseur des dépôts sur les clichées MO à l'aide du logiciel Image J en y ajoutant une

erreur systématique de mesure de ± 2 pixels. Six mesures sont effectuées sur chaque échantillon.

TABLEAU III.2.1 – Vitesse de dépôt obtenues pour l'élaboration de PyC à partir d'éthanol

	Vitesse de dépôt (μm/h)			
	10 (min)	17,5 (min)	25 (min)	tmax
1100 °C	9,4 ± 0,7	7,7 ± 0,3	8,3 ± 0,8	8,5 ± 0,4
1150 °C	-	-	15,0 ± 0,9	-
1200 °C	25,2 ± 1,3	26,8 ± 2,1	25,6 ± 2,3	25,3 ± 0,7
1225 °C	-	-	40,3 ± 5,3	-
1250 °C	-	-	35,9 ± 5,4	-
1275 °C	-	-	48,6 ± 3,2	-
1300 °C	50,5 ± 8,0	53,4 ± 2,1	48,1 ± 9,2	-
1325 °C	-	-	30,61 ± 2,7	-
1350 °C	-	-	139,4 ± 19,6	-
1400 °C	199,4 ± 7,8	168,0 ± 16,0	191,92 ± 6,42	191,92 ± 6,42

Le Tableau III.2.1 et la Figure III.2.4 montrent que quelle que soit la température, il n'y pas d'influence de la durée de dépôt sur la cinétique. En outre, l'influence de la température sur la cinétique de dépôt du PyC peut être décrite par une loi d'Arrhénius.

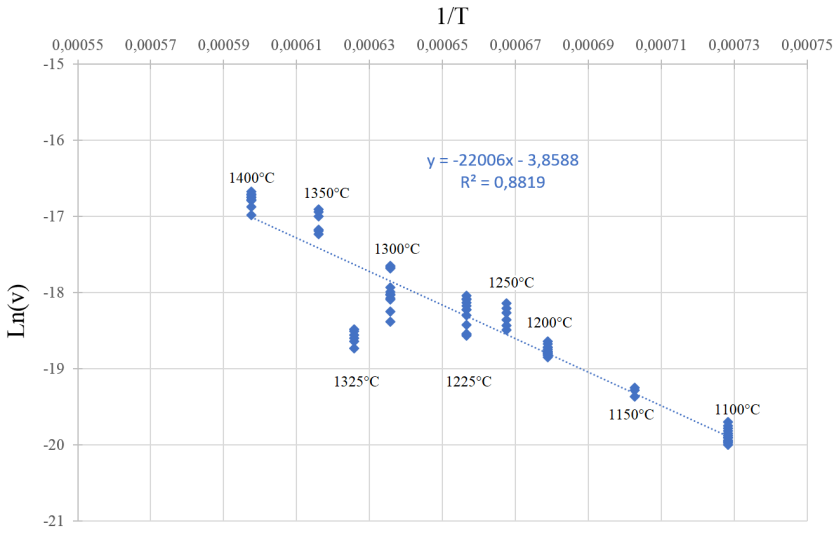


FIGURE III.2.4 – Tracé de la loi d'Arrhénius pour le dépôt de PyC à partir d'éthanol

Bien que toutes les vitesses mesurées suivent globalement une loi d'Arrhenius, un écart notable entre la courbe modèle et la valeur expérimentale est observé à 1325°C. En tenant compte de cette observation, l'énergie d'activation a été calculée à partir de tous les points expérimentaux, mais également en excluant le point à 1325°C. Les calculs donnent les résultats suivants :

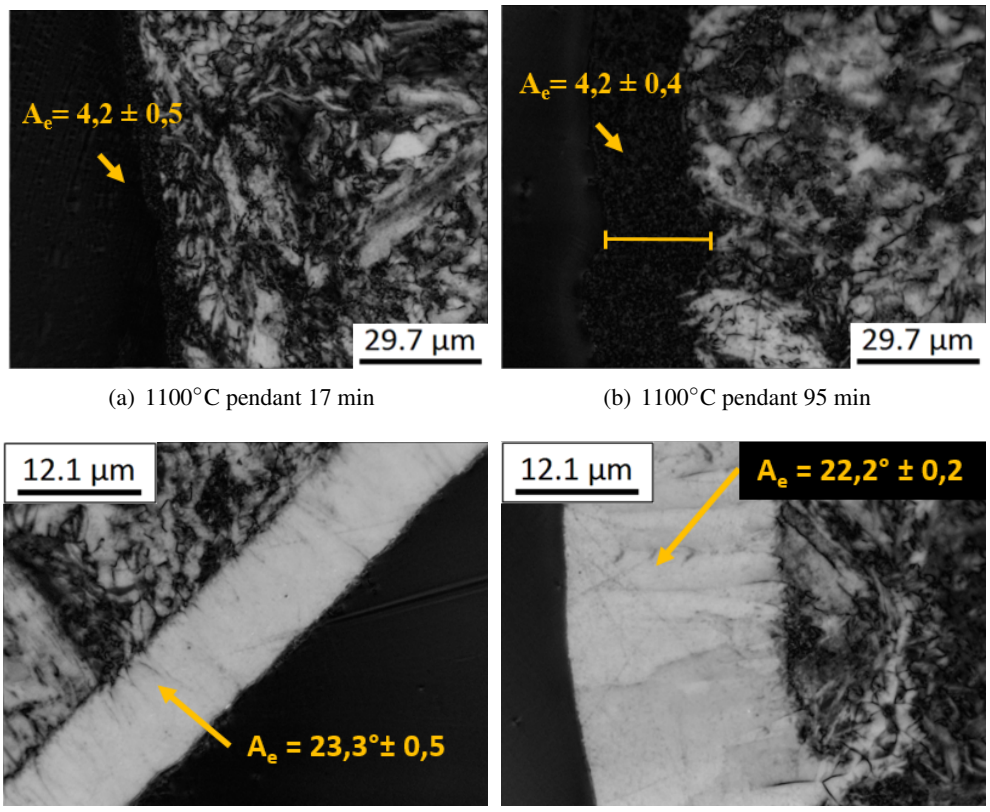
$$\mathbf{E_{a\ (tous\ les\ points\ expérimentaux)} = 182{,}9 \pm 7{,}5\ kJ.mol^{-1}}$$
$$\mathbf{E_{a(1325°C\ exclu)} = 194{,}7 \pm 4{,}3\ kJ.mol^{-1}}$$

Ces deux résultats montrent que les paramètres cinétiques obtenus avec les deux régressions peuvent être considérées comme proches compte tenu des écart-types mesurés. Toutefois, bien que l'écart relevé à 1325°C ne semble pas impacter la loi d'Arrhenius, ce point ne sera pas pris en compte dans la détermination de la loi et, une étude poussée sera menée afin d'en comprendre l'origine. Á ce titre, l'analyse de la microstructure des revêtements pourra apporter un élément de réponse quant à la chute de la vitesse de dépôt observée à 1325°C.

III.2.3.2 Analyses microstructurales

Tous les échantillons de la matrice d'essais ont été caractérisés à la fois par MOLP et RMS afin d'en déterminer la microstructure. Les cartographies d'anisotropie obtenues après traitement numérique des clichés pris par MOLP ont permis de déterminer les angles d'extinction pour la totalité des échantillons.

Á iso-température, les durées d'élaboration étudiées n'ont pas d'influence sur la microstructure du PyC obtenu. Ainsi, quelle que soit la durée de dépôt, et pour une même température, les A_e sont proches et correspondent à la même microstructure de PyC (Figure III.2.5). Cette observation a été faite à toutes les températures étudiées. Ces résultats suivent le même comportement que celui observé avec le cyclohexane.



(a) 1100°C pendant 17 min

(b) 1100°C pendant 95 min

(c) 1300°C pendant 17 min

(d) 1300°C pendant 35 min

FIGURE III.2.5 – Cartographie d'anisotropie montrant l'effet de la durée de dépôt sur la valeur de l'angle d'extinction à 1100°C et 1300°C

En accord avec le résultat préliminaire, il est remarqué que la température modifie quant à elle, la valeur de l'angle d'extinction et donc la microstructure du PyC déposé (Figure III.2.6).

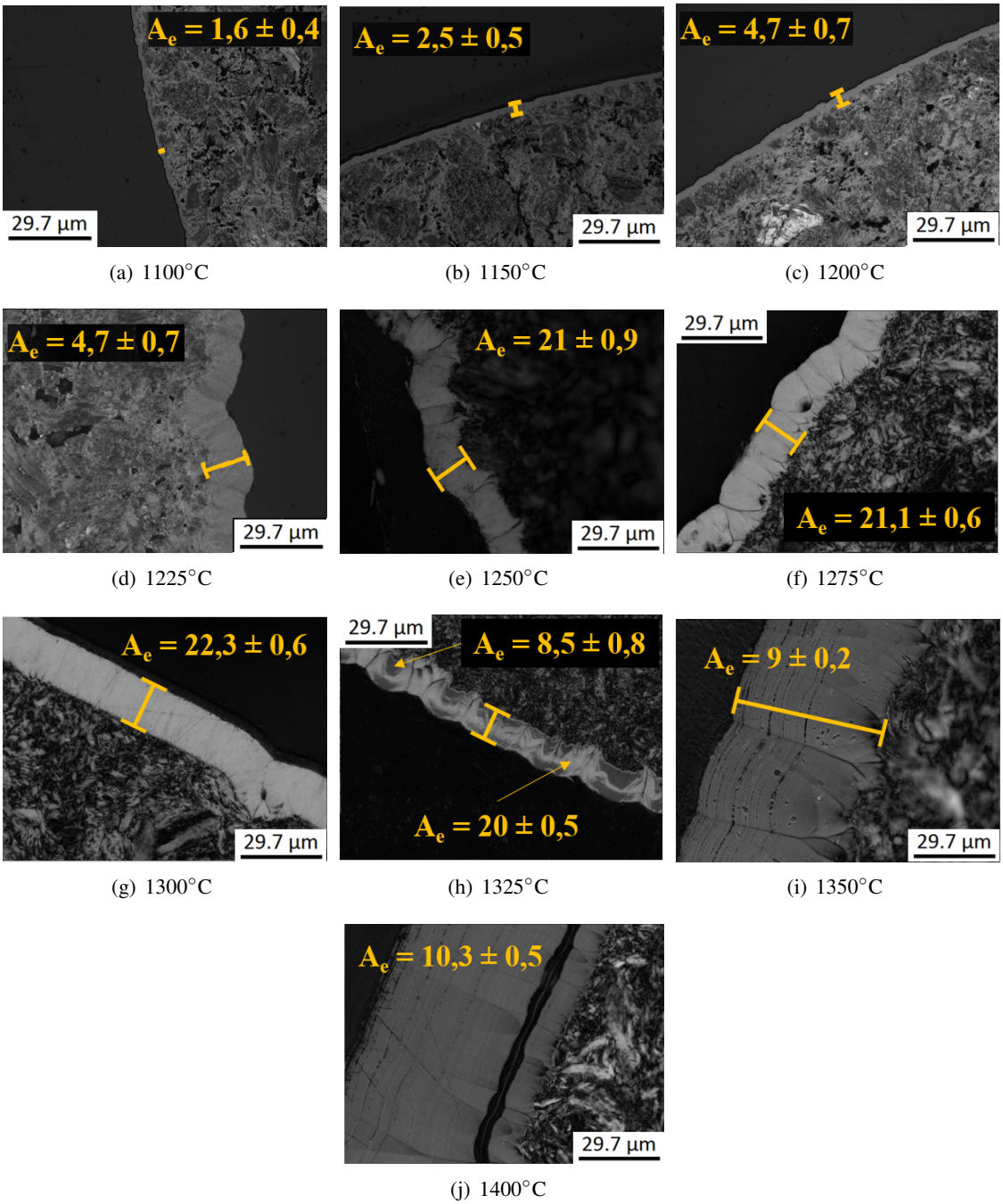
Les mesures réalisées sur les cartographies d'anisotropie montrent une augmentation de la valeur de A_e du PyC déposé jusqu'à 1350°C, puis une diminution jusqu'à 1400°C :

- Les dépôts réalisés à 1100°C et 1150°C ont un A_e compris entre 4,4 ±0,4° et 5,2 ±0,5°, caractéristique d'un PyC A ;
- Les dépôts réalisés à 1200°C et 1225°C ont un A_e déterminé autour de 7,3 ±0,7°, caractéristique d'un PyC LS ;
- Les dépôts réalisés à 1250°C, 1275°C et 1300°C ont un A_e compris entre 22,8 ±1° et 24 ±0,6°, caractéristique d'un dépôt de PyC hautement anisotropique pouvant être du PyC LR ou du PyC

LRe. La RMS au travers de la mesure de $FWHM_D$, permet d'affirmer que le PyC déposé est de type PyC LR ($FWHM_D$ = 80,3 ± 2,5 cm^{-1}) ;

- Les dépôts réalisés à 1350°C et 1400°C ont un A_e compris entre 11 ±0,2° et 12,5 ±0,5°, caractéristique du PyC LL ;

- Les dépôts réalisés à 1325°C présentent des cartographies d'anisotropie très particulières où deux A_e distincts sont observables (voir Figure III.2.6.h)). En effet, les zones foncées (faiblement anisotropes) présentent un A_e de 11,5 ±0,8° caractéristique d'un PyC LL, alors que les zones plus claires (fortement anisotropes) ont un A_e de 21,8 ±0,6° caractéristique d'un PyC LR. Au regard de précédents résultats, cette zone de températures semble correspondre à la température de transition entre le PyC LR, observé entre 1250°C et 1300°C, et le PyC LL observé à plus hautes températures. A cette température, il semble que les dépôts de PyC LR et de PyC LL se fassent aléatoirement et sans organisation particulière. Toutefois, de légères variations locales de température, induites par le procédé ou bien par la formation du dépôt (propriété thermique des différentes microstructures), peuvent expliquer la particularité de ce dépôt. Ainsi, les zones identifiées comme du PyC LR auraient vu une température inférieure à celle des zones correspondant au dépôt de PyC LL. L'analyse conjointe des résultats cinétiques et microstucturaux permet de poser les premières hypothèses sur le dépôt obtenu à 1325°C. Cette température correspond à la frontière entre deux domaines de microstructures distinctes. Cette compétition peut vraisemblablement expliquer la chute de la vitesse de dépôt observée à cette température, justifiant l'écartement de cette température de la loi cinétique.



(a) 1100°C (b) 1150°C (c) 1200°C

(d) 1225°C (e) 1250°C (f) 1275°C

(g) 1300°C (h) 1325°C (i) 1350°C

(j) 1400°C

FIGURE III.2.6 – Clichés MO ou cartographies d'anisotropie d'échantillons élaborés durant 25 min à partir d'éthanol à différentes températures

Le Tableau III.2.2 rassemble la totalité des valeurs de A_e et de $FWHM_D$ obtenues respectivement par MOLP et RMS, pour toutes les températures de l'étude.

TABLEAU III.2.2 – Tableau récapitulatif des valeurs moyennes de A_e et $FWHM_D$ obtenues pour chaque température de dépôt

Température de dépôt (°C)	A_e (°)	$FWHM_D$ (cm^{-1})	Microstructure
1100	$4{,}4 \pm 0{,}4$	$55{,}4 \pm 2{,}0$	A
1150	$5{,}2 \pm 0{,}5$	$60{,}8 \pm 1{,}4$	LS
1200	$7{,}3 \pm 0{,}7$	$63{,}2 \pm 5{,}7$	LS
1225	$7{,}3 \pm 0{,}7$	$67{,}4 \pm 0{,}8$	LS
1250	$22{,}8 \pm 0{,}9$	$78{,}76 \pm 3{,}4$	LR
1275	$22{,}9 \pm 0{,}6$	$72{,}4 \pm 5{,}2$	LR
1300	$24 \pm 0{,}6$	$82{,}3 \pm 7{,}8$	LR
1325	$21{,}8 \pm 0{,}6$	-	LR
	$11 \pm 0{,}6$	-	LL
1350	$11{,}5 \pm 0{,}2$	$89{,}8 \pm 1{,}5$	LL
1400	$12{,}4 \pm 0{,}5$	$91{,}4 \pm 1{,}9$	LL

Ainsi, quelle que soit la température de dépôt ou la durée de l'expérience, aucun PyC LRe n'est observé lorsque l'éthanol est utilisé en tant que précurseur, contrairement au cyclohexane. Cette conclusion peut trouver son explication dans la nature des espèces chimiques à l'origine de la formation du PyC LR et LRe. En effet, d'après le modèle proposé dans le paragraphe III.1.4, le PyC LRe se forme lorsqu'une quantité suffisante de HAP est détectée dans le milieu réactionnel à l'issue de l'expérience. L'éthanol avait été choisi afin de limiter la production de HAP en caléfaction. De ce fait, l'absence de PyC LRe dans le domaine de températures étudié, semble cohérente. Toutefois, afin de valider cette hypothèse, certains résidus liquides issus des expériences de caléfaction ont été analysés par GC-MS.

Pour conclure, cette section a permis l'identification de la microstructure de chacun des revêtements déposés à partir d'éthanol. Pour la première fois dans cette thèse, du PyC LR a été déposé par caléfaction entre 1250°C et 1300°C. En associant l'analyse des résidus liquides, les données cinétiques et microstructurales, il sera possible de proposer un modèle plus complet.

III.2.3.3 Analyse des résidus liquides par GC-MS

Afin de valider les hypothèses émises au cours du développement du modèle réactionnel proposé au chapitre précédent, les résidus liquides issus des essais réalisés à 1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C ont été analysés par GC-MS. Les chromatogrammes obtenus (Annexe C) permettent d'identifier les espèces présentes ainsi que leurs concentrations. Des analyses réalisées pour des temps de rétention (RT) compris entre 5min et 29 min ont également été menées afin de s'affranchir du signal de l'éthanol et ainsi permettre l'identification des espèces présentes en très faibles quantités (<0,1%) dans les résidus (Figure III.2.7). Toutefois, sans l'utilisation d'un étalon interne, ces traces ne sont pas quantifiables. Elles ne seront alors pas reportées sur les histogrammes, mais utilisées de manière qualitative pour alimenter la discussion générale.

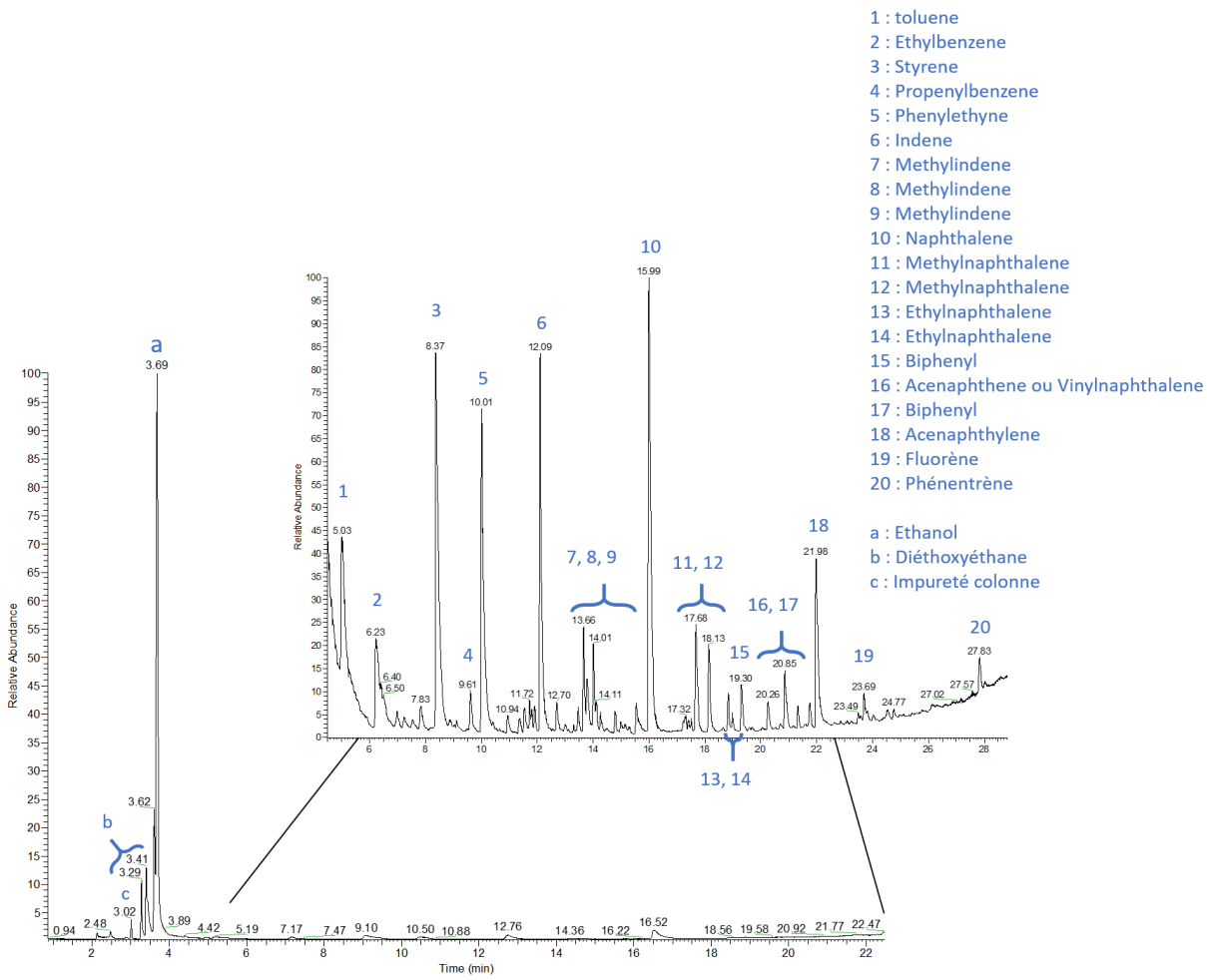
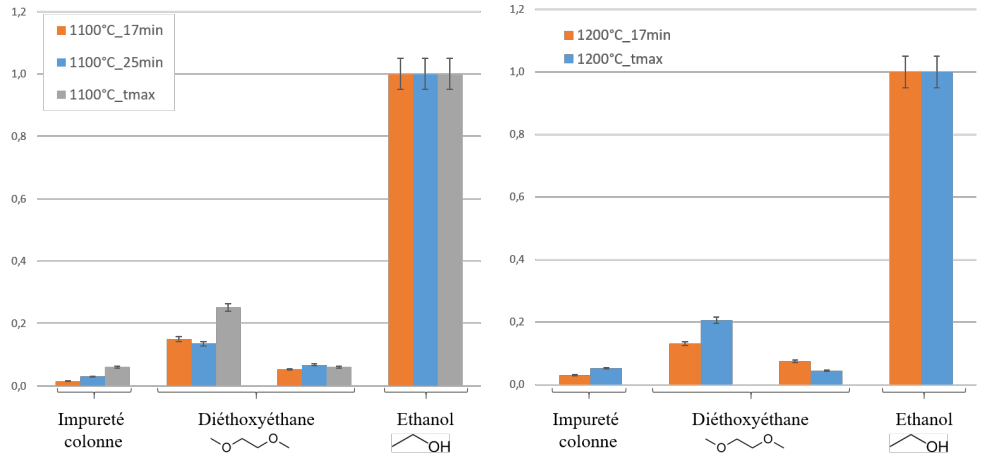


FIGURE III.2.7 – Chromatogrammes obtenus pour l'analyse du résidu liquide provenant de l'expérience à 1400°C pendant 25 min

Afin de faciliter l'interprétation des résultats obtenus, les informations extraites des chromatogrammes ont été reportées sur des histogrammes (Figure III.2.8). Dans le but de suivre l'évolution de la composition des résidus en fonction de la durée et de la température de dépôt, la hauteur du pic attribué à l'éthanol (RT = 3,7 min) a été normalisée à 1 sur l'ensemble des histogrammes présentés dans la suite de ce chapitre.

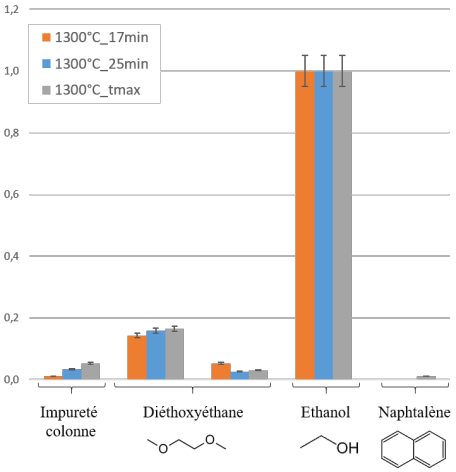
La Figure III.2.8 montre quatre histogrammes traduisant l'influence de la durée des expériences sur la composition finale des résidus liquides pour les quatre températures majeures de l'étude (1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C). Ces histogrammes révèlent que l'augmentation de la durée des expériences, à haute température, conduit à la détection de nouvelles espèces lourdes. C'est notamment le cas à 1300°C et 1400°C qui laisse apparaître la présence de naphtalène et d'autres HAP légers et lourds.

Ainsi, à 1100°C deux espèces (autre que l'éthanol) sont détectées sur les chromatogrammes généraux : une impureté due à la colonne utilisée (RT = 3,02 min) et 2 isomères du diéthoxyethane à RT = 3,29 et 3,41 min. L'existence de ces pics n'est pas impactée par la durée des expériences. Les acquisitions réalisées entre RT= 5 et 29 min, permettent de mettre en évidence la présence de légères traces de styrène (RT = 8,3 min) pour le résidu issu de l'expérience à $t = t_{max}$ (95 min).

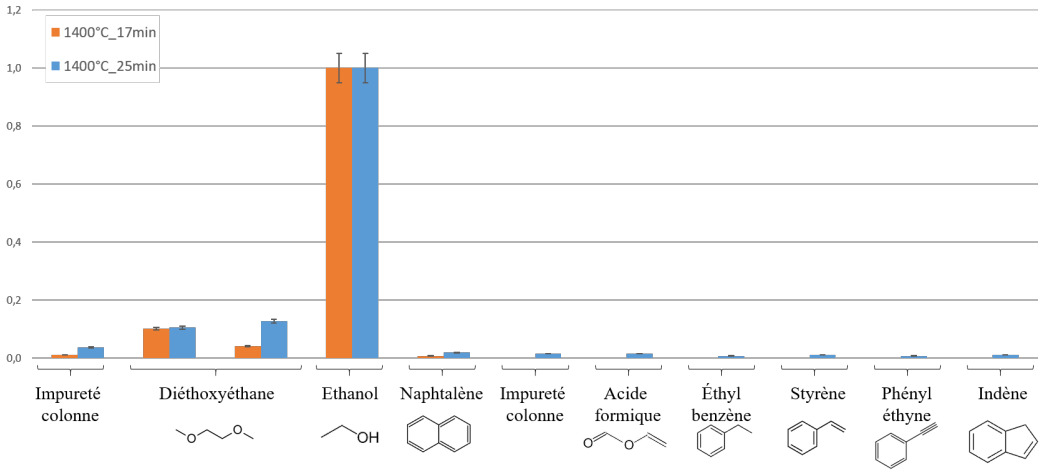


(a) A 1100°C

(b) A 1200°C



(c) A 1300°C



(d) A 1400°C

FIGURE III.2.8 – Histogrammes montrant l'influence de la durée de l'expérience de caléfaction sur la composition finale des résidus liquides à différentes températures

A 1200°C, les molécules identifiées sur les chromatogrammes généraux sont identiques à celles détectées à 1100°C. Les chromatogrammes entre RT = 5 et 29 min mettent en évidence la présence de légères traces de naphtalène (RT = 16 min) dans les résidus dès t = 17 min 30 s, ainsi que des traces de styrène à t = t_{max} (60 min). Ainsi, l'élévation de la température accélère la formation de ces espèces.

A 1300°C, les chromatogrammes complets ne mettent pas en évidence l'apparition de nouvelles molécules pour t = 17 min 30s et t = 25 min : les mêmes espèces qu'à 1100°C et 1200°C sont présentes. C'est seulement pour l'expérience à t = t_{max} (35 min) que le chromatogramme montre la présence, en quantité non négligeable, de naphtalène. Cependant, les zooms réalisés montrent la formation d'espèces de plus en plus lourdes. Ainsi, dès t = 17 min 30s des traces de styrène, de méthylnaphtalène (RT= 18 min), de biphényl (RT= 19 min) et d'acénaphtylène (RT= 22 min) sont visibles. A t = 25 min, des traces d'éthylnaphtalène apparaissent également. Pour terminer, à t = t_{max}, le zoom montre de très légères traces de fluorène (RT= 23,69 min) et de phénanthrène (RT= 27,83 min). La formation de ces HAP de plus en plus lourds traduit le début de la maturation du précurseur.

A 1400°C, le naphtalène est visible sur le chromatogramme général dès t = 17 min 30s. A t = 25 min, le chromatogramme général montre l'apparition de six nouvelles molécules en quantité suffisamment importante pour être quantifiables. Ainsi, de l'acide formique, de l'éthylbenzène (RT = 6,23 min), du styrène (RT = 8,37 min), de la phényléthyne (RT= 10,01 min) et de l'indène (RT = 12,09 min) sont détectés en quantité non négligeable. D'autre part, des traces de composés encore plus lourds sont détectées. Ces espèces sont identiques à celles détectées à 1300°C (fluorène, phénanthrène), mais leur concentration est sensiblement plus importante.

Le Tableau III.2.3 récapitule l'ensemble des espèces identifiées lors des caractérisations GC-MS en fonction de la température et de la durée de dépôt.

En conséquence, il semble que l'augmentation de la durée d'une expérience conduit à la maturation du précurseur, ce qui se traduit par l'apparition de molécules de plus en plus lourdes. Cette maturation est d'autant plus importante que la température de dépôt est élevée. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus avec le cyclohexane.

De ce fait, ces résultats laissent penser qu'une augmentation importante de la durée des dépôts, ou bien de la température, conduirait à l'apparition de molécules encore plus lourdes dont la concentration ne ferait qu'augmenter. Ces observations, associées aux hypothèses émises précédemment (partie III.1.4), autorisent la possibilité de pouvoir déposer du PyC LRe pour des durées et des températures plus élevées que celles étudiées.

TABLEAU III.2.3 – Tableau récapitulatif des molécules détectées en GC-MS en fonction de la température et de la durée de dépôt

	Espèces identifiées sur les chromatogrammes généraux			Traces identifiées sur les chromatogrammes (RT = 5 min et 29 min)		
	A t= 17 min 30 s	A t= 25 min	A t= t_{max}	A t= 17 min 30 s	A t= 25 min	A t= t_{max}
1100°C	Deux isomères du diéthoxyéthane	Deux isomères du diéthoxyéthane	Deux isomères du diéthoxyéthane	-	-	Styrène
1200°C	Deux isomères du diéthoxyéthane	Deux isomères du diéthoxyéthane	Deux isomères du diéthoxyéthane	Naphtalène	Naphtalène	Naphtalène Styrène
1300°C	Deux isomères du diéthoxyéthane	Deux isomères du diéthoxyéthane	Deux isomères du diéthoxyéthane Naphtalène	Méthylnaphtalène Biphényl Acénaphtylène	Méthylnaphtalène Biphényl Acénaphtylène Eéthylnaphtalène	Méthylnaphtalène Biphényl Acénaphtylène Ethylnaphtalène Fluorène Phénanthrène
1400°C	Deux isomères du diéthoxyéthane Naphtalène	Deux isomères du diéthoxyéthane Naphtalène Acide formique Ethylbenzène Styrène Phényléthyne Indène	t_{max} =25 min	Méthylnaphtalène Ethylnaphtalène Vinylnaphtalène Bphényl Acénaphtylène Fluorène Phenanthrène	Méthylnaphtalène Ethylnaphtalène Vinylnaphtalène Bphényl Acénaphtylène Fluorène Phenanthrène Augmentation de leur concentration	t_{max} =25 min

III.2.4 Confrontation des résultats obtenus vis à vis du modèle développé

L'éthanol ayant permis l'obtention du PyC LR, ce paragraphe a pour principal objectif de confirmer les hypothèses établies dans le modèle de la partie III.1.4 et notamment celles relatives à l'obtention de cette microstructure. Dans un second temps, cette confrontation permettra d'étendre le modèle à d'autres précurseurs de carbone.

Les résidus liquides obtenus consécutivement au dépôt de PyC A et PyC LS (déposés respectivement à 1100°C et 1200°C) ne montrent pas de maturation significative du précurseur à l'issue de toutes les expériences. Cette absence de maturation du liquide devrait permettre la formation du PyC LR. Toutefois, les trop faibles températures mises en jeu ne sont pas suffisantes pour permettre au dépôt de croître suivant cette microstructure.

Les résidus liquides obtenus à la suite des dépôts de PyC LR (soit à T = 1300°C) ne présentent pas de maturation significative, seul le résidu à t = t_{max} montre une faible quantité de naphtalène, mais suffisante pour être détectée. Des traces d'espèces cycliques et de HAP légers et lourds sont également visibles dès 17 min 30 s sur les chromatogrammes réalisés entre RT = 5 min et 29 min. D'après les modèles développés pour la CVD [Le Poche_2003], le PyC LR est obtenu lorsque la maturation du précurseur est faible et lorsque des espèces en $C_3H_5^{\bullet}$ sont formées. Les caractérisations menées dans ces travaux ne permettent pas l'identification des radicaux $C_3H_5^{\bullet}$. Toutefois, bien qu'il ne soit pas possible de conclure sur la présence de ces radicaux, les analyses GC-MS révèlent la faible maturation de l'éthanol. Les quelques traces de HAP détectées ne semblent pas aller à l'encontre de cette hypothèse. Cette affirmation est renforcée par une étude sur l'élaboration de PyC par CVD à partir d'éthanol menée par Li *et al.* [Li_2011]. Dans cette étude, les auteurs s'intéressent aux mécanismes réactionnels intervenant dans le dépôt de PyC à partir d'éthanol. Ils mettent en évidence deux chemins réactionnels possibles : le premier conduisant à une augmentation de la taille des molécules du milieu réactionnel et le second aboutissant à l'émission de CO et CO_2 suivant les quatre réactions de dissociation suivantes :

$$M + C_2H_5OH = M + H_2O + C_2H_4 \quad \text{(III.2.1)}$$

$$M + C_2H_5OH = M + CH_2OH + CH_3 \quad \text{(III.2.2)}$$

$$M + C_2H_5OH = M + CH_3HCO + H_2 \quad \text{(III.2.3)}$$

$$M + C_2H_5OH = M + OH + C_2H_5 \quad \text{(III.2.4)}$$

La première réaction est majoritaire dans le cas de la CVD (55%). De plus, il est clairement identifié que les espèces C_3 sont les intermédiaires les plus importants contribuant aux réactions solide-gaz. Les analyses GC-MS couplées à l'étude des mécanismes réactionnels en CVD de l'éthanol vont dans le sens du modèle développé précédemment pour la caléfaction à partir des travaux de H. Le Poche.

Dans le cas du dépôt de PyC LL (T= 1400°C), l'analyse des résidus révèle une maturation du précurseur, même pour des temps d'élaboration très courts. Des quantités non négligeables de naphtalène sont détectées dès t = 17 min 30 s, ainsi que des traces plus importantes de composés HAP. Lorsque la durée de l'expérience augmente, ces observations sont exacerbées : les concentrations de naphtalène et de HAP augmentent. D'après le modèle, le dépôt de PyC LL serait visible lorsque des espèces C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) sont détectées dans la phase liquide en fin d'expérience. Les résultats obtenus avec l'éthanol semblent donc confirmer ces hypothèses, puisque la présence en quantité détectable de naphtalène ($C_{10}H_8$) est mise en évidence quelle que soit la durée de l'expérience. Par ailleurs, les traces de HAP lourds propices à la

formation de PyC LRe, semblent être en quantité trop faible pour influencer la formation du PyC LL.

Le dépôt de PyC LRe n'a pas été observé avec l'éthanol. Cependant, d'après le modèle il ne serait visible que lorsque la quantité de HAP lourds à l'issue d'une expérience est suffisamment importante. Or, avec les paramètres utilisés au cours de cette étude, les analyses de résidus liquides ne montrent pas de HAP lourds en concentration suffisante. Ce résultat est en accord avec les prédictions des réactions de décomposition de l'éthanol mises en évidence par Li *et al.* (Figure III.2.9).

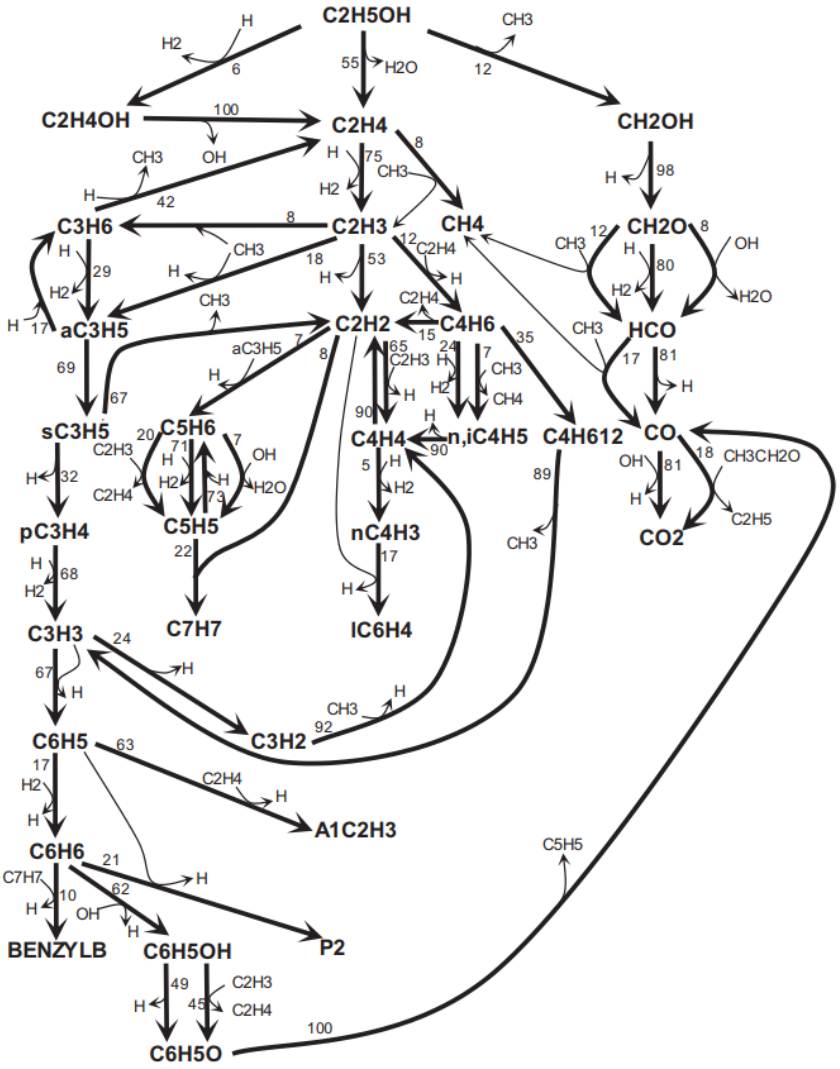


FIGURE III.2.9 – Prédictions des réactions de décomposition de l'éthanol pour une température de 1373 K, un temps de résidence de 0,025s, une pression partielle d'éthanol de 5 kPa et une pression totale de 10 kPa [Li_2011]

Les résultats obtenus dans cette partie sont en accord avec le modèle développé dans le chapitre III.1. De plus, toutes ces observations laissent pressentir la notion de "concentration seuil" (ou concentration critique) en fin de réaction pour l'obtention de chaque microstructure. Ainsi, si une concentration suffisante en composés C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) est détectée, un dépôt de type LL est formé. De la même manière, lorsqu'une concentration suffisante en HAP lourds est détectée, alors le dépôt est de type PyC LRe. Avec toutes ces données, une maturation importante de l'éthanol à 1300°C pourrait donc conduire au dépôt de PyC LL, puis à celui de PyC LRe lorsque la concentration en HAP lourds détectée atteint ce seuil. Par analogie, la maturation importante de liquide à 1400°C pourrait elle aussi conduire au dépôt de PyC LRe.

Ces travaux confirment bien l'évolution de l'enchainement des microstructures en fonction de la maturation du précurseur qui avait été mis en évidence lors des travaux de H. Le Poche pour la CVD du PyC [Le Poche_2003].

$$PyCA \xrightarrow[\nearrow \text{Organisation}]{\nearrow \text{Température}} PyCLS \xrightarrow[\nearrow \text{Organisation}]{\nearrow \text{Température}} PyCLR \xrightarrow{\nearrow \text{Maturation}} PyCLL \xrightarrow{\nearrow \text{Maturation}} PyCLRe$$

Cette notion de concentration critique, si elle est déterminée avec précision, pourrait être un excellent indicateur de suivi de la maturation du précurseur sur un procédé en continu afin de garantir la formation de la microstructure souhaitée. Ainsi, avec pour objectif le dépôt de PyC LR, lorsque la concentration en C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) serait proche de la concentration critique, favorable au régime de dépôt de PyC LL, un renouvellement partiel du précurseur devra être effectué afin d'abaisser la concentration de C_nH_x et conserver un mécanisme de dépôt de PyC LR. De façon similaire, si le dépôt de PyC LL est souhaité, il faudra s'assurer que la concentration en C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) est suffisamment élevée et que celle en HAP lourds reste suffisamment faible.

Sans pouvoir parfaitement déterminer ces concentrations critiques, ces travaux permettent d'introduire cette notion dans le modèle. Le modèle développé peut maintenant être décrit comme indiqué sur le Tableau III.3.8.

Cependant, toutes ces observations ne permettent pas de conclure de manière précise sur la nature chimique des espèces impliquées dans la formation directe du dépôt, puisqu'il n'a été possible d'analyser que les résidus liquides post-mortem. Par exemple, les molécules produites et directement consommées pour la formation de dépôt ne seront jamais détectées. De la même manière, il n'est pas non plus possible de conclure avec certitude que les espèces visibles en GC-MS ne participent pas au dépôt. En effet, si la cinétique de formation des HAP est plus rapide que leur consommation pour la formation du dépôt, il sera possible de les détecter post-mortem. Autrement dit, la compétition qui existe entre la formation et la consommation d'espèce est un paramètre essentiel pour valider complètement ce modèle. Ainsi, des éléments de réponse pourraient être apportés en réalisant une étude complète sur la pyrolyse de l'éthanol seul, (i.e. sans substrat), et sa pyrolyse en condition de caléfaction, (i.e. avec substrat). La comparaison des résultats obtenus permettrait d'identifier les molécules ayant disparues entre ces deux conditions expérimentales. Il faudrait également mettre en place une méthode d'analyse in-situ permettant d'identifier et de quantifier les éventuels intermédiaires de réaction (radicaux ou autres).

Tous ces résultats, bien que très encourageants, mettent en évidence qu'une étude plus poussée doit être envisagée afin de réellement identifier les espèces mises en jeu dans les mécanismes de formation des différentes microstructures du PyC par caléfaction. Afin d'atteindre ce niveau de compréhension, une meilleure instrumentation du réacteur couplée à des essais de pyrolyse de l'éthanol doivent être envisagés. Il pourrait également être intéressant de s'appuyer sur la modélisation moléculaire des réactions identifiées en CVI et/ou CVD [Li_2011].

TABLEAU III.2.4 – Description du modèle de dépôt de PyC

	PyC LS	PyC LR	PyC LL	PyC LRe
Phase gazeuse	Espèces en C_2H_x détectées ⇒ Faible maturation du précurseur	Espèces radicalaire mises en jeu $C_3H_5^{\bullet}$ ⇒ Faible maturation du précurseur	Espèces en C_2H_x détectées ⇒ Maturation moyenne du précurseur	Espèces en C_2H_x détectées ⇒ Forte maturation du précurseur
Phase liquide	⇒ Cette structure est expliquée par la faible température qui ne permet pas l'organisation du dépôt	Détection de traces de molécules C_nH_x et de HAP plus lourds ⇒ Température élevée	Détection de molécules C_2H_x dès les durées courtes de dépôt + détection de traces de HAP lourds	Quantification de HAP léger et lourds. Dénaturation importante du précurseur initial

III.2.5 Conclusion

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur l'utilisation de l'éthanol pour le dépôt de PyC en caléfaction. Ce précurseur, choisi entre autre pour faire un parallèle avec les travaux de CVI décrits dans la littérature sur la limitation de la production de HAP lors de l'élaboration de PyC, s'avère être un excellent candidat pour l'obtention de PyC LR contrairement au cyclohexane.

En plus de la structure du PyC LR, l'utilisation de l'éthanol a permis l'élaboration de microstructures variées de PyC. La caractérisation par GC-MS des résidus liquides en fin d'expérience montre que la quantité de HAP produite au cours des différentes expériences est relativement faible comparée aux précurseurs usuels. Ces résultats valident le potentiel de l'éthanol comme précurseur de remplacement des hydrocarbures (cyclohexane, toluène) afin de répondre au durcissement des exigences REACh.

Les caractérisations croisées des microstructures et des résidus liquides ont permis de valider et de compléter les hypothèses quant au modèle développé sur le dépôt de PyC à partir du cyclohexane. Elles permettent également de montrer que la quantité des espèces lourdes présentes dans les résidus liquides analysés post-mortem, est primordiale, impliquant la notion de concentration critique en espèces lourdes responsables de la formation d'une microstructure particulière.

La détermination de ces concentrations critiques serait alors industriellement un point important. Elles permettraient d'instaurer un suivi de la maturation de précurseur, et ainsi déterminer à quel moment effectuer un renouvellement partiel du précurseur afin d'assurer l'homogénéité de la microstructure du PyC souhaitée.

La totalité des essais obtenus avec l'éthanol a motivé l'étude plus large des précurseurs de type alcools. L'idée, au travers de l'étude des alcools, est de valider un certain nombre d'hypothèses, notamment sur les espèces détectées lors de la maturation du précurseur. Pour cela des précurseurs alcools possédant une chaine carbonée plus ou moins longue et/ou un cycle aromatique ont été utilisés.

Chapitre III.3

Revêtements PyC à partir d'alcools

Ce chapitre s'attache à décrire l'influence de la nature initiale de l'alcool, utilisé comme précurseur, sur les dépôts de PyC en termes de cinétique, de microstructure et de nature des produits formés en fonction de la température et de la durée des expériences. Dans cette partie deux paramètres moléculaires ont été étudiés : i) la longueur de la chaine carbonée de l'alcool et ii) la cyclisation de la chaine carbonée. La première partie de ce chapitre sera dédiée à la présentation des précurseurs alcools utilisés, ainsi qu'à la démarche expérimentale suivie. Puis l'ensemble des caractérisations seront présentées et discutées. Enfin, les résultats seront confrontés au modèle précédemment complété par les travaux sur l'éthanol.

III.3.1 Introduction

L'utilisation de l'éthanol dans la partie précédente a mis en évidence la possibilité d'obtentir du PyC LR. De plus, bien qu'ayant permis une extension du modèle, son utilisation et celle du cyclohexane ont soulevé d'autres questions quant à l'influence du vieillissement du précurseur. Afin de répondre à ces interrogations, le recours à des molécules de tailles et de cyclisation différentes a été nécessaire pour approfondir la compréhension des mécanismes à l'origine de la formation des différentes microstructures du PyC. Les questions auxquelles ce chapitre tente de répondre sont les suivantes :

- L'obtention de PyC LR avec l'éthanol est-elle due au fait que la taille de la molécule initiale soit suffisamment petite ? Cette hypothèse serait cohérente avec les conclusions admises en CVI/CVD où le PyC LR peut être déposé à partir de petites molécules telles que CH_4 ou C_3H_8 ;

- Si la taille de la molécule revêt une importance pour le dépôt du PyC, quelle en est la taille critique à ne pas dépasser pour obtenir chacune des microstructures ? Autrement dit, quelle serait la molécule optimale pour l'obtention d'une microstructure particulière ?

- Une autre molécule, avec une chaine carbonée plus longue, peut-elle aboutir au dépôt de PyC LR ? Si oui, la vitesse de dépôt peut-elle en être accrue ?

- Pour terminer, l'utilisation de molécules possédant un cycle (comme c'est le cas du cyclohexane), favorise-t-elle le dépôt de PyC LRe au détriment du PyC LR ?

C'est dans l'objectif de répondre à toutes ces questions, que sept nouveaux alcools, linéaires et/ou cycliques, ont été utilisés. Plus globalement, les précurseurs alcools linéaires suivants permettront d'évaluer l'impact de la taille initiale de la molécule sur l'obtention des différentes microstructures de PyC, ainsi que sur la cinétique et la composition chimique des résidus liquides.

$$\text{méthanol} \rightarrow \text{éthanol} \rightarrow \text{propanol} \rightarrow \text{butanol} \rightarrow \text{pentanol} \rightarrow \text{hexanol}$$
$$CH_4O \rightarrow C_2H_6O \rightarrow C_3H_8O \rightarrow C_4H_{10}O \rightarrow C_5H_{12}O \rightarrow C_6H_{14}O$$

Concernant l'influence de la cyclisation initiale du précurseur, les deux alcools suivants vont être testés afin de répondre aux mêmes objectifs que pour leurs équivalents linéaires :

$$\text{cyclopentanol} \rightarrow \text{cyclohexanol}$$
$$C_5H_{10}O \rightarrow C_6H_{12}O$$

L'utilisation du cyclohexanol permettra également de faire l'analogie avec le cyclohexane afin de quantifier l'effet de la présence de la fonction alcool. Les différents essais réalisés pourront ainsi être comparés au modèle basé sur les résultats obtenus avec le cyclohexane (Chapitre III.1) et l'éthanol (Chapitre III.2).

III.3.2 Démarche expérimentale

Les essais réalisés à partir du cyclohexane et de l'éthanol ont montré que la durée de dépôt n'avait pas d'incidence sur les microstructures obtenues ainsi que sur les vitesses de dépôt. Il a donc été décidé, au vu de la quantité de molécules à tester, de ne réaliser que deux durées de dépôt (25 min et t_{max}) pour chaque précurseur alcool. En outre, les quatre températures étudiées dans le cadre de l'éthanol ont été conservées (1100°C, 1200°C, 1300°C et 1400°C). Le choix d'un temps minimum de 25 minutes est motivé par la contrainte d'avoir un dépôt suffisamment épais pour être caractérisable et ce, même à basse température, mais également permettre une comparaison aisée avec les résultats obtenus précédemment avec l'éthanol. Par ailleurs, comme dans le cas de l'éthanol, des essais de faisabilité de type "multi-couches" ont été réalisés dans les mêmes conditions pour chacun des alcools, afin de cerner rapidement les domaines d'existence des différentes microstructures de PyC (1100°C pendant 10 min, 1200°C pendant 10 min, 1300°C pendant 10 min et 1400°C pendant 3min).

Comme pour les précurseurs précédents, la microstructure des dépôts est caractérisée par MOLP et par RMS. Les résidus liquides (à t = 25 min) pour chacune des quatre températures sont analysés par GC-MC. Il est important de noter que pour les mêmes raisons évoquées dans le cas de l'éthanol, les différentes phases gazeuses n'ont pu être analysées par FTIR (forte contribution de la liaison OH).

L'étude menée sur les alcools est construite de telle manière qu'elle permet une exploitation des réponses mesurées sous la forme de plans d'expériences afin d'identifier les lois *a priori* [1] reliant les facteurs d'entrée aux réponses mesurées. Ainsi, les facteurs d'entrée sont : la température de dépôt, le nombre d'atomes de carbone et la cyclisation de l'alcool. Les réponses exploitées correspondent, quant à elles, aux cinétiques de dépôt, aux énergies d'activation ainsi qu'à la microstructure déterminée. Ces modèles étant *a priori* inconnus, l'intégration de l'effet des facteurs pris indépendamment ne suffit pas, et un certain nombre d'interactions entre ces facteurs pourront être pris en compte.

La résolution des plans d'expériences permet alors d'obtenir une expression mathématique reliant la réponse mesurée aux facteurs d'entrée sous la forme présentée dans l'Équation III.3.1, où tous les coefficients seront déterminés pour chaque réponse analysée. On retrouve dans cette équation, les facteurs simples, les interactions de facteurs, mais également les élévations en puissance des facteurs simples. Afin d'optimiser le modèle, ces termes ne sont pas les seuls qui pourront être utilisés, et d'autres transformations

1. modèle *a priori* ou modèle *postulé* : modèle de prévision utilisé en l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs. On se donne *a priori* une loi d'évolution dont la formulation est la suivante : $y = f(x_1, x_2, x_2, ..., x_n)$ [Goupy_2006]

de facteurs simples pourront être considérées (1/x, ln(x), exp (x), ...). L'ensemble de ces facteurs, simples et complexes, seront par la suite appelés régresseurs du modèle *a priori*.

$$Y = ax_1 + bx_2 + ... + cx_1x_2 + ... + dx_1^2 + ex_2^2 + ... \quad \text{(III.3.1)}$$

Avec : Y = réponse ; a, b, c, d et e = coefficient du modèle *a priori* ; x_1 et x_2 = les régresseurs

D'une manière générale, le type de plan d'expériences utilisé est un factoriel complet. Le nombre de facteurs et leur nombre de niveaux respectifs varieront d'une étude à l'autre. Le choix du modèle *a priori* est réalisé par l'intermédiaire d'un logiciel qui optimisera à la fois le R^2 et le $R^2_{\text{ajusté}}$ pour chaque modèle. Idéalement, R^2 doit être proche de 1. Ce paramètre traduira l'aptitude du modèle à retranscrire les données expérimentales. Le $R^2_{\text{ajusté}}$ doit, quant à lui, présenter un écart le plus faible possible avec R^2 pour traduire la pertinence du modèle , i.e. un nombre optimal de régresseurs. Il est ajusté pour tenir compte du nombre de facteurs dans le modèle. Le $R^2_{\text{ajusté}}$ s'exprime de la façon suivante :

$$\boldsymbol{R^2 \text{ ajusté} = R^2 - \frac{k(1-R^2)}{n-k-1} = 1 - \frac{(1-R^2)(n-1)}{n-k-1}} \quad \text{(III.3.2)}$$

Avec k : nombre de régresseurs et n : nombre d'observations

Dans la suite du mémoire, les résultats pour l'exploitation des plans d'expériences seront présentés de la manière suivante :

- Un résumé global de l'ajustement présentant le R^2 et le $R^2_{\text{ajusté}}$ du modèle ;
- Une estimation des coefficients triés relative à chaque régresseurs considérés dans le modèle *a priori* ;
- Une étude de sensibilité des régresseurs ;
- Une expression mathématique sous la forme décrite par l'Équation III.3.1.

L'ensemble de la démarche mise en place a pour objectif de répondre aux différentes questions exposées en introduction de ce chapitre, mais également de tester la robustesse des hypothèses du modèle développé depuis le début de ce mémoire, sur le dépôt de PyC.

III.3.3 Résultats expérimentaux

III.3.3.1 Exploitation des résultats cinétiques

a) Les alcools linéaires

Les vitesses apparentes de dépôt (en μm/h) ont été déterminées en suivant le protocole mis en place pour le cyclohexane et l'éthanol. Le Tableau III.3.1 montre que quels que soient l'alcool et la température, la durée de dépôt n'affecte pas la vitesse de dépôt. Cette première observation permet de regrouper sous une même population statistique toutes les valeurs obtenues pour une même température. En outre, la similarité avec les résultats précédents est encore visible, puisque l'augmentation de la température de dépôt provoque un accroissement logique de la vitesse de dépôt. Ainsi, quel que soit le précurseur, l'influence de la température sur la vitesse de dépôt peut être décrite par une loi d'Arrhénius (Figure III.3.1).

TABLEAU III.3.1 – Tableau récapitulant des valeurs de cinétiques obtenues pour la totalité des essais réalisés avec les alcools linéaires

Précurseur	Température	Durée n°1		Durée n°2	
		Durée (min)	Vitesse (μm/h)	Durée (min)	Vitesse (μm/h)
Méthanol	1300	25	8,27 ± 0,57	-	-
	1400	25	31,45± 0.82	-	-
Ethanol	1100	25	8,30 ± 0,80	195	8,5 ± 0,4
	1200	25	25,60 ± 2,30	60	25,30 ± 0,70
	1300	25	48, 10 ± 9,20	-	-
	1400	25	191,92 ± 6,42	-	-
Propanol	1100	25	10,49 ± 0,64	75	7,13 ± 0,08
	1200	25	32,25 ± 0,61	43	32,76 ± 0,47
	1235	25	46,15 ± 1,04	45	43,09 ± 3,87
	1300	25	109,53 ± 2,72	28	85,37 ± 5,5
	1400	23,5	291,47 ± 13,93	23	262,78 ± 6,48
Butanol	1100	25	15,11 ± 1,04	54	16,07 ± 0,49
	1200	25	55,31 ± 2,14	30	42,11 ± 1,34
	1300	25	157,63 ± 5,59	24	175,45 ± 2,85
	1400	24	263,40 ± 6,38	21	275,65 ± 15,27
Pentanol	1100	25	18,55 ± 1,58	50	19,83 ± 1,26
	1200	25	56,65 ± 4,40	34	53,61 ± 1,53
	1300	25	157,35 ± 6,00	25	153,58 ± 8,75
	1400	20	253,34 ± 12,21	22	234,21 ± 12,06
Hexanol	1100	25	25,36 ± 1,64	63	19,84 ± 1,00
	1200	25	67,29 ± 2,97	38	62,13 ± 1,41
	1300	25	134,16 ± 3,4	25	135,61 ± 6,11
	1400	22	241,38 ± 10,92	22	248,08 ± 5,78

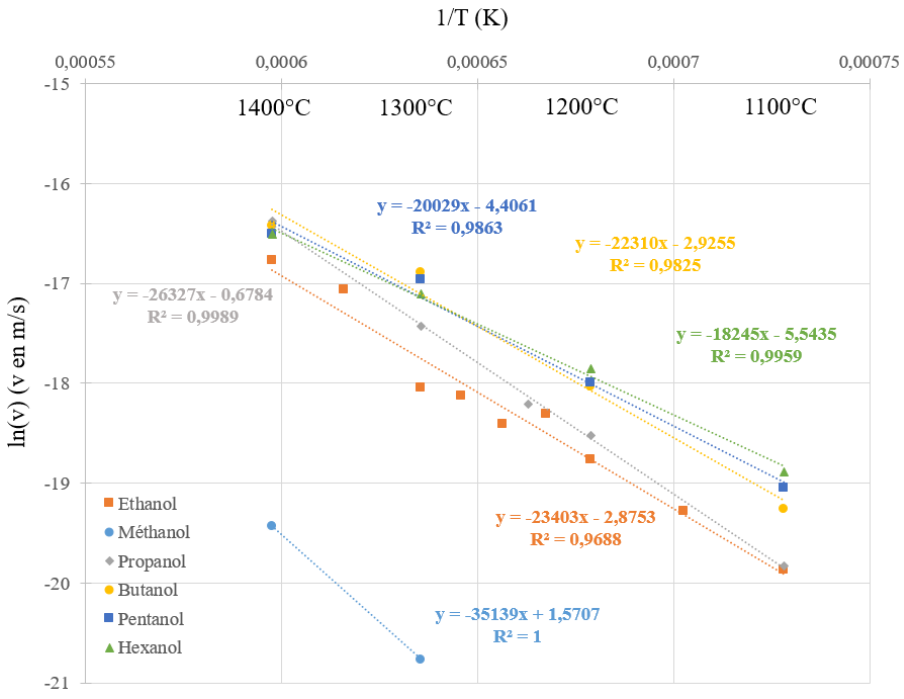


FIGURE III.3.1 – Tracé des lois d'Arrhénius pour les 6 alcools linéaires

De par les cinétiques de dépôt très lentes, la Figure III.3.1 montre que le méthanol se détache des autres alcools. Au regard de cette figure, il apparait que les lois d'Arrhénius obtenues pour les alcools dont la chaîne carbonée contient quatre atomes de carbone et plus, sont superposables, traduisant ainsi des cinétiques de dépôt similaires sur le domaine de températures considéré. Il faut noter également le comportement particulier du propanol. En effet, à 1100°C celui-ci se rapproche de l'éthanol, alors qu'à 1400°C, il se rapproche des molécules à plus longue chaîne carbonée : butanol, pentanol et hexanol. Afin de mieux visualiser ces tendances induites par la longueur de la chaîne carbonnée, les vitesses de dépôt pour chaque température ont été tracées en fonction du nombre d'atomes de carbone (Figure III.3.2).

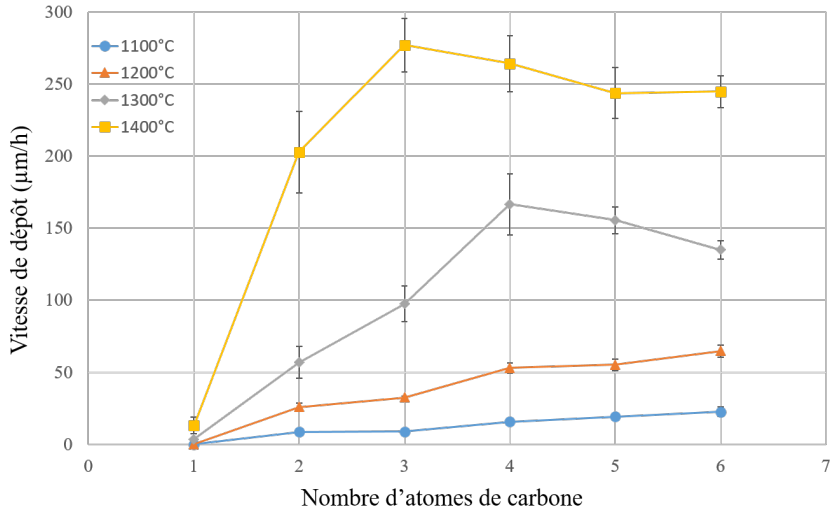


FIGURE III.3.2 – Vitesses de dépôt tracées en fonction du nombre d'atomes de carbone de l'alcool linéaire

Cette représentation graphique (Figure III.3.2) montre qu'entre 1100°C et 1200°C, la vitesse de dépôt augmente globalement linéairement avec l'allongement de la chaîne carbonée. A 1300°C, cette vitesse de dépôt croit linéairement pour les alcools possédant entre 1 et 4 atomes de carbone, pour se stabiliser au-delà de 5 atomes de carbone (cas du pentanol et de l'hexanol). Ce plateau de vitesse traduit un comportement asymptotique de la relation liant la cinétique de dépôt à la longueur de la chaine carbonée. Enfin, la courbe à 1400°C, présente également ce comportement asymptotique, mais pour un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 3. Toutes ces observations traduisent le fait que le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée associé à la température conduisent à une limitation de la cinétique de dépôt. Dès lors, une exploitation plus complexe des résultats, prenant notamment en compte l'interaction entre ces deux paramètres, est nécessaire.

Une première explication de ce comportement asymptotique peut être faite en supposant un changement de régime limitant la formation du dépôt. En effet, tant que la vitesse de dépôt croît avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone et la température, cela signifie que la quantité de matière apportée à la réaction est directement consommée pour la formation du dépôt. La vitesse de dépôt macroscopique, qui tient compte du craquage du précurseur ainsi que de la formation du dépôt, serait donc limitée par l'apport de matière dans un certain domaine de températures et de nombre d'atomes de carbone. Lorsque cette vitesse de dépôt ne croît plus, la quantité de matière apportée au système est plus importante que la quantité de matière consommée pour la formation du dépôt. La vitesse de dépôt est désormais dans un régime de limitation par la réaction.

Cette étude cinétique a permis de mettre en évidence l'effet de la température de dépôt et de la longueur de la chaîne carbonée sur la vitesse de dépôt. Dans l'objectif de traduire les interactions pouvant

exister entre ces deux paramètres, une résolution sous forme de plan d'expériences a été proposée. Ainsi, il a été possible de déterminer le modèle *a priori* liant les facteurs d'entrées (température et nombre d'atomes de carbone) à la réponse mesurée (vitesse de dépôt).

L'ajustement du modèle est présenté sur la Figure III.3.3. Le R^2 (= 0,94) et le R^2 ajusté (= 0,93) du modèle montrent que la pertinence du modèle est optimale et que le nombre de régresseurs considérés (incluant les interactions) l'est aussi (Figure III.3.3).

R carré	0,939966
R carré ajusté	0,93139
Écart-type résiduel	24,45382
Moyenne de la réponse	100,8434
Observations (ou sommes pondérées)	41

FIGURE III.3.3 – Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse vitesse de dépôt dans le cas des alcools linéaires

L'estimation des coefficients triés (Figure III.3.4) permet d'écrire l'expression mathématique qui rend compte de la vitesse de dépôt des alcools linéaires en fonction des régresseurs considérés (Équation III.3.3).

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Constante	-892,3909	44,6779	-19,97	<,0001*
NbC	15,435846	2,655988	5,81	<,0001*
T	0,7430209	0,03396	21,88	<,0001*
(NbC-3,95122)*(T-1248,05)	0,0458143	0,022998	1,99	0,0542
(NbC-3,95122)*(NbrC-3,95122)	-10,88344	1,832288	-5,94	<,0001*
(T-1248,05)*(T-1248,05)	0,0021601	0,000321	6,74	<,0001*

FIGURE III.3.4 – Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs température (T) et nombre d'atomes de carbone (NbC) à la réponse vitesse de dépôt (v) dans le cas des alcools linéaires

$$v_{modèle} = -892,4 + 15,44 \times NbC + 0,74 \times T + 0,04 \times (NbC-3,95122) \times (T - 1248,05) \\ -10,88 (NbC-3,95122) \times (NbC-3,95122) + 0,002 (T - 1248,05) \times (T - 1248,05) \quad \text{(III.3.3)}$$

L'étude de la sensibilité de chaque régresseur permet d'identifier et de quantifier leur effet sur la réponse (Figure III.3.5). Une première exploitation rapide de cette figure montre que le facteur prépondérant est la température et que son augmentation fait croître la cinétique. Il en va de même lorsque ce facteur est élevé au carré. Pour le nombre d'atomes de carbone, le facteur simple conduit à l'augmentation de la cinétique de dépôt alors que son carré a un effet inverse. Enfin, l'interaction T*NbC peut être considérée comme pratiquement négligeable. Toutes ces observations montrent la complexité des phénomènes observés. Le recours à l'exploitation des modèles mathématiques permet toutefois de bien mettre en évidence le nombre conséquent d'interactions et leur complexité.

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
T	0,7430209	0,03396	21,88	<,0001*
(T-1248,05)*(T-1248,05)	0,0021601	0,000321	6,74	<,0001*
(NbC-3,95122)*(NbC-3,95122)	-10,88344	1,832288	-5,94	<,0001*
NbC	15,435846	2,655988	5,81	<,0001*
(NbC-3,95122)*(T-1248,05)	0,0458143	0,022998	1,99	0,0542

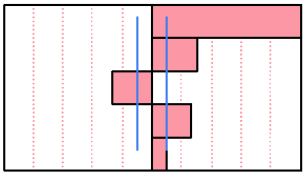


FIGURE III.3.5 – Étude de sensibilité des régresseurs du modèle pour les alcools linéaires

Une autre manière de quantifier l'adéquation du modèle *a priori* consiste à représenter les valeurs obtenues avec le modèle *a priori* en fonction des valeurs expérimentales (Figure III.3.6). Cette représentation permet simplement de montrer la capacité du modèle à prédire les valeurs expérimentales dans le domaine d'étude (le coefficient directeur présente la capacité du modèle à prédire les valeurs expérimentales sans divergence et le coefficient de corrélation R^2, la « justesse » du modèle). Ainsi, la Figure III.3.6 montre que le coefficient directeur (a = 0,97) et le R^2 (R^2 = 0,94) sont très bons car tous deux proches de 1. Tous ces résultats valident la bonne adéquation du modèle *a priori* considéré, qui prend en compte un certain nombre de régresseurs complexes (T^2, NbC^2 et T*NbC).

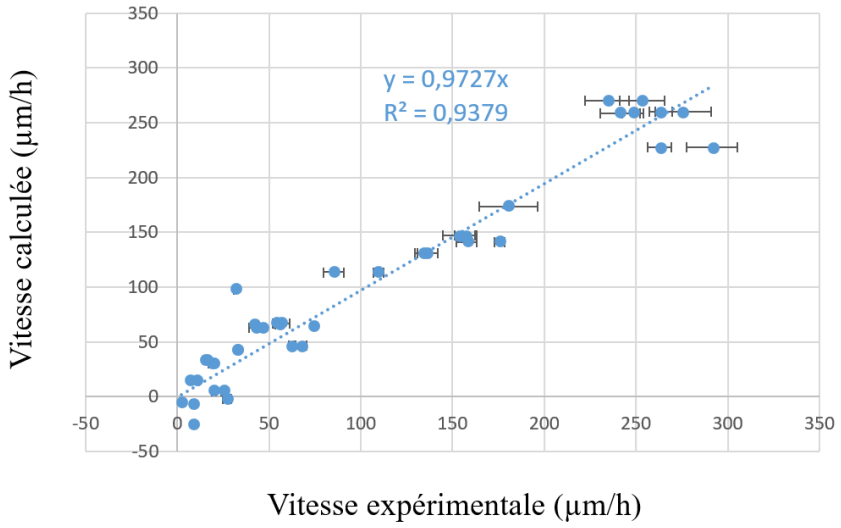


FIGURE III.3.6 – Représentation graphique de l'évolution de la vitesse mesurée expérimentalement en fonction de la vitesse modélisée

Pour compléter ces informations, l'équation du modèle *a priori* (Équation III.3.3) permet une interpolation entre les points obtenus expérimentalement, autorisant le tracé de la surface de réponse liant les facteurs considérés à la réponse mesurée (Figure III.3.7).

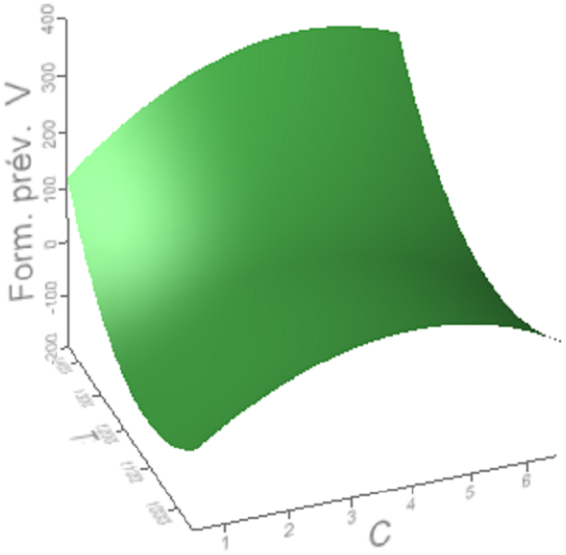


FIGURE III.3.7 – Surface de réponse obtenue en traçant l'influence de la longueur de la chaîne carbonée et de la température sur la vitesse de dépôt

Cette surface de réponse montre la courbure locale complexe (forme de "selle de cheval") de l'évo-

lution de la cinétique de dépôt en fonction des facteurs considérés (température et nombre d'atomes de carbone). Cette surface de réponse peut être considérée comme une représentation interpolée 3D de la Figure III.3.2. Autrement dit, les coupes pour chacune des quatre températures de l'étude devraient se superposer aux courbes de la Figure III.3.2, or ce n'est tout à fait le cas. En effet, cette figure ne retranscrit pas les phénomènes asymptotiques observés expérimentalement, mais plus des maxima locaux exacerbés aux basses températures. Cette légère inadéquation aux bornes du domaine d'étude est liée au choix des régresseurs eux-mêmes et notamment au choix d'un modèle sous la forme d'un polynôme de degrés deux. L'utilisation d'autres modèles et/ou la prise en compte de nouveaux facteurs pourrait permettre d'améliorer le modèle et donc la surface de réponse associée. Toutefois, compte tenu de la bonne adéquation du modèle établi, cette optimisation ne sera pas faite.

En plus de ces résultats cinétiques, les lois d'Arrhenius donnent également accès aux énergies d'activation relatives au processus de dépôt pour chaque précurseur. Le Tableau III.3.2 rassemble les valeurs ainsi obtenues. Ces valeurs confirment la grande stabilité du méthanol vis à vis des autres alcools, puisqu'il présente une énergie d'activation macroscopique importante. Cette stabilité explique en partie les faibles vitesses de dépôt observées pour ce précurseur dans le domaine de températures considéré.

TABLEAU III.3.2 – Valeur de l'énergie d'activation calculées pour les alcools linéaires

Précurseurs	E_a (kJ/mol)
Méthanol	292,2
Ethanol	194,7 ± 4,3
Propanol	218,6 ± 2,1
Butanol	185,4 ± 17,5
Pentanol	166,4 ± 13,9
Hexanol	151,3 ± 7,8

Pour mieux exploiter les résultats de ce tableau, la courbe représentant l'énergie d'activation en fonction de la longueur de la chaîne carbonée a été tracée (Figure III.3.8).

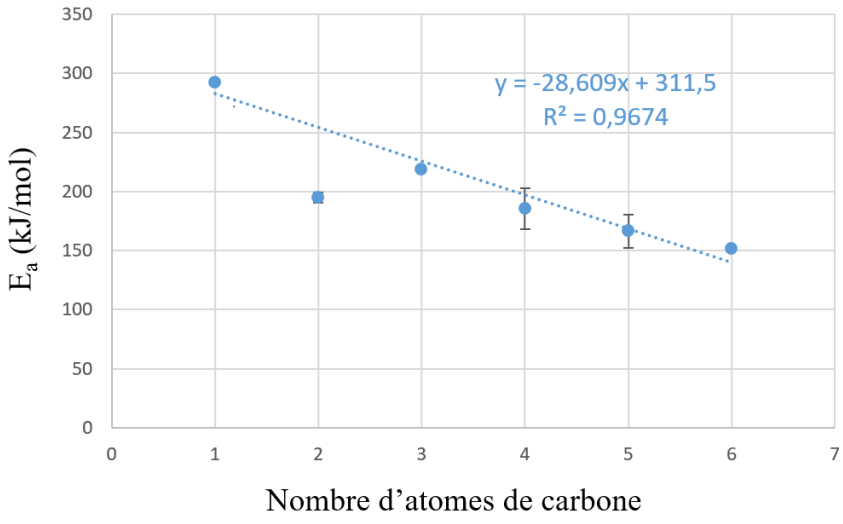


FIGURE III.3.8 – Courbe E_a = f(nombre d'atomes de carbone de la chaîne)

Cette figure montre la diminution de l'énergie d'activation macroscopique de la réaction de dépôt avec l'allongement de la chaîne carbonée. Autrement dit, une diminution de la stabilité des molécules est observée avec l'accroissement de leur longueur de chaîne carbonée. Cette baisse peut s'expliquer par l'électronégativité plus élevée de l'oxygène (3,44) par rapport au carbone (2,55). Ainsi, l'allongement de

la chaîne carbonée provoque un affaiblissement de la liaison C-O par délocalisation de l'électronégativité de l'oxygène, facilitant ainsi la décomposition de la molécule. Cette observation est vérifiée pour tous les alcools de l'étude excepté pour l'éthanol, pour lequel la valeur de l'énergie d'activation est plus faible que celle attendue. Cette observation traduit une moins bonne stabilité que celle espérée, voire l'intervention d'autres phénomènes physico-chimiques. Autre hypothèse avancée, le fait qu'un nombre plus importants de température ait permis le calcul de l'énergie d'activation de l'éthanol peut, éventuellement et partiellement expliquer cet écart.

Dans la mesure où seul l'effet d'un facteur est considéré (NbC), l'exploitation de cette réponse sous la forme d'un plan d'expérience n'est pas pertinente.

b) Les alcools cycliques

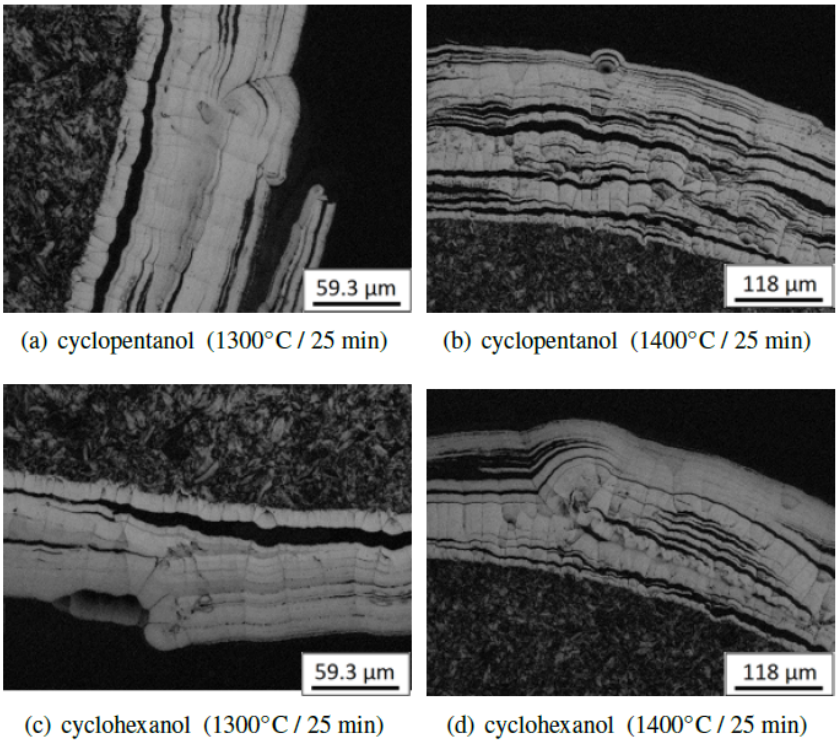
Les vitesses moyennes de dépôt des molécules cycliques utilisées sont comparées aux vitesses moyennes de leurs équivalents linéaires. Un fois de plus, comme la durée de l'expérience n'a pas d'influence sur la vitesse de dépôt, il a été possible de regrouper sous une même population statistique les données obtenues (Tableau III.3.3). De manière générale, la vitesse de dépôt des molécules cycliques est plus élevée que celle des alcools linéaires, il n'y a qu'à 1100°C où la vitesse de dépôt du pentanol est supérieure à la vitesse de dépôt du cyclopentanol. Fait marquant, la vitesse de dépôt de cyclohexanol est plus importante que celle du cyclopentanol entre 1100°C et 1200°C, cette tendance s'inverse à partir de 1300°C.

TABLEAU III.3.3 – Vitesses moyennes de dépôt des alcools cycliques et de leurs équivalents linéaires

Précurseurs	T°C	Vitesse de dépôt (μm/h)
Cyclopentanol	1100	8,07 ± 1,61
	1200	75,17 ± 2,87
	1300	318,68 ± 26,67
	1400	674,35 ± 91,73
Cyclohexanol	1100	24,36 ± 4,32
	1200	88,42 ± 8,29
	1300	203,24 ± 24,00
	1400	455,06 ± 54,47

Précurseurs	T°C	Vitesse de dépôt (μm/h)
Pentanol	1100	19,19± 1,42
	1200	55,13 ± 2,97
	1300	155,47 ± 7,38
	1400	243,78 ± 12,14
Hexanol	1100	22,6 ± 1,32
	1200	63,21 ± 2,19
	1300	134,89 ± 4,76
	1400	244,73 ± 8,35

Les écarts-types importants observés à hautes températures pour les alcools cycliques sont attribués aux nombreux délaminages observés dans ces dépôts en MO (Figure III.3.9). Ces délaminages ne sont pas observés dans le cas des dépôts réalisés à partir de pentanol et d'hexanol (Annexe D). Il devient alors vraisemblable de penser que les dépôts se sont écaillés lors de la découpe des échantillons ou bien lors du polissage.



(a) cyclopentanol (1300°C / 25 min) (b) cyclopentanol (1400°C / 25 min)

(c) cyclohexanol (1300°C / 25 min) (d) cyclohexanol (1400°C / 25 min)

FIGURE III.3.9 – Clichés de MO montrant les délaminages des dépôts élaborés à haute température pour le cyclopentanol et le cyclohexanol

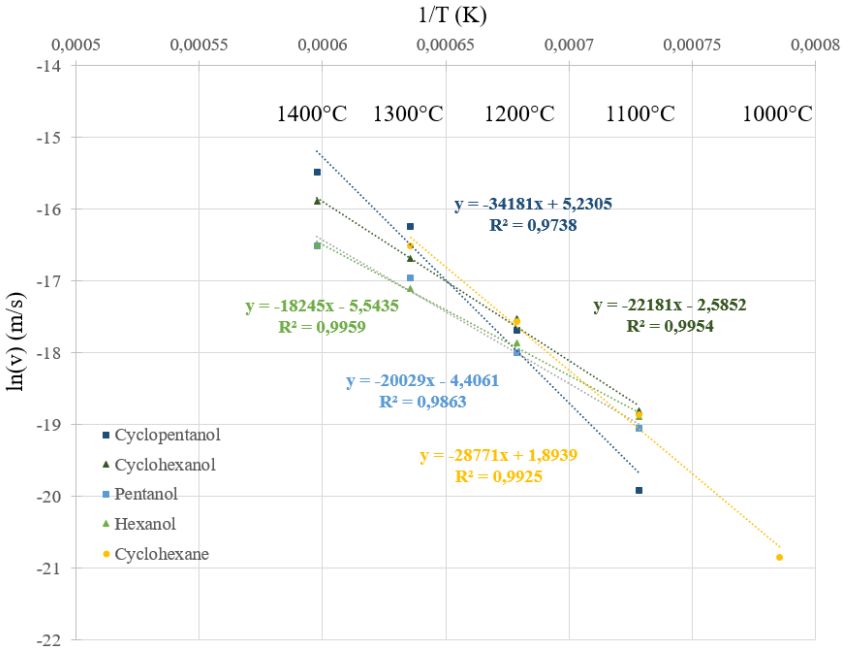


FIGURE III.3.10 – Tracé de la loi d'Arrhénius pour les alcools cycliques : comparaison avec leurs équivalents linéaires

Comme pour la totalité des précurseurs étudiés, l'influence de la température sur la vitesse de dépôt peut être décrite par une loi d'Arrhénius. La Figure III.3.10 compare les lois d'Arrhénius obtenues pour les deux alcools cycliques utilisés et leurs homologues linéaires. Á titre comparatif, la loi d'Arrhénius obtenue pour le cyclohexane est ajoutée sur le graphique.

Cette figure retranscrit les observations faites précédemment quant aux vitesses de dépôt. En effet, la loi d'Arrhénuis du cyclohexanol et du cyclopentanol se croisent autour de 1300°C marquant l'inversion de la hiérarchie des vitesses de dépôt. De plus, le comportement du cyclohexanol semble proche de celui des alcools linéaires. Toutefois, les pentes des droites sont différentes traduisant les différences d'énergies d'activation. Autre fait marquant, le report de la loi d'Arrhénuis du cyclohexane permet de constater que les lois du cyclohexanol et du cyclohexane se coupent autour de 1200°C. Ainsi, à basse température (1100°C) la vitesse de dépôt du cyclohexane est plus importante que celle du cyclohexanol. Á 1200°C, les deux vitesses se superposent, puis celle du cyclohexane devient plus importante au-delà.

Dans l'objectif de traduire l'effet de la température, de la cyclisation de l'alcool ainsi que du nombre d'atomes de carbone, mais également de l'interaction potentielle de ces facteurs, une résolution sous forme de plan d'expériences est également proposée. Ainsi, il a été possible de déterminer le modèle *a priori* liant les facteurs d'entrée (température, cyclisation et nombre d'atomes de carbone) à la réponse mesurée (vitesse de dépôt). Dans cette résolution, le cyclohexane ne sera pas pris en compte.

L'ajustement du modèle est présenté sur la Figure III.3.11. Le R^2 ($R^2 = 0{,}98$) et le $R^2_{ajusté}$ ($R^2_{ajusté} = 0{,}95$) du modèle sont très bons montrant la pertinence du modèle. C'est à dire que le nombre de facteurs considérés (incluant les interactions) est optimal.

R carré	0,980041
R carré ajusté	0,95723
Écart-type résiduel	37,87821
Moyenne de la réponse	174,1469
Observations (ou sommes pondérées)	16

FIGURE III.3.11 – Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse vitesse de dépôt pour le cas des alcools cycliques et de leurs homologues linéaires

L'estimation des coefficients triés (Figure III.3.12) permet d'écrire l'expression mathématique rendant compte de la vitesse de dépôt des alcools cycliques et de leurs homologues linéaires en fonction des régresseurs considérés (Équation III.3.4).

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Constante	-1326,877	149,5957	-8,87	<,0001*
NbC	-39,16625	18,9391	-2,07	0,0774
Cycle	113,54375	18,9391	6,00	0,0005*
T	1,2903625	0,084698	15,23	<,0001*
(NbC-5,5)*(Cycle-0,5)	-74,2625	37,87821	-1,96	0,0907
(NbC-5,5)*(T-1250)	-0,435735	0,169396	-2,57	0,0369*
(Cycle-0,5)*(T-1250)	1,068545	0,169396	6,31	0,0004*
(NbC-5,5)*(Cycle-0,5)*(T-1250)	-0,79939	0,338793	-2,36	0,0504
(T-1250)*(T-1250)	0,0037371	0,000947	3,95	0,0056*

FIGURE III.3.12 – Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs température (T), cyclisation (Cycle) et nombre d'atomes de carbone (NbC) à la réponse vitesse de dépôt (v) dans le cas des alcools cycliques et de leur homologue linéaire

$$v_{modèle} = -1326{,}877 - 39{,}16625 \times NbC + 113{,}54375 \times Cycle + 1{,}2903625 \times T - 74{,}2625 \times (NbC\text{-}5{,}5) \times (Cycle\text{-}0{,}5) - 74{,}2625 \times (NbC\text{-}5{,}5) \times (T - 1250) + 1{,}068545 \times (Cycle\text{-}0{,}5) \times (T - 1250) - 0{,}79939 \times (NbC\text{-}5{,}5) \times (Cycle\text{-}0{,}5) \times (T\text{-}1250) + 1{,}068545 \times (T\text{-}1250) \times (T - 1250) \quad \text{(III.3.4)}$$

De la même manière que précédemment, l'étude de la sensibilité de chaque régresseur permet d'identifier leur effet sur la réponse (Figure III.3.13). Une exploitation rapide de cette figure montre que le facteur prépondérant est la température et que son augmentation tend à augmenter la cinétique. C'est également le cas pour les régresseurs (Cycle*T), Cycle et T^2. Ces régresseurs, même s'ils n'influencent que peu la vitesse, tendent à la diminuer. Ainsi cette étude confirme l'observation expérimentale selon laquelle l'augmentation conjuguée de la température et du nombre d'atomes de carbone couplée à la cyclisation de l'alcool diminue la vitesse de dépôt (Facteur : (NbC - 5,5) *(Cycle-0,5)*(T-1250)).

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
T	1,2903625	0,084698	15,23	<,0001*
(Cycle-0,5)*(T-1250)	1,068545	0,169396	6,31	0,0004*
Cycle	113,54375	18,9391	6,00	0,0005*
(T-1250)*(T-1250)	0,0037371	0,000947	3,95	0,0056*
(NbC-5,5)*(T-1250)	-0,435735	0,169396	-2,57	0,0369*
(NbC-5,5)*(Cycle-0,5)*(T-1250)	-0,79939	0,338793	-2,36	0,0504
NbC	-39,16625	18,9391	-2,07	0,0774
(Nbr de C-5,5)*(Cycle-0,5)	-74,2625	37,87821	-1,96	0,0907

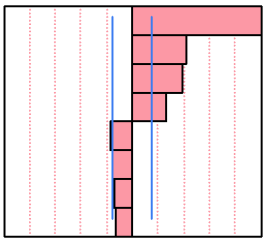


FIGURE III.3.13 – Étude de sensibilité des regresseurs du modèle dans le cas des alcools cycliques et leur homologue linéaire pour la réponse vitesse de dépôt

Comme précédemment, le tracé de la vitesse calculée à partir du modèle *a priori* en fonction de la vitesse obtenue expérimentalement est une autre façon de vérifier la pertinence du modèle. Cette représentation graphique, présentée en Figure III.3.14, montre que la droite obtenue suit bien, ici aussi, la bissectrice du repère avec un coefficient directeur (a = 0,99) et un R^2 (R^2 = 0,98) excellents. Tous ces résultats valident la bonne adéquation entre les vitesses expérimentales mesurées et les vitesses calculées par le modèle *a priori*.

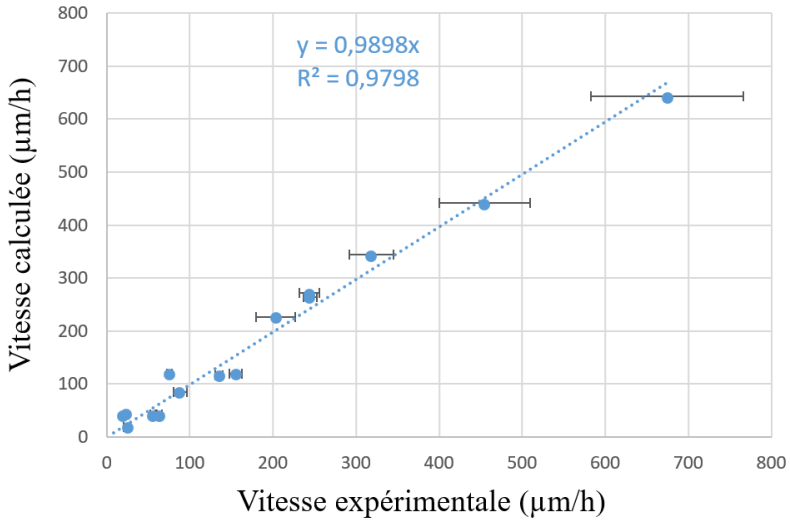


FIGURE III.3.14 – Représentation graphique de l'évolution de la vitesse mesurée expérimentalement en fonction de la vitesse modélisée pour le cas des alcools cycliques et leurs homologues linéaires

Le calcul de l'énergie d'activation des réactions de dépôt pour les précurseurs cycliques et leurs équivalents linéaires est présenté dans le Tableau III.3.4 .

Ainsi, ce tableau montre que les énergies d'activation des molécules cycliques sont plus élevées que celles des molécules linéaires. Ceci est en accord avec la stabilité plus élevée des espèces cyclique. De plus, l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la molécule semble diminuer cette valeur, comme dans le cas des alcools linéaires.

TABLEAU III.3.4 – Valeurs des énergies d'activation calculées pour les alcools cycliques : comparaison avec leurs équivalents linéaires

Précurseur	E_a (kJ/mol)
Pentanol	166,4 ± 13,9
Cyclopentanol	261,1 ± 57,1
Hexanol	153,3 ± 7,8
Cyclohexanol	185,2 ± 13,3

Contrairement aux alcools linéaires, la cyclisation des alcools permet d'ajouter un facteur à l'étude. Ce facteur supplémentaire autorise une exploitation sous la forme d'un plan d'expérience de l'énergie d'activation.

L'ajustement du modèle est présenté sur la Figure III.3.15. Cet ajustement met en évidence un R^2 satisfaisant (R^2 = 0,74), ainsi qu'un $R^2_{ajusté}$ de 0,64. L'écart entre ces deux valeurs est jugé acceptable compte tenu du plan d'expérience utilisé (factoriel 2^2 : 2 facteurs avec chacun 2 niveaux) qui n'autorise pas de résolution complexe. L'augmentation du nombre de régresseurs complexes permettrait vraisemblablement d'améliorer ces deux valeurs. Toutefois, il impliquerait l'augmentation du nombre de niveaux par facteur.

R carré	0,739146
R carré ajusté	0,641325
Écart-type résiduel	30,37824
Moyenne de la réponse	191,5
Observations (ou sommes pondérées)	12

FIGURE III.3.15 – Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse énergie d'activation dans le cas des alcools cycliques et leurs homologues linéaires

L'estimation des coefficients triés (Figure III.3.16) permet d'écrire l'expression mathématique rendant compte de la vitesse de dépôt des alcools cycliques et de leurs homologues linéaires en fonction des régresseurs considérés (Équation III.3.5).

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Constante	404,6	97,25782	4,16	0,0032*
Cycle	63,3	17,53889	3,61	0,0069*
NbC	-44,5	17,53889	-2,54	0,0349*
(Cycle-0,5)*(Nbr C-5,5)	-62,8	35,07777	-1,79	0,1112

FIGURE III.3.16 – Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs cyclisation (Cycle) et nombre d'atomes de carbone (NbrC) à la réponse énergie d'activation (Ea) dans le cas des alcools cycliques et de leur homologue linéaire

$$E_{a\ modèle} = 404{,}6 + 63{,}3 \times Cycle - 44{,}5 \times NbC - 62{,}8 \times (NbC-5{,}5) \times (Cycle-0{,}5) \quad \text{(III.3.5)}$$

L'étude de la sensibilité des régresseurs met en évidence leur impact sur la réponse (Figure III.3.17). Cette figure montre ainsi que la cyclisation de l'alcool est le facteur dominant et tend à augmenter la valeur de l'énergie d'activation. Le nombre d'atomes de carbone ainsi que le facteur d'interaction Cycle*NbC tendent quant à eux à diminuer la valeur de l'énergie d'activation, bien que l'effet de l'interaction soit négligeable. Cette étude traduit correctement les observations expérimentales selon lesquelles, malgré la cyclisation, l'énergie d'activation du cyclohexanol est plus faible que l'énergie d'activation du cyclopentanol, i.e. les deux facteurs considérés ont des effets opposés qu'il est possible de comparer via le modèle mathématique.

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Cycle	63,3	17,53889	3,61	0,0069*
NbC	-44,5	17,53889	-2,54	0,0349*
(Cycle-0,5)*(NbC-5,5)	-62,8	35,07777	-1,79	0,1112

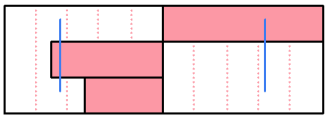


FIGURE III.3.17 – Étude de sensibilité des régresseurs du modèle dans le cas des alcools cycliques et de leur homologue linéaire pour la réponse énergie d'activation

La représentation de l'énergie d'activation calculée avec le modèle *a priori* en fonction des valeurs expérimentales est présentée sur la Figure III.3.18. Cette représentation montre que le coefficient directeur est très bon (a = 0,98) avec un R^2 moyen (R^2 = 0,65) dû à la dispersion de la mesure expérimentale de l'énergie d'activation.

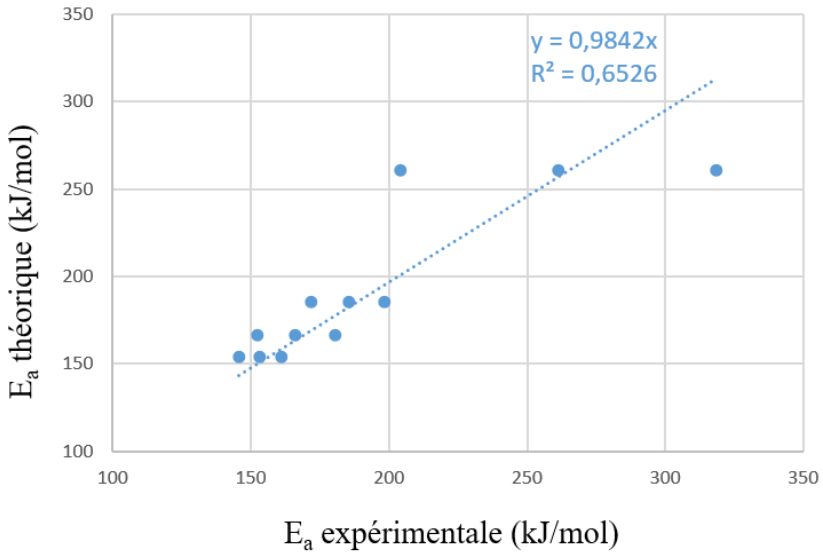


FIGURE III.3.18 – Représentation graphique de l'évolution de l'énergie d'activation mesurée expérimentalement en fonction de l'énergie d'activation modélisée pour le cas des alcools cycliques et leurs homologues linéaires

c) Conclusion

L'ensemble des résultats produits dans cette partie traduisent bien les effets des facteurs d'entrée mais également la nécessité de considérer leurs interactions dans l'analyse des réponses mesurées. Afin d'augmenter le nombre de régresseurs de la résolution des modèles, il a été décidé de regrouper tous les résultats obtenus sur les alcools.

L'ajustement du modèle *a priori* est présenté sur la Figure III.3.19. Les valeurs de R^2 et de $R^2_{ajusté}$ sont très bonnes, respectivement 0,96 et 0,95. Ce modèle *a priori* montre qu'il est possible d'exploiter la cinétique de tous les alcools considérés sous la forme d'un modèle unique.

R carré	0,961625
R carré ajusté	0,954276
Écart-type résiduel	27,31289
Moyenne de la réponse	121,4198
Observations (ou sommes pondérées)	57

FIGURE III.3.19 – Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse vitesse de dépôt dans le cas de tous les alcools

L'estimation des coefficients (Figure III.3.20) permet ici aussi, de définir l'équation mathématique du modèle tel que (Équation III.3.6) :

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Constante	-1190,06	55,79902	-21,33	<,0001*
NbC	-1,542512	3,664425	-0,42	0,6757
Cycle	174,04647	24,59603	7,08	<,0001*
T	1,0354722	0,042247	24,51	<,0001*
(NbC-4,38596)*(Cycle-0,14035)	-57,64986	20,40133	-2,83	0,0069*
(NbC-4,38596)*(T°C-1248,6)	-0,08872	0,031376	-2,83	0,0069*
(Cycle-0,14035)*(T-1248,6)	1,9924887	0,213846	9,32	<,0001*
(NbC-4,38596)*(Cycle-0,14035)*(T-1248,6)	-0,868622	0,174288	-4,98	<,0001*
(NbC-4,38596)*(NbC-4,38596)	-10,78234	1,916415	-5,63	<,0001*
(T-1248,6)*(T-1248,6)	0,0025008	0,000317	7,90	<,0001*

FIGURE III.3.20 – Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs température (T), cyclisation (Cycle) et nombre d'atomes de carbone (NbC) à la réponse vitesse de dépôt (v) dans le cas de tous les alcools

$$\begin{aligned} v_{modèle} = &-1190{,}06 - 1{,}542512 \times NbC + 174{,}04647 \times Cycle + 1{,}0354722 \times T - 57{,}64986 \times (NbC-5{,}5)*(Cycle-0{,}5) \\ &- 0{,}08872 \times (NbC-5{,}5) \times (T-1250) + 1{,}9924887 \times (Cycle-0{,}5) \times (T-1250) \\ &- 0{,}868622 \times (NbC-5{,}5) \times (Cycle-0{,}5) \times (T-1250) - 10{,}78234 \times (NbC-5{,}5) \times (NbC-5{,}5) \\ &+ 0{,}0025008 \times (T-1250) \times (T-1250) \end{aligned} \quad \text{(III.3.6)}$$

La Figure III.3.21 représente l'étude de sensibilité des régresseurs. Elle montre que la température reste le facteur prédominant et que son augmentation conduit à l'augmentation de la vitesse de dépôt. C'est aussi le cas pour la cyclisation, et les facteurs d'interactions Cycle*T et T^2. Les autres facteurs ont tendance à diminuer la vitesse. L'effet du nombre d'atomes de carbone (seul ou couplé à la température) est très limité, même s'il tend à la diminution de la cinétique de dépôt.

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
T	1,0354722	0,042247	24,51	<,0001*
(Cycle-0,14035)*(T-1248,6)	1,9924887	0,213846	9,32	<,0001*
(T-1248,6)*(T-1248,6)	0,0025008	0,000317	7,90	<,0001*
Cycle	174,04647	24,59603	7,08	<,0001*
(NbC-4,38596)*(Nbr C-4,38596)	-10,78234	1,916415	-5,63	<,0001*
(NbC-4,38596)*(Cycle-0,14035)*(T-1248,6)	-0,868622	0,174288	-4,98	<,0001*
(NbC-4,38596)*(T-1248,6)	-0,08872	0,031376	-2,83	0,0069*
(NbC-4,38596)*(Cycle-0,14035)	-57,64986	20,40133	-2,83	0,0069*
NbC	-1,542512	3,664425	-0,42	0,6757

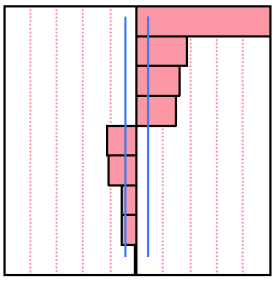


FIGURE III.3.21 – Étude de sensibilité des régresseurs du modèle dans le cas de tous les alcools pour la réponse vitesse de dépôt

La représentation suivante (Figure III.3.22), montre une fois encore que l'expression de la vitesse expérimentale en fonction de la vitesse calculée via le modèle *a priori* est très satisfaisante : a = 0,98 et R^2 = 0,96.

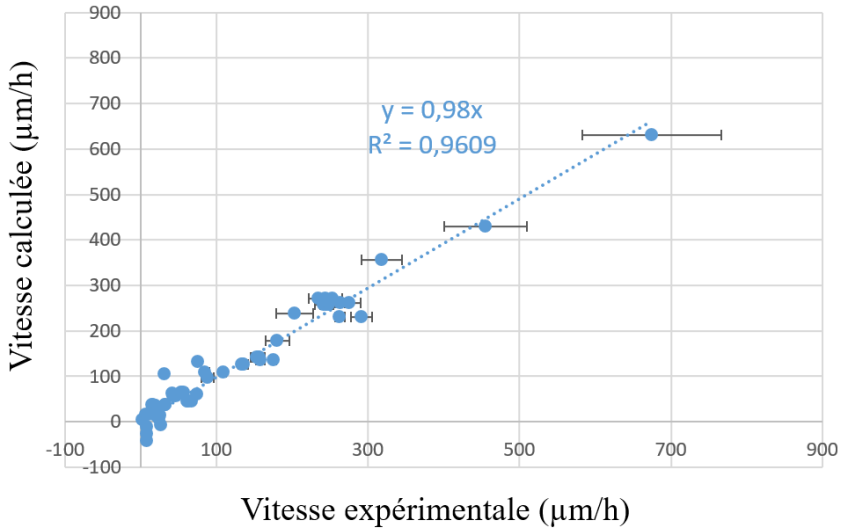


FIGURE III.3.22 – Représentation graphique de l'évolution de la vitesse mesurée expérimentalement en fonction de la vitesse modélisée pour les alcools cycliques et leur homologue linéaire

De la même manière que pour la cinétique, l'énergie d'activation pour tous les alcools peut être exprimée en fonction des facteurs d'entrée via la résolution globale d'un plan d'expérience tenant compte de la cyclisation et du nombre d'atomes de carbone. L'ajustement du modèle (Figure III.3.23) obtenu donne un R^2 égal à 0,65 et un $R^2_{ajusté}$ valant 0,60. Bien que les deux valeurs soient proches, le modèle reste perfectible et traduit i) le faible nombre de points de mesures expérimentaux (une valeur de E_a par alcool), ii) la dispersion associée à cette mesure et iii) la nécessité d'inclure des régresseurs vraisemblablement plus complexes. Le modèle est certes perfectible, néanmoins les R^2 et $R^2_{ajusté}$ sont jugés acceptables au vu de la dispersion des mesures expérimentales et de l'exploitation qui en sera faite (étude des tendances).

R carré	0,659318
R carré ajusté	0,602538
Écart-type résiduel	27,54284
Moyenne de la réponse	199,3773
Observations (ou sommes pondérées)	22

FIGURE III.3.23 – Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse énergie d'activation dans le cas de tous les alcools

L'estimation des coefficients (Figure III.3.24) permet ainsi d'écrire l'expression mathématique de la loi du modèle *a priori* (Equation III.3.7).

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Constante	327,82066	29,53745	11,10	<,0001*
NbC	-34,13787	6,932236	-4,92	0,0001*
Cycle	134,34115	30,65569	4,38	0,0004*
(NbC-4,27273)*(Cycle-0,27273)	-57,42293	22,92324	-2,51	0,0221*

FIGURE III.3.24 – Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs cyclisation (Cycle) et nombre d'atomes de carbone (NbrC) à la réponse énergie d'activation (E_a)

$$E_{a\ modèle} = 327{,}82066 - 34{,}13787 \times NbC + 134{,}34115 \times NbC - 57{,}42293 \times (NbC-5{,}5) \times (Cycle-0{,}5) \quad \text{(III.3.7)}$$

L'étude de la sensibilité des régresseurs est présentée sur la Figure III.3.25. Ainsi, il apparait que le facteur prédominant correspond au nombre d'atomes de carbone de l'alcool qui, lorsqu'il augmente, fait chuter la valeur de l'énergie d'activation macroscopique de la réaction de dépôt. La cyclisation produit quasiment l'effet inverse en augmentant la valeur de l'énergie d'activation. L'interaction des deux facteurs tend à la diminution de l'énergie d'activation. Ces observations sont en accord avec la diminution de la stabilité des alcools avec l'allongement de la chaîne carbonée et la stabilité apportée par les structures cycliques.

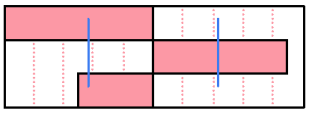
Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t		Prob.>|t|
NbC	-34,13787	6,932236	-4,92		0,0001*
Cycle	134,34115	30,65569	4,38		0,0004*
(NbC-4,27273)*(Cycle-0,27273)	-57,42293	22,92324	-2,51		0,0221*

FIGURE III.3.25 – Etude de sensibilité des régresseurs du modèle dans le cas de tous les alcools pour la réponse énergie d'activation

Pour conclure, cette section a permis de mathématiquement traduire l'effet des paramètres expérimentaux ainsi que d'identifier l'effet de leur interaction afin d'aider à la compréhension des phénomènes physiques observés.

III.3.3.2 Analyses microstructurales

a) Détermination expérimentale de la microstructure par MOLP et RMS

En ce qui concerne l'analyse de la microstructure des revêtements, un raisonnement proche sera suivi avec la proposition de modèles *a priori* traduisant l'effet des facteurs expérimentaux sur la valeur de l'angle d'extinction ainsi que sur la valeur de $FWHM_D$. L'objectif final de ce travail mathématique sera de proposer des cartes d'existence des différentes microstructures en fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone présents dans le précurseur.

La totalité des échantillons a été caractérisée par MOLP et RMS afin d'identifier la microstructure du PyC déposé. Les cartographies d'anisotropie obtenues après traitement numérique des clichés MOLP permettent de suivre l'évolution de l'angle d'extinction A_e en fonction du précurseur, de la durée et de la température utilisée pour le dépôt.

Comme pour les réponses précédemment étudiées, la durée de dépôt n'a pas d'impact sur la valeur de l'angle d'extinction mesurée contrairement à la température et au précurseur utilisé. Ces analyses MOLP couplées à la RMS ont permis d'identifier la totalité des microstructures déposées (Annexe D et Annexe E). Le Tableau III.3.5 rassemble les valeurs de A_e et de $FWHM_D$ ainsi que les microstructures associées pour chaque précurseur et chaque température considérés.

TABLEAU III.3.5 – Tableau récapitulatif des valeurs obtenues par MOLP et RMS et les microstructures associées pour les échantillons de cette étude

Précurseur	Température (°C)	A_e (°)	$FWHM_D$ (cm^{-1})	Microstructure
Méthanol	1300	3,0 ± 0,5	-	PyC A
	1400	1,8 ± 0,5	-	PyC A
Propanol	1100	2,6 ± 0,4	63,9 ± 3,9	PyC A
	1200	5,3 ± 0,5	76,7 ± 3,35	PyC LS
	1235	17,4 ± 2,3	86,0 ± 2,9	PyC LR
	1300	9,8 ± 0,8	93,3 ± 4,2	PyC LL
	1400	12,3 ± 1,0	-	PyC LL
Ethanol	1100	4,4 ± 0,4	55,4 ± 2,0	PyS A
	1150	5,2 ± 0,5	60,8 ± 1,4	PyC LS
	1200	7,3 ± 0,7	63,2 ± 5,7	PyC LS
	1225	7,3 ± 0,7	67,4 ± 0,8	PyC LS
	1250	22,8 ± 0,9	78,76 ± 3,4	PyC LR
	1275	22,9 ± 0,6	72,4 ± 5,2	PyC LR
	1300	24,0 ± 0,6	82,3 ± 7,8	PyC LR
	1325	21,8 ± 0,6	-	PyC LR
		11,0 ± 0,6	-	PyC LL
	1350	11,5 ± 0,2	89,8 ± 1,5	PyC LL
	1400	12,4 ± 0,5	91,4 ± 1,9	PyC LL
Butanol	1100	5,8 ± 2,4	78,2 ± 6,5	PyC LS
	1200	7,2 ± 2,0	89,5 ± 3,0	PyC LS
	1300	12,2 ± 1,4	99,6 ± 12,6	PyC LL
	1400 (couche 1)	20,0 ± 0,6	162,6 ± 20,6	PyC LRe
	1400 (couche 2)	11,9 ± 1,3	105,5 ± 20,4	PyC LL
Pentanol	1100	6,0 ± 0,8	83,4 ± 4,6	PyC LS
	1200	8,0 ± 1,4	94,0 ± 5,0	PyC LS
	1300	11,2 ± 2,0	108,0 ± 4,5	PyC LL
	1400 (couche 1)	17,0 ± 1,3	181,8 ± 33,7	PyC LRe
	1400 (couche 2)	9,5 ± 0,7	111,6 ± 3,9	PyC LL
Hexanol	1100	6,6 ± 1,0	95,6 ± 5,2	PyC LS
	1200	7,5 ± 0,7	96,6 ± 18,9	PyC LS
	1300 (couche 1)	20,7 ± 0,8	146,3 ± 8,8	PyC LRe
	1300 (couche 2)	9,3 ± 1,4	114,6 ± 7,6	PyC LL
	1400 (couche 1)	16,3 ± 3,9	148,3 ± 5,8	PyC LRe
	1400 (couche 2)	9,5 ± 1,0	115,5 ± 21,4	PyC LL
Cyclopentanol	1100	9,5 ± 1,2	148,3 ± 5,8	PyC LS
	1200	12,1 ± 0,8	150,9 ± 7,8	PyC LL
	1300	14,3 ± 2,9	137,7 ± 12,5	PyC LL
	1400	14,5 ± 0,4	105,3 ± 6,4	PyC LL
Cyclohexanol	1100	7,2 ± 0,6	138,0 ± 8,1	PyC LS
	1200	8,5 ± 1,2	140,1 ± 3,6	PyC LL
	1300	12,3 ± 0,5	135,9 ± 13,8	PyC LL
	1400	13,3 ± 0,4	111,4 ± 10,3	PyC LL

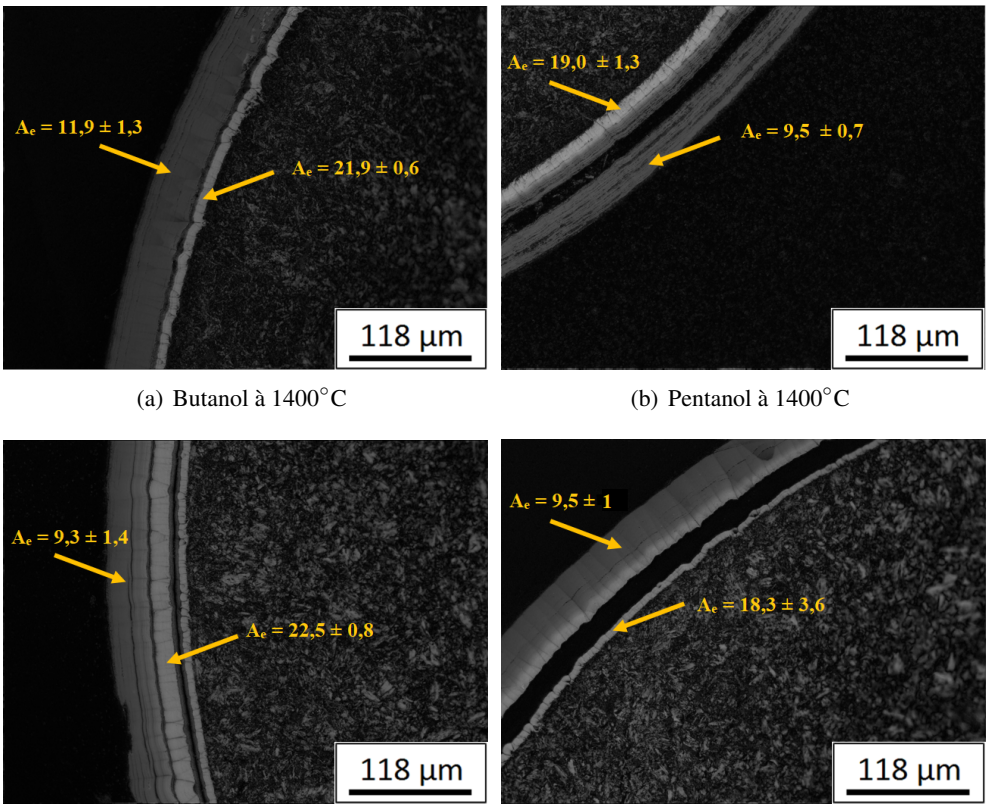
Ce Tableau met en évidence les observations suivantes :

1. Tous les dépôts obtenus à partir de méthanol sont amorphes ;
2. Quels que soient les autres alcools, à basses températures (T$\leqslant$1200°C), seuls des dépôts faiblement anisotropiques de type PyC A et PyC LS sont observés ;

3. L'utilisation de précurseurs cycliques ne conduit qu'à l'obtention de revêtements de PyC LS et de PyC LL. Aucun PyC LRe n'est observé ;
4. Les dépôts à hautes températures (1300°C et 1400°C) sont de type PyC LL, excepté pour le cas particulier de l'éthanol pour lequel du PyC LR est observé à 1300°C ;
5. L'inhomogènéité microstructurale de quatre dépôts mise en évidence par la présence de deux couches présentant des microstructures différentes :

   - butanol_1400°C ;
   - pentanol_1400°C ;
   - hexanol_1300°C ;
   - hexanol_1400°C.

   Pour ces quatre échantillons, une première couche de PyC LRe est déposée en début d'expérience, puis une deuxième couche de PyC LL apparait (Figure III.3.26). Cette observation met en évidence par la présence de deux microstructures différentes et ne sont pas sans rappeler les cartographies d'anisotropies obtenues sur les dépôts à 1200°C à partir de cyclohexane.



(a) Butanol à 1400°C (b) Pentanol à 1400°C

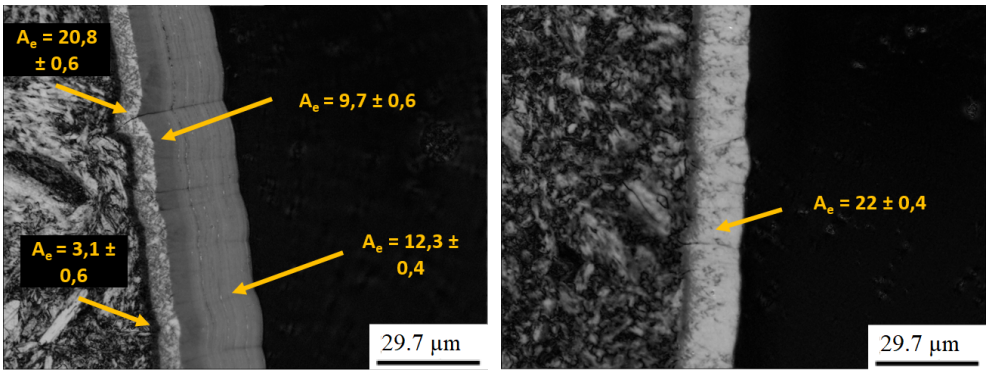
(c) Hexanol à 1300°C (d) Hexanol à 1400°C

FIGURE III.3.26 – Cartographies d'anisotropie mettant en évidence la présence de deux couches de PyC d'A_e différents

L'hypothèse avancée pour expliquer ce phènomène est la même que celle proposée dans le cas du cyclohexane. L'observation de ces deux couches différentes de PyC est la conséquence d'un changement dans le mécanisme de dépôt de PyC. Ainsi, dans un premier temps, le milieu réactionnel serait favorable à un dépôt de PyC LRe (température, précurseur initial), puis à cause d'une modification locale du milieu réactionnel (maturation du précurseur, fluctuation de la thermique provoquée par le dépôt en formation), le mécanisme de dépôt serait favorable au dépôt de PyC

LL. Cette première couche de PyC LRe est donc attribuée à une zone de transition. En prenant les conclusions avancées lors de l'étude du cyclohexane, l'application d'une température de dépôt supérieure devrait conduire à l'obtention d'un dépôt homogène de PyC LRe ;

6. Le dépôt d'un PyC LR à 1235°C à partir de propanol. Dans ce cas particulier, l'observation du dépôt préliminaire multicouches a mis en évidence une couche présentant une anisotropie élevée (A_e = 20,8 ± 0,6 (Figure III.3.27_a)). Il est à noter que cette couche n'est présente que sur environ 25% de la circonférence du barreau. L'hypothèse alors avancée était une température localement différente. Afin de valider l'existence de cette couche, une étude spécifique à ce précurseur a été réalisée en resserrant l'intervalle de températures tous les 30°C [2]. Cette étude a confirmé l'existence de cette couche homogène sur une gamme de températures très restreinte : 1235 ± 5°C (Figure III.3.27_b). L'analyse RMS de ce dépôt confirme sa microstructure PyC LR ($FWHM_D$ = 86,0 ± 2,9 cm^{-1}).



(a) (b)

FIGURE III.3.27 – Cartographies d'anisotropie montrant le dépôt de PyC hautement anisotropique lors de l'utilisation du propanol en tant que précurseur : lors de l'essai dit "multi-couches" et b) lors de l'essai à 1235°C

En conclusion, grâce aux caractérisations couplées MOLP et RMS, il a été possible d'identifier chacune des microstructures de PyC déposées en fonction du précurseur utilisé, de la durée et de la température de chaque expérience. De manière analogue à l'étude des cinétiques réalisée dans la section précédente, il est possible, grâce au logiciel de résolution des plans d'expériences, de construire les modèles mathématiques exprimant les réponses microstructurales (A_e et $FHWM_D$) en fonction des facteurs d'entrée. Ces modèles permettront le tracé des graphiques d'iso-surface d'existence pour chaque microstructure en fonction de la température, du nombre d'atomes de carbone et de la cyclisation. Les résultats de la résolution de ces modèles sont présentés dans le paragraphe suivant.

b) Construction des modèles *a priori*

Ce paragraphe présente dans un premier temps le modèle *a priori* obtenu pour l'angle d'extinction. Il est à noter que dans le cas des dépôts présentant deux couches, seule la seconde couche de PyC LL sera considérée, les couches de PyC LRe étant attribuées à des régimes transitoires. Les mêmes facteurs sont ensuite utilisés pour la résolution du modèle relatif à $FWHM_D$.

2. Ces expériences ont également été réalisées pour les autres alcools, les cartographies d'anisotropie ne révèlent pas la présence de PyC LR ou LRe

L'ajustement du modèle pour l'angle d'extinction est présenté sur la Figure III.3.28. Bien qu'acceptables, la valeurs de R^2 (R^2 = 0,71) et R^2 ajusté ($R^2_{ajusté}$ = 0,60) sont relativement basses. De plus, l'écart entre les deux valeurs traduit un modèle *a priori* non optimal en termes de nombre de régresseurs. Outre le choix des régresseurs qui pourrait être optimisé, le manque d'ajustement de ce modèle peut trouver son origine dans la définition même de l'angle d'extinction et son évolution par rapport aux facteurs considérés. Les résultats sur l'éthanol en sont un bon exemple, puisque le PyC LR obtenu (A_e compris entre [15° et 23°]) est encadré en terme de température par un PyC LS (T<1225°C - A_e compris entre [5° et 10°]) et un PyC LL (T> 1325-1350°C - A_e compris entre [10° et 14°]). Ces résultats montrent que l'évolution de A_e en fonction de la température n'est pas linéaire et présente au moins un maximum local. Sans ajouter l'influence des deux autres facteurs (NbC et Cycle), l'expression du modèle mathématique reliant la réponse A_e aux trois facteurs considérés n'est évidemment pas simple. Toutefois, le choix des régresseurs présentés ici a été motivé afin de reproduire la courbure de la surface de réponse pressentie sans pour autant augmenter la dimensionalité du polynôme utilisé dans l'expression du modèle. Une façon d'augmenter la justesse du modèle serait d'introduire des régresseurs ayant un sens physique, i.e. traduisant physiquement ce qui lie la valeur de A_e aux facteurs d'entrée. Toutefois, en première approximation et consciente de la limitation de ce modèle, il sera conservé en l'état. Il sera exploité afin i) d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux et ii) de construire la surface de réponse permettant de définir les domaines d'existence des différentes microstructures de PyC en fonction des facteurs d'entrée considérés (T, NbC et Cycle).

R carré	0,712907
R carré ajusté	0,59807
Écart-type résiduel	3,382062
Moyenne de la réponse	10,15
Observations (ou sommes pondérées)	36

FIGURE III.3.28 – Résumé de l'ajustement du modèle pour l'angle d'extinction dans le cas de tous les alcools

L'estimation des coefficients du modèle est présentée sur la Figure III.3.29. Elle permet d'écrire l'équation mathématique du modèle (Équation III.3.8)

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Constante	-35,97026	23,64596	-1,52	0,1408
C	-0,614194	1,178208	-0,52	0,6067
Cycle	2,7070981	1,675094	1,62	0,1186
T	0,0408812	0,01843	2,22	0,0359*
(C-3,86111)*(T-1255,14)	-0,005305	0,003673	-1,44	0,1610
(C-3,86111)*(C-3,86111)	2,9265934	1,014236	2,89	0,0079*
(C-3,86111)*(C-3,86111)*(C-3,86111)	-0,051777	0,271442	-0,19	0,8503
(C-3,86111)*(C-3,86111)*(C-3,86111)*(C-3,86111)	-0,540153	0,157655	-3,43	0,0021*
(T-1255,14)*(T-1255,14)	-0,001812	0,000522	-3,47	0,0019*
(T-1255,14)*(T-1255,14)*(T-1255,14)	-2,908e-7	9,448e-7	-0,31	0,7608
(T-1255,14)*(T-1255,14)*(T-1255,14)*(T-1255,14)	6,7408e-8	2,136e-8	3,16	0,0041*

FIGURE III.3.29 – Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs température (T), cyclisation (Cycle) et nombre d'atomes de carbone (Nbr C) à la réponse angle d'extinction (Ae)

$$A_{e\ modèle} = -35{,}97026 - 0{,}614194 \times C + 2{,}7070981\ Cycle + 0{,}0408812\ T - 0{,}005305\ (C\text{-}3{,}86111)x(T\text{-}1255{,}14) + 2{,}9265934\ (C\text{-}3{,}86111)x(C\text{-}3{,}86111) - 0{,}0540153\ (C\text{-}3{,}86111)x(C\text{-}3{,}86111)x(C\text{-}3{,}86111) - 0{,}540153\ (C\text{-}3{,}86111)x(C\text{-}3{,}86111)x(C\text{-}3{,}86111)x(C\text{-}3{,}86111) - 0{,}001812\ (T\text{-}1255{,}14)x(T\text{-}1255{,}14) - 2{,}908^{e\text{-}7}\ (T\text{-}1255{,}14)x(T\text{-}1255{,}14)x(T\text{-}1255{,}14) + 6{,}7408^{e\text{-}8}\ (T\text{-}1255{,}14)x(T\text{-}1255{,}14)x(T\text{-}1255{,}14)x(T\text{-}1255{,}14)$$

(III.3.8)

L'étude de la sensibilité des facteurs est, quant à elle, présentée sur la Figure III.3.30. Cette étude montre que l'angle d'extinction est majoritairement influencé par les régresseurs $(T)^2$, $(NbC)^4$, $(T)^4$ et $(NbC)^2$. Ces régresseurs ont toutefois des effets opposés. Ainsi T et $(T)^4$ augmentent la valeur de A_e alors que $(T)^2$ la diminue. Cette tendance est inversée pour le facteur $(NbC)^2$ et $(NbC)^4$. La complexité de ce modèle semble refléter la présence d'un maximum local de la valeur de A_e pour le PyC LR.

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
(T-1255,14)*(T-1255,14)	-0,001812	0,000522	-3,47	0,0019*
(NbC-3,86111)*(NbC-3,86111)*(NbC-3,86111)*(NbC-3,86111)	-0,540153	0,157655	-3,43	0,0021*
(T-1255,14)*(T-1255,14)*(T-1255,14)*(T-1255,14)	6,7408e-8	2,136e-8	3,16	0,0041*
(NbC-3,86111)*(NbC-3,86111)	2,9265934	1,014236	2,89	0,0079*
T	0,0408812	0,01843	2,22	0,0359*
Cycle	2,7070981	1,675094	1,62	0,1186
(NbC-3,86111)*(T-1255,14)	-0,005305	0,003673	-1,44	0,1610
NbC	-0,614194	1,178208	-0,52	0,6067
(T-1255,14)*(T-1255,14)*(T-1255,14)	-2,908e-7	9,448e-7	-0,31	0,7608
(NbC-3,86111)*(NbC-3,86111)*(NbC-3,86111)	-0,051777	0,271442	-0,19	0,8503

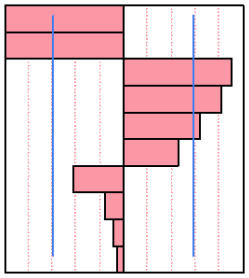


FIGURE III.3.30 – Étude de sensibilité des régresseurs du modèle dans le cas de tous les alcools pour la réponse A_e

La Figure III.3.31 présente le graphique traçant les valeurs expérimentales en fonction des valeurs calculées via le modèle défini. Le coefficient directeur de la droite est bon (a = 0,93) c'est à dire que le modèle n'est pas complètement aberrant. Le R^2 (R^2 = 0,56), quant à lui, traduit logiquement le manque d'ajustement du modèle.

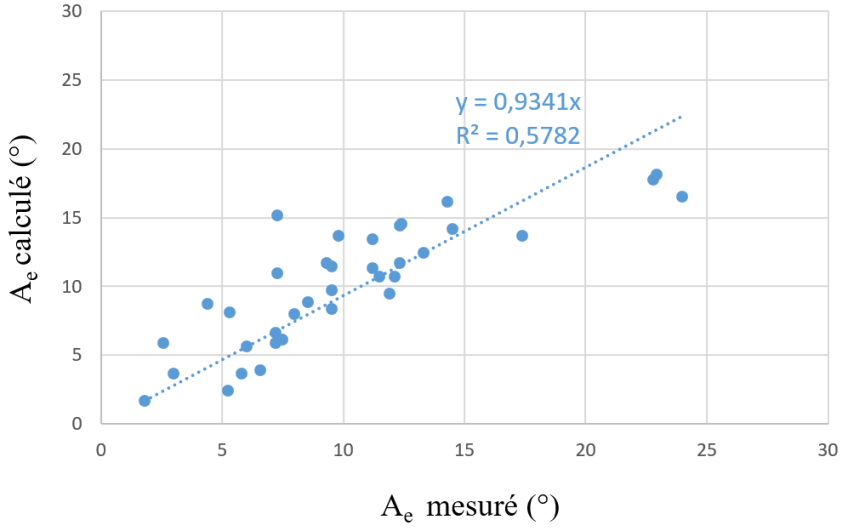


FIGURE III.3.31 – Représentation graphique de l'évolution de A_e mesurée expérimentalement en fonction de A_e modélisée pour tous les alcools

L'exploitation du plan d'expérience sur la réponse $FWHM_D$ est plus aisée. Ainsi, l'ajustement du modèle (Figure III.3.32) donne un R^2 (R^2 = 0,96) et un R^2 ajusté ($R^2_{ajusté}$ = 0,94) tous deux bons et proches de 1. Le modèle est pertinent et retranscrit correctement les effets de chacun des facteurs ainsi que leurs interactions.

R carré	0,958867
R carré ajusté	0,942772
Écart-type résiduel	6,086034
Moyenne de la réponse	99,45333
Observations (ou sommes pondérées)	33

FIGURE III.3.32 – Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse $FWHM_D$ dans le cas de tous les alcools

De la même manière que précédemment, l'estimation des coefficients triés (Figure III.3.33) permet d'écrire l'expression mathématique rendant compte du modèle obtenu (Équation III.3.9).

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Constante	43,485607	21,81815	1,99	0,0582
NbC	5,830548	1,253137	4,65	0,0001*
Cycle	41,149711	7,346643	5,60	<,0001*
T	0,0259635	0,017008	1,53	0,1405
(NbC-4,06061)*(Cycle-0,24242)	-6,667632	5,019546	-1,33	0,1971
(NbC-4,06061)*(T-1245)	0,0072337	0,011187	0,65	0,5243
(Cycle-0,24242)*(T-1245)	-0,290582	0,059933	-4,85	<,0001*
(NbC-4,06061)*(Cycle-0,24242)*(T-1245)	0,0674075	0,039344	1,71	0,1001
(NbC-4,06061)*(Nbr C-4,06061)	-1,839598	0,743388	-2,47	0,0211*
(T-1245)*(T-1245)	-0,000279	0,000111	-2,52	0,0193*

FIGURE III.3.33 – Estimation des coefficients du modèle pour la réponse $FWHM_D$ dans le cas de tous les alcools

$$FWHM_{D\ modèle} = 43,485607 + 5,8305485\ NbC + 41,149711\ Cycle + 0,0259635\ T - 6,667632\ (NbC\text{-}4,06061)x(Cycle\text{-}0,24243) + 0,0072337\ (NbC\text{-}4,06061)x(T\text{-}1245) - 0,290582\ (Cycle\text{-}0,24243)x(T\text{-}1245) - 0,000279\ (T\text{-}1250)x(T\text{-}1250) - 0,0674075\ (NbC\text{-}4,06061)x(Cycle\text{-}0,24243)x(T\text{-}12545) - 1,839598\ (NbC\text{-}4,06061)x(NbC\text{-}4,06061) \quad (III.3.9)$$

L'étude de la sensibilité des coefficients montre que la valeur de $FWHM_D$ augmente d'autant plus que la cyclisation et le nombre d'atomes de carbone sont élevés. Le facteur d'intéraction Cycle*T fait quant à lui chuter cette valeur. C'est également le cas des régresseurs T^2 et NbC^2. L'influence des autres paramètres est statistiquement considérée comme négligeable.

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Cycle	41,149711	7,346643	5,60	<,0001*
(Cycle-0,24242)*(T-1245)	-0,290582	0,059933	-4,85	<,0001*
NbC	5,830548	1,253137	4,65	0,0001*
(T-1245)*(T-1245)	-0,000279	0,000111	-2,52	0,0193*
(NbC-4,06061)*(NbC-4,06061)	-1,839598	0,743388	-2,47	0,0211*
(NbC-4,06061)*(Cycle-0,24242)*(T-1245)	0,0674075	0,039344	1,71	0,1001
T	0,0259635	0,017008	1,53	0,1405
(NbC-4,06061)*(Cycle-0,24242)	-6,667632	5,019546	-1,33	0,1971
(Nbr C-4,06061)*(T-1245)	0,0072337	0,011187	0,65	0,5243

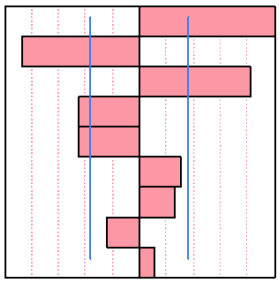


FIGURE III.3.34 – Étude de la sensibilité des régresseurs du modèle dans le cas de tous les alcools pour la réponse $FWHM_D$

Pour terminer, le tracé des valeurs de $FWHM_D$ calculées en fonction des valeurs expérimentales est représenté sur la Figure III.3.35. Le coefficient directeur de la droite d'ajustement obtenu est très bon (a = 1) ainsi que son R^2 (= 0,97), i.e. le modèle retranscrit bien les phénomènes expérimentaux.

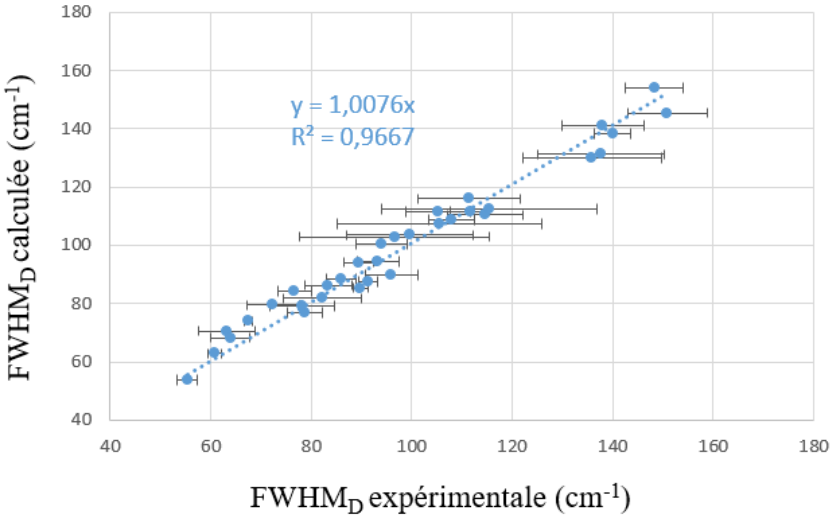


FIGURE III.3.35 – Représentation graphique de l'évolution de $FWHM_D$ mesurée expérimentalement en fonction de $FHMW_D$ modélisée pour tous les alcools

En prenant en compte ces deux modèles, et connaissant les valeurs de A_e et de $FWHM_D$ associées à chaque microstructure, il devient possible en superposant les deux iso-surfaces d'obtenir des domaines d'existence de chaque microstructure en fonction de la température, du nombre d'atomes de carbone et de la cyclisation. Toutefois, compte tenue de l'imprécision du modèle reliant A_e aux facteurs d'entrée, ces domaines d'existences auront pour seul objectif d'apporter un visuel à l'exploitation des résultats obtenus.

c) Construction de cartographie de domaine d'existence

Dans la mesure où les molécules cycliques n'ont permis ni l'obtention de PyC LR ni l'obtention de PyC LRe, les iso-surfaces seront définies en considérant ce paramètre égal à zéro, soit uniquement les molécules linéaires. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures III.3.36, III.3.37 et III.3.38.

La lecture de ces graphiques est assez simple. Chaque iso-surface présente un domaine coloré (bleu pour A_e ou rouge pour $FWHM_D$) et un domaine blanc. En fonction des critères d'existence soit de A_e, soit de $FWHM_D$, la partie colorée correspond à l'extérieur des bornes alors que la partie blanche correspond à l'intérieur des bornes. La superposition des iso-surfaces pour A_e et $FWHM_D$, en fonction de la microstructure étudiée, permet de visualiser très rapidement un domaine d'existence correspondant à l'intersection des domaines blancs de ces deux surfaces de réponses.

Bien évidemment, les bornes des critères définies dans la littérature (Chapitre I.2) sont strictes alors que les résultats de ces travaux ont montré qu'il fallait les considérer avec une certaine incertitude. Ceci, ajouté à la justesse des modèles définis pour A_e et $FWHM_D$ ainsi qu'aux valeurs discrètes de températures et d'atomes de carbone étudiées, montrent l'importance de considérer une incertitude sur les bornes des domaines d'existence établies. Ainsi, les trois graphiques suivants montrent respectivement, le domaine d'existence du PyC LL (Figure III.3.36), du PyC LR (Figure III.3.37) et du PyC LRe (Figure III.3.38).

Dans le premier cas, le PyC LL est obtenu soit autour de 1200°C soit entre 1300°C et 1400°C pour un nombre d'atomes de carbone supérieur à 3. Dans le second cas du PyC LR, le diagramme montre que son existence est restreinte à une gamme bien particulière de température et de nombre d'atomes de carbone. Même si cette zone représentée sur le diagramme est un peu décalée par rapport aux résultats

expérimentaux, le comportement local de l'obtention de PyC LR pour les molécules possédant seulement 2 ou 3 atomes de carbone est visible. Enfin dans le cas du PyC LRe, ces surfaces mettent en évidence l'impossibilité d'obtention de cette microstructure dans le domaine d'étude considéré.

Comme évoqué précédemment, le manque de justesse de ces domaines d'existence est expliqué par le modèle *a priori* de l'angle d'extinction utilisé qui ne retranscrit pas correctement le maximum local présent dans le cas du PyC LR. (Figure III.3.37 formule de prévision de A_e).

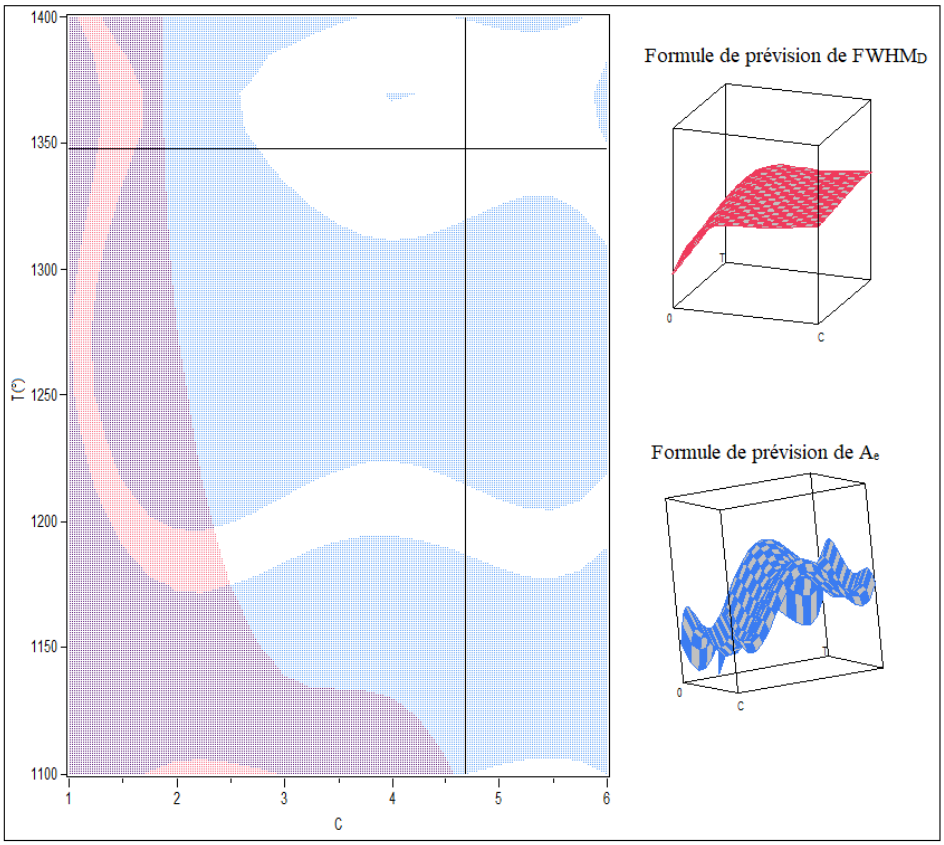


FIGURE III.3.36 – Diagramme d'existence du PyC LL en considérant les A_e et $FWHM_D$ de la littérature

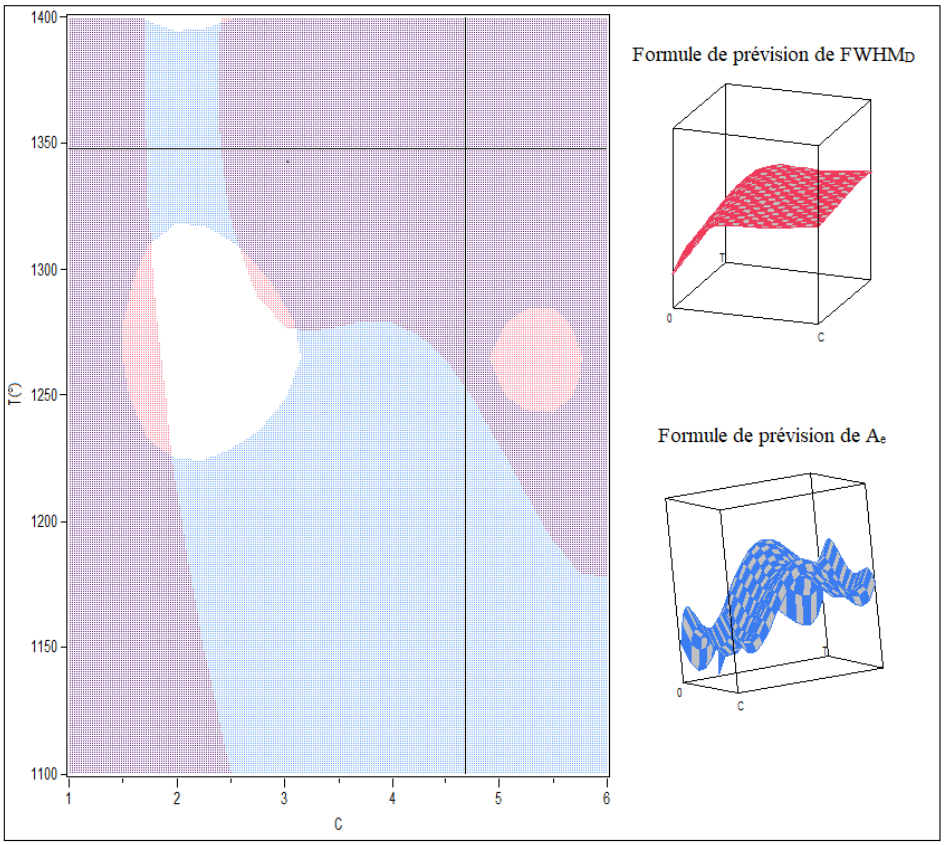


FIGURE III.3.37 – Diagramme d'existence du PyC LR en considérant les A_e et $FWHM_D$ de la littérature

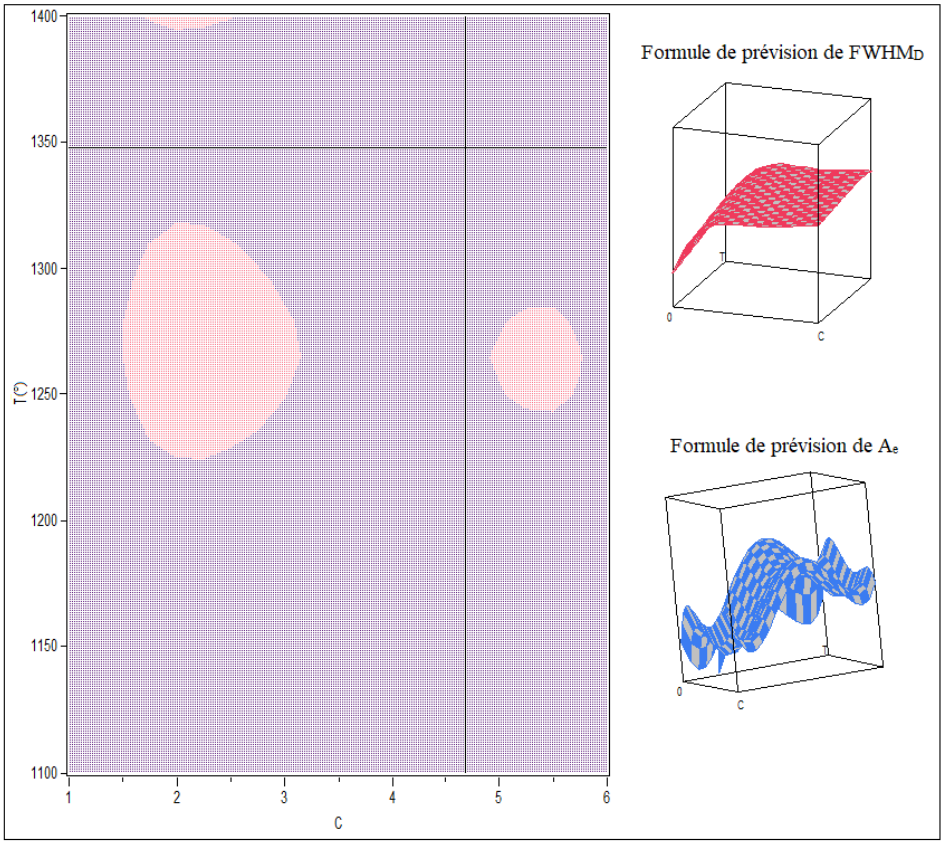


FIGURE III.3.38 – Diagramme d'existence du PyC LRe en considérant les A_e et $FWHM_D$ de la littérature

En conclusion, ces derniers graphiques, même s'ils sont perfectibles, donnent une très bonne visualisation des conditions expérimentales nécessaires à l'obtention d'une microstructure précise.

Une dernière information doit être apportée sur la comparaison entre le cyclohexane et le cyclohexanol. En effet, contrairement au cyclohexane, le cyclohexanol, et ce malgré l'utilisation de températures supérieures, ne permet pas l'obtention de PyC LRe. L'utilisation de cette molécule n'aboutit ni à l'obtention de revêtements complets de PyC LRe (comme c'est le cas du cyclohexane à 1300°C), ni même de cette première couche de transition (observée à 1300°C pour le cyclohexane). L'hypothèse avancée afin d'expliquer ce phénomène s'appuie sur le modèle de dépôt de PyC développé dans les chapitre précédent. Aussi, l'absence de PyC LRe devrait se traduire par une quantité faible de HAP lourds présents dans les résidus liquides à l'issue de cette expérience.

III.3.4 Application du modèle développé sur le dépôt de PyC par caléfaction

Les analyses microstructurales réalisées sur la totalité des revêtements élaborés à partir des précurseurs alcools ne mettent pas en évidence le dépôt d'un revêtement complet en épaisseur de PyC LRe, seule une couche proche du substrat est visible sur certains échantillons et dans certaines conditions. Cette affirmation est renforcée par le graphique d'iso-surface d'existence de cette microstructure (Figure III.3.38 c)). Par ailleurs, toutes les autres microstructures ont pu être observées.

D'après le modèle développé précédemment, l'absence de la microstructure PyC LRe continue, se traduit par une faible concentration en HAP lourds dans le milieu réactionnel en fin d'expérience. Afin de vérifier cette hypothèse et ainsi confronter le modèle développé précédemment, les résidus liquides des essais réalisés à partir de propanol, de butanol, de pentanol et d'hexanol à t= 25 min et pour toutes les températures considérées, ont été caractérisés par GC-MS.

Toutefois, il est judicieux de mentionner deux points importants :

- Faute de temps, les résidus liquides obtenus pour les deux molécules cycliques n'ont pu être caractérisés ;

- le changement de la colonne de chromatographie entre l'étude des résidus liquides générés à partir d'éthanol et ceux produits par tous les autres alcools. Ce remplacement a permis d'améliorer la séparation et la détection des produits de réactions expliquant ainsi l'identification d'un plus grand nombre de molécules. Les tableaux rassemblant la totalité des molécules détectées (espèces quantifiables et traces) sont présentés en Annexe F.

Á 1100°C, les microstructures sont faiblement anisotropes (PyC A ou PyC LS). Une transition de microstructure apparaît entre le propanol et le butanol. L'analyse des résidus liquides à cette température montre la faible maturation du propanol : aucune molécule de type C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) ou bien de type HAP (légers et lourds) n'est observée même à l'état de traces. Pour le butanol, le pentanol et l'hexanol, aucune molécule de type C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) et de type HAP légers n'est quantitifiable, mais est présente à l'état de traces. Aucune trace de HAP lourds n'est visible. La faible maturation du précurseur couplée à la température peu élevée est en accord avec le dépôt des microstructures PyC A et PyC LS. Une hypothèse supplémentaire est cependant apportée : il semblerait que la présence de traces de molécules C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) et de HAP légers conduise, pour une même température, à la transition PyC A $\rightarrow$ PyC LS. Ainsi, la maturation plus importante des précurseurs butanol, pentanol et hexanol semble avoir déplacée la température de transition de ces deux microstructures.

Á 1200°C, l'augmentation progressive de l'anisotropie avec le nombre d'atomes de carbone n'implique pas de transition dans la microstructure du PyC identifié (PyC LS), seule la cyclisation intervient et permet une transition PyC LS → PyC LL. Pour les alcools linéaires, l'analyse des résidus liquides montre une maturation de précurseur plus avancée. Ceci est en accord avec les observations faites sur le cyclohexane et l'éthanol. Ainsi, seules des traces de molécules C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) et de HAP légers sont visibles pour le propanol. Pour les trois autres alcools, les molécules C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) et certains HAP légers (notamment le naphtalène) sont quantifiables. Les HAP lourds ne sont présents qu'à l'état de traces. Ces résultats couplés à la thermique sont en accord avec le modèle. L'observation de la microstructure PyC LL pour les molécules cycliques s'explique vraisemblablement par la maturation plus rapide de ces précurseurs permettant d'abaisser la température de formation de la structure PyC LL. Ainsi, il ne serait pas surprenant que l'analyse de ces résidus liquides mette en avant la quantification de molécules C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) et de HAP légers.

Á 1235°C, le cas particulier du propanol permet le dépôt de PyC LR. L'analyse des résidus liquides montre seulement des traces de molécules C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) et des traces de HAP légers. Aucune trace de HAP lourds n'est observée. Ceci était également le cas lors de l'analyse des résidus liquides provenant des expériences conduisant au PyC LR à partir d'éthanol pour lesquels une faible maturation du précurseur avait été observée. Ainsi l'obtention de PyC LR n'est possible que si la maturation du précurseur est faible et si la température est suffisamment élevée pour permettre l'organisation du dépôt.

Á 1300°C, tous les dépôts sont de type PyC LL et l'hexanol présente cette microstructure particulière de double couche PyC LRe / PyC LL. L'analyse des résidus liquides montre que quel que soit le précurseur les molécules C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) sont quantifiables et les HAP lourds ne sont présents qu'à l'état de traces. Pour les HAP légers, ils ne sont visibles qu'à l'état de traces dans le cas du propanol et sont quantifiables dans le cas des trois autres alcools linéaires. L'apparition du phénomène de double couche pour l'hexanol ne trouve pas d'explication claire dans l'analyse des résidus liquides. Toutefois, l'hypothèse selon laquelle la couche de PyC LRe observée est liée à un régime transitoire, dans ces conditions de température, est conservée. Ainsi, il semblerait que ce phénomène soit relié, en partie, à la longueur de la chaîne carbonée. En effet, à plus haute température (1400°C) ce phénomène est visible dès le butanol. Seul le propanol ne présente pas de dépôt présentant une double microstructure dans les conditions d'élaboration considérées.

Á 1400°C, les dépôts sont majoritairement de type PyC LL, toutefois, le butanol, le pentanol, et l'hexanol présentent eux aussi une microstruture en double couche. L'analyse des résidus liquides montre que quel que soit le précurseur, les molécules C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) et les HAP légers sont quantifiables (avancement de la maturation du précurseur) et que les HAP lourds ne sont présents qu'à l'état de traces. Une fois de plus, ces résultats sont en accord avec le dépôt de la microstructure PyC LL.

L'ensemble des types de molécules détectées pour chaque précurseur à chaque température est rassemblé dans le Tableau III.3.7.

En conclusion, l'absence de HAP lourds en concentration suffisamment importante pour être quantifiée et l'absence de dépôt homogène de PyC LRe sont en accord avec le modèle proposé. Ces résultats valident l'hypothèse selon laquelle seules des molécules dont l'avancement de la maturation est rapide et tendent à rapidement former des HAP légers et lourds seraient favorables au dépôt de PyC LRe, dans les conditions de température adéquates. **Á contrario, l'obtention de PyC LR ne peut se faire qu'avec**

des précurseurs dont la maturation reste faible mais à une température suffisamment élevée pour garantir l'organisation des USB de carbone. Á défaut d'une température suffisamment élevée, les dépôts seront de type A ou LS. Enfin, le dépôt de PyC LL intervient dès lors que des molécules C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) sont quantifiables.

Ainsi, il devient aisé de comprendre pourquoi aucun PyC LR n'a pu être observé avec le butanol, le pentanol et l'hexanol. En effet, dès 1200°C ces précurseurs présentent des quantités mesurables d'espèces C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) et de HAP légers.

Il est désormais possible de répondre aux questions posées en introduction :

- Tout comme pour les précurseurs de CVD/CVI, les molécules en C_2 et C_3 semblent les plus adéquates pour l'obtention de PyC LR. La taille des molécules revêt une importance particulière ;

- L'obtention de PyC LR avec une cinétique plus élevée n'est pas visible. En effet, la vitesse de dépôt du PyC LR à 1235 °C à partir de propanol n'est pas supérieure aux cinétiques obtenues avec l'éthanol ;

TABLEAU III.3.6 – Tableau récapitulatif des vitesses de dépôts obtenues dans le cas du PyC LR à partir d'éthanol et de propanol

Précurseur	Température (°C)	Vitesse (μm/h)
Ethanol	1250	36,2 $\pm$ 6,5
	1275	48,3 $\pm$ 4,4
	1300	52,2 $\pm$ 10,9
Propanol	1235	46,2 $\pm$ 1,04

- L'utilisation de molécules cycliques n'a pas permis la formation de PyC LRe. La cyclisation d'un alcool ne semble donc pas favoriser cette microstructure ;

- Contrairement au cyclohexane, le cyclohexanol ne permet pas le dépôt de PyC LRe dans les conditions testées. Une hypothèse avancée vient de la nature alcool du précurseur qui, en se craquant, est susceptible de former des hydrocarbures mais aussi des alcools. Le craquage de cyclohexane, lui, ne conduit qu'à la formation d'hydrocarbures et par la suite à la formation rapide de HAP. En effet, les concentrations en espèces C_nH_x et en HAP légers quantifiées dans le cas du cyclohexane sont bien plus importantes que pour n'importe quel alcool étudié. Ainsi, plus que la cyclisation du précurseur, sa nature initiale est primordiale pour l'obtention de PyC LRe.

TABLEAU III.3.7 – Tableau récapitulant les types de molécules détectées pour chaque précurseur et pour chaque température

Température (°C)	Propanol	Butanol	Pentanol	Hexanol
1100	- Pas de C_nH_x - Pas de HAP légers - Pas de HAP lourds	- Pas de C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) - Pas de HAP légers - Pas de HAP lourds	- Pas de C_nH_x - Pas de HAP légers - Pas de HAP lourds	- Pas de C_nH_x - Pas de HAP légers - Pas de HAP lourds
	Obtention de PyC A → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LS → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LS → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LS → en accord avec le modèle
1200	- Traces de C_nH_x - Traces de HAP légers - Pas de HAP lourds	- C_nH_x quantifiables - HAP léger quantifiables - Traces de HAP lourds	- C_nH_x quantifiables - HAP légers quantifiables - Traces de HAP lourds	- C_nH_x quantifiables - HAP légers quantifiables - Traces de HAP lourds
	Obtention de PyC LS → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LS → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LS → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LS → en accord avec le modèle
1235	- Traces de C_nH_x - Traces de HAP légers - Pas de HAP lourds	-	-	-
	Obtention de PyC LR → en accord avec le modèle	-	-	-
1300	- C_nH_x quantifiables - Traces de HAP légers - Traces de HAP lourds	- C_nH_x quantifiables - HAP légers quantifiables - Traces de HAP lourds	- C_nH_x quantifiables - HAP légers quantifiables - Traces de HAP lourds	- C_nH_x quantifiables - HAP légers quantifiables - Traces de HAP lourds
	Obtention de PyC LL → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LL → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LL → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LL → en accord avec le modèle
1400	- C_nH_x quantifiables - Traces de HAP légers - Traces de HAP lourds	- C_nH_x quantifiables - HAP légers quantifiables - Traces de HAP lourds	- C_nH_x quantifiables - HAP légers quantifiables - Traces de HAP lourds	- C_nH_x quantifiables - HAP légers quantifiables - Traces de HAP lourds
	Obtention de PyC LL → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LL → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LL → en accord avec le modèle	Obtention de PyC LL → en accord avec le modèle

III.3.5 Conclusion

L'utilisation de précurseurs alcools avait pour principal objectif de tester le modèle proposé à la suite des deux précédents chapitres. Ainsi, en travaillant avec des molécules plus ou moins longues et/ou possédant un cycle, il a été possible d'en observer l'impact sur la microstructure du PyC déposée.

Lors de l'exploitation des résultats cinétiques, plusieurs phénomènes ont pu être observés, notamment la mise en évidence de deux régimes de dépôt distincts en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcool. Un premier régime pour lequel la vitesse de dépôt dépend du nombre d'atomes de carbone de la chaîne et un second où la vitesse est indépendante de ce facteur. Ces deux régimes dépendent également de la température de dépôt. Il a aussi été constaté que la vitesse de dépôt des molécules cycliques est plus importante que pour leur équivalent linéaire. Par ailleurs, le calcul de l'énergie d'activation pour les alcools linéaires montre une diminution logique de ce paramètre avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone. Cette diminution est expliquée par l'affaiblissement de la liaison C-O-H avec l'allongement du squelette carboné. Cette observation ne semble pas complètement vérifiée pour l'éthanol dont la valeur de l'énergie d'activation est inférieure à la valeur attendue traduisant sa moins bonne stabilité. Enfin, comme attendu, l'énergie d'activation des molécules cycliques est plus importante que celle de leur équivalent linéaire. L'exploitation des réponses cinétiques via une démarche de plan d'expériences a permis d'apprécier l'effet des interactions entre les facteurs considérés et ce, dans l'objectif de mieux interpréter les observations faites.

L'identification des microstructures des dépôts met en avant plusieurs résultats marquants. Premièrement, l'utilisation de propanol permet l'obtention de PyC LR sur une gamme très réduite de températures centrée autour de 1235°C. Deuxièmement, des régimes transitoires ont été mis en évidence sur quatre échantillons (Butanol_1400°C, Pentanol_1400°C, Hexanol_1300°C et _1400°C), de la même manière que pour les essais cyclohexane_1200°C. Ils sont constitués d'une première couche de PyC LRe (proche du suscepteur) suivi d'une seconde couche de PyC LL. Aussi, de la même manière que pour le cyclohexane, l'apparition de cette fine couche de PyC LRe laisse penser que l'application d'une température de dépôt plus importante pourrait conduire au dépôt d'un revêtement complet de cette microstructure. Troisièmement, la totalité des dépôts restants sont de type A, LS ou LL et aucune couche continue de PyC LRe n'a été observée dans le domaine d'étude.

En ce qui concerne la cohérence de ces résultats avec les hypothèses avancées dans la conception du modèle de dépôt de PyC par caléfaction, quels que soient les résidus liquides analysés dans ce chapitre, les postulats faits dans les chapitres précédents semblent se valider. Le modèle, actuellement qualitatif, semble pouvoir être généralisé pour les précurseurs de PyC utilisés en caléfaction.

Pour conclure, l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la molécule n'est pas favorable à la formation d'un dépôt de PyC LR, car la maturation du précurseur, avec la formation de molécules C_xH_y et de HAP légers, est d'autant plus favorisée que le nombre d'atomes de carbone présent dans la molécule initiale est important. Il en va de même pour les molécules cycliques pour lesquelles l'hypothèse faite est que l'avancement de leur maturation est favorisée par la présence d'un cycle à l'état initial.

Conclusion de la partie III

Cette troisième partie a permis de présenter les résultats obtenus lors de l'élaboration de PyC par caléfaction. Au cours de ces travaux, 9 précurseurs ont été étudiés avec pour objectif la compréhension des mécanismes de dépôt des différentes microstructures de PyC. Cette utilisation variée de précurseurs a permis l'élaboration de toutes les microstructures de PyC possibles. De plus, l'ensemble des caractérisations effectuées dans cette partie ont permis de proposer et de valider un modèle qualitatif reliant les microstructures de PyC observées avec l'effet de la thermique en lien avec la nature et la maturation du précurseur initial.

Dans le premier chapitre, les résultats obtenus sur l'élaboration de PyC à partir de cyclohexane ont été présentés. Ce précurseur, choisi dans un premier temps pour prendre en main le réacteur transféré au LCTS et valider les modifications qui lui ont été apportées, a mis en évidence l'influence de la température sur la microstructure du PyC obtenu. Tous les résultats obtenus se sont révélés être en accord avec ceux de la littérature, validant la bonne prise en main du moyen expérimental et ce malgré les modifications qui lui ont été apportées [Rovillain_1999, Beaugrand_2010]. Dans un second temps, il a été décidé de pousser les caractérisations dans l'objectif de proposer un modèle cohérent expliquant les mécanismes de dépôt de PyC, comme cela a pu être le cas en CVD/CVI [Huttinger_1999, Le Poche_2003]. Sans être prédictif, ce modèle permet d'approfondir la connaissance du système et de faire le lien entre les molécules présentes en fin de réaction dans la phase liquide et les différentes microstructurse de PyC obtenues (Figure III.3.39).

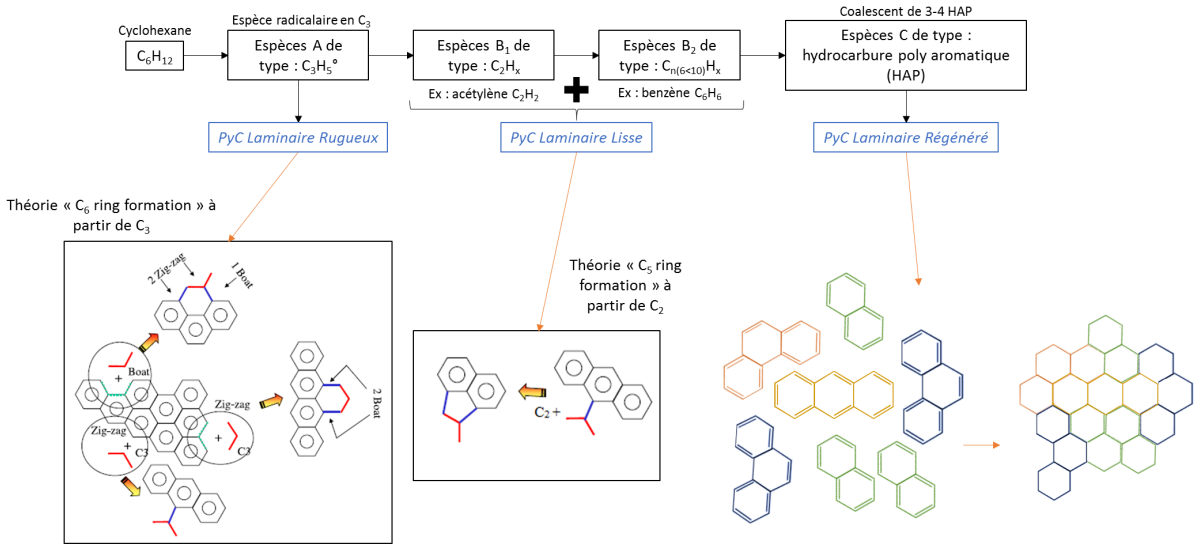


FIGURE III.3.39 – Modèle de dépôt de PyC par caléfaction à partir de cyclohexane proposé d'après ces travaux de thèse

Le second chapitre a été consacré à l'étude de l'éthanol comme précurseur de PyC. Le choix de ce précurseur est à relier au durcissement de la réglementation REACh qui pousse les industriels à utiliser

de nouveaux précurseurs moins polluants pour la fabrication de matrices PyC. En CVI/CVD, des études sur l'utilisation de l'éthanol ont alors vu le jour [Yan_2008, Ren_2014, Ren_2015, Liu_2010, Liu_2011, Regiani_2014]. Afin de conserver un lien entre la CVD et la caléfaction, ce précurseur a été utilisé dans ces travaux de thèse. Les résultats obtenus avec EtOH ont rapidement mis en avant la possibilité de déposer du PyC LR, structure industriellement recherchée pour ses propriétés thermomécaniques. De plus, les analyses des résidus liquides ont confirmé la production d'une faible quantité de HAP dans les sous-produits de réaction. Cette étude a en outre, permis d'établir les domaines d'existence de chaque microstructure de PyC en fonction de la température et des caractéristiques du précurseur. De plus, l'analyse des résidus liquides, couplée à la caractérisation microstructurale, a permis de renforcer les hypothèses proposées sur le développement du modèle de formation des différentes microstructures de PyC et notamment celles relatives au PyC LR. Ces caractérisations ont enfin permis de mettre en lumière l'importance de la concentration en espèces détectées dans la phase liquide (C_nH_x, HAP légers et lourds) sur la microstructure de PyC déposée. L'ensemble des deux chapitres précédents a abouti à la proposition du modèle suivant (Tableau III.3.8).

Le troisième et dernier chapitre de cette partie a été consacré à l'étude de différents alcools linéaires et cycliques sur la microstructure du dépôt de PyC obtenu. Ce chapitre avait pour ambition de quantifier l'influence de l'allongement de la chaîne carbonée et/ou de sa cyclisation sur : i) la microstructure de dépôt, ii) les cinétiques de dépôt et iii) la composition des résidus liquides. Surtout, l'étude des ces molécules devait permettre de confirmer/infirmer les hypothèses du modèle développé (Tableau III.3.8). L'utilisation de plans d'expériences a permis de mettre en évidence les facteurs expérimentaux prépondérants ainsi que leur influence sur les vitesses de dépôt, l'énergie d'activation, l'angle d'extinction et la largeur à mi-hauteur de la bande D. Ces modèles ont également permis de tracer les domaines d'existence des principales microstructures en fonction de la température, du nombre d'atomes de carbone et de la cyclisation du précurseur. Enfin, l'analyse des différents résidus liquides a permis de valider les hypothèses du modèle développé.

L'ensemble des résultats obtenus indique que l'utilisation de molécules dont le nombre d'atomes de carbone et la maturation seront limités, pour une température suffisamment élevée, sera favorable au dépôt de PyC LR. A contrario, l'utilisation de molécules hydrocarbures, possédant un nombre important d'atomes de carbone (comme c'est le cas du cyclohexane), associée à une température élevée seront favorables au dépôt de PyC LRe. Ainsi, il devient possible, suivant la microstructure souhaitée, de choisir le précurseur adéquat.

Pour terminer, la forte dépendance de la microstructure avec la température rendra difficile la densification homogène d'une préforme avec une seule microstructure de PyC. L'existence d'un fort gradient de température dans les conditions actuelles de caléfaction conduira inévitablement a des gradients de microstructures dans le matériau final. Seul le chauffage rapide et uniforme de la pièce (afin de supprimer les gradients de température) peut permettre le dépôt d'une microstructure homogène. Toutefois, les problématiques rencontrées en I-CVI seraient de nouveaux présentes. Aussi, l'étude de nouveaux moyens de chauffage serait pertinent pour permettre l'infiltration du dépôt tout en conservant un faible gradient de température. En effet, en prenant l'exemple de l'éthanol, le dépôt de PyC LR est possible dans une fenêtre de 50°C. Si l'utilisation de nouveau moyen de chauffage permet de converser un gradient assez faible tout en permettant une infiltrabilité correct, l'utilisation de la caléfaction pour la densification de pièces s'avèrerait pertinente.

TABLEAU III.3.8 – Description du modèle de dépôt de PyC

	PyC LS	PyC LR	PyC LL	PyC LRe
Phase gazeuse	Espèces en C_2H_x détectées	Espèces radicalaire mises en jeu $C_3H_5^{\bullet}$	Espèces en C_2H_x détectées	Espèces en C_2H_x détectées
Phase liquide	⇒ Faible maturation du précurseur ⇒ Cette structure est expliquée par la faible température qui ne permet pas l'organisation du dépôt	⇒ Faible maturation du précurseur Détection de traces de molécules C_nH_x et de HAP plus lourds ⇒ Température élevée	⇒ Maturation moyenne du précurseur Détection de molécules C_2H_x dès les durées courtes de dépôt + détection de traces de HAP lourds	⇒ Forte maturation du précurseur Quantification de HAP légers et lourds. Dénaturation importante du précurseur initial

Quatrième partie

Revêtements d'oxycarbure de silicium (Si-O-C) obtenus par caléfaction

Chapitre IV.1

Synthèse de précurseurs organosilylés pour l'élaboration de revêtements Si-O-C par caléfaction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les précurseurs retenus pour l'élaboration des revêtements Si-O-C par caléfaction. Dans un premier temps, il présente les raisons qui ont motivé le choix de travailler avec des précurseurs oxycarbures et liste les précurseurs sélectionnés. Dans une seconde partie, la voie de synthèse des précurseurs retenus est décrite.

IV.1.1 Introduction

Le coût, très élevé, des précurseurs de SiC non chlorés (Tableau IV.1.1) a conduit à repenser les précurseurs utilisables en caléfaction pour l'élaboration de SiC.

TABLEAU IV.1.1 – Précurseurs de SiC non chlorés présentant un intérêt en caléfaction

Précurseurs	Formule	Prix (au kg)	Fournisseur
CVD 4000	$[SiH_2-SiH_2]_n$	≈ 2k$	Star Fire
Hexaméthyldisilane	$C_6H_{18}Si_2$	≈ 4,6k$	Sigma Aldrich
1,3-Disilabutane	$C_2H_{10}Si_2$	≈ 14,5k$	Gelest
1,4-Disilabutane	$C_2H_{10}Si_2$	≈ 8,4k$	Gelest
1,3,5-Trisilacyclohexane	$C_3H_{12}Si_3$	≈ 13,1k$	Gelest
1,3,5-Trisilapentane	$C_2H_{12}Si_3$	≈ 15,3k$	Gelest
Tétraméthylsilane	$Si(CH_3)_4$	≈ 600$	Sigma Aldrich

Afin de continuer à travailler sur des précurseurs non chlorés, il a été décidé de travailler avec de nouveaux précurseurs organosilylés économiquement viables. Les précurseurs de Si-O-C usuels étant des polymères précéramiques, ils ne sont pas adaptés à la caléfaction. En effet, de tels précurseurs doivent posséder certaines caractéristiques spécifiques telles que : être liquides, avec une viscosité relativement faible, avoir une température d'ébullition comprise en 50°C et 200 °C et être peu voire non sensibles à l'air. Dans la mesure où peu de précurseurs répondent à ces caractéristiques, une partie de ces précurseurs a du être synthétisée durant la thèse.

Afin de réaliser la synthèse de précurseurs Si-O-C possédant les caractéristiques nécessaires à leur utilisation en caléfaction, une collaboration avec le groupe ORGA de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux (ISM-UMR-5255) a été mise en place. Ce groupe travaille principalement à la mise au point

de méthodes de synthèse organique.

Le choix des précurseurs a été conditionné par la méthode de synthèse et les paramètres moléculaires souhaités afin de balayer une gamme de composition de précurseurs. En effet, la synthèse doit répondre à un cahier des charges précis afin que les précurseurs puissent être produits à l'échelle industrielle. Ainsi, la synthèse et les étapes de purification doivent être simples, avoir un bon rendement et éviter les produits toxiques. Pour toutes ces raisons, les synthèses ont été pensées en prenant en compte les principes de la chimie verte (peu de déchets, réactions à température ambiante, limitation de la quantité de solvant, etc ...).

Une des spécialités du groupe ORGA, est la fonctionnalisation d'alcools ou bien de phénols. Cette compétence apportera une continuité à l'étude précédemment réalisée sur les alcools, en greffant sur la fonction OH, le silicium par l'intermédiaire du groupement triméthylsilane (TMS). Ainsi, cinq précurseurs ont pu être identifiés et synthétisés afin d'évaluer l'impact de la structure et de la composition chimique initiale de la molécule sur le dépôt (cinétique, composition chimique du dépôt, structure du dépôt, ...), et cela de la même manière que précédemment avec les alcools. Les paramètres étudiés ont donc été :

- la longueur de la chaine carbonée, en conservant un seul groupement TMS ;
- le nombre de groupements TMS sur la molécule.

Les cinq molécules ainsi étudiées sont les suivantes :

- le méthoxytriméthylsilane [1] (noté MeOTMS) ;
- l'éthoxytriméthylsilane[1] (noté EtOTMS) ;
- le butoxytriméthylsilane (noté ButOTMS) ;
- le 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane (noté $Et(OTMS)_2$) ;
- le 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane (noté $Pr(OTMS)_3$).

Le Tableau IV.1.2 présente les compositions chimiques et les rapports C/Si pour les cinq molécules de l'étude.

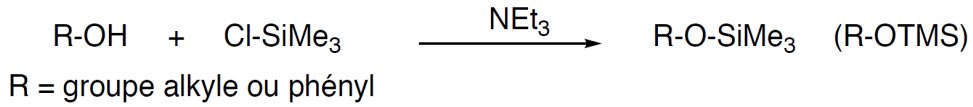
TABLEAU IV.1.2 – Composition chimique atomique globale des précurseurs Si-O-C

Précurseurs	%at H	%at C	%at Si	%at O	Rapport C/Si	Nombre de groupements TMS	Nombre de C dans la chaîne
MeOTMS	66,6	22,2	5,6	5,6	4,0	1	1
EtOTMS	66,6	23,8	4,8	4,8	5,0	1	2
ButOTMS	66,6	26,0	3,7	3,7	7,0	1	3
$Et(OTMS)_2$	64,7	23,5	5,9	5,9	4,0	2	-
$Pr(OTMS)_3$	56,8	29,6	6,8	6,8	4,6	3	-

1. Le méthoxytriméthylsilane et l'éthoxytriméthylsilane sont des précurseurs disponibles commercialement, leur synthèse n'a pas été nécessaire.

IV.1.2 Description de la méthode de synthèse

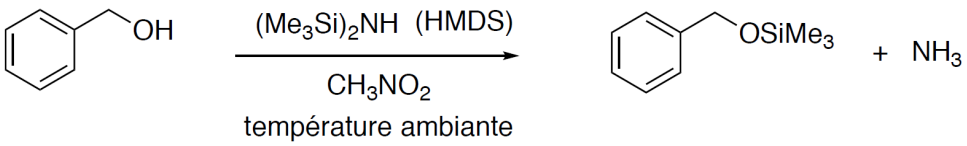
Le groupement TMS est très souvent utilisé en synthèse organique pour la protection de groupements fonctionnels hydroxyles. De ce fait, de nombreuses techniques sont disponibles dans la littérature pour permettre la silylation d'alcools. L'une des plus courantes est l'utilisation de chlorotriméthylsilane (TMSCl)[Sreedhar_2012, Abri_2012] (Schéma réactionnel présenté ci-contre, Équation IV.1.1). Cependant, l'utilisation de précurseurs chlorés n'est pas souhaitée industriellement car elle engendre la contrainte de traitement des effluents chlorés.



(IV.1.1)

Un autre agent de silylation souvent employé est l'hexaméthyldisilazane (HMDS). Il réagit directement avec les alcools et les phénols et n'a pour sous-produit que l'ammoniac (NH_3). Malheureusement, afin d'assurer un rendement correct, la réaction doit être réalisée à des températures élevées et être catalysée [Azizi_2004, Tillu_2004, Reaz_2015]. Cette voie de synthèse impliquant des températures élevées ne répond donc pas encore au cahier des charges précédemment énoncé. Il a donc été nécessaire de trouver une autre technique permettant l'activation de l'hexaméthyldisilazane.

En 2010, S.T. Kadam et S.S. Kim [Kadam_2010] ont testé la silylation d'alcools et de phénols dans différents solvants polaires. En se basant sur des recherches antérieures [Watahiki_2003], ils ont développé une méthode de silylation très efficace respectant tous les critères recherchés pour les synthèses (Schéma réactionnel présenté sur la Figure IV.1.2).



(IV.1.2)

Cette méthode consiste à activer le HMDS par le biais d'un solvant adapté et cela, afin de faciliter l'attaque de l'atome d'oxygène du groupement alcool sur les atomes de silicium. Ainsi, le nitrométhane en se complexant avec le HMDS, active ce dernier en rendant les atomes de silicium plus électrophiles. Ceci permet ensuite à l'alcool de réagir avec le complexe $MeNO_2$-hexaméthyldisilazane, libérant l'éther de silyle correspondant ainsi que de l'ammoniac (Figure IV.1.1).

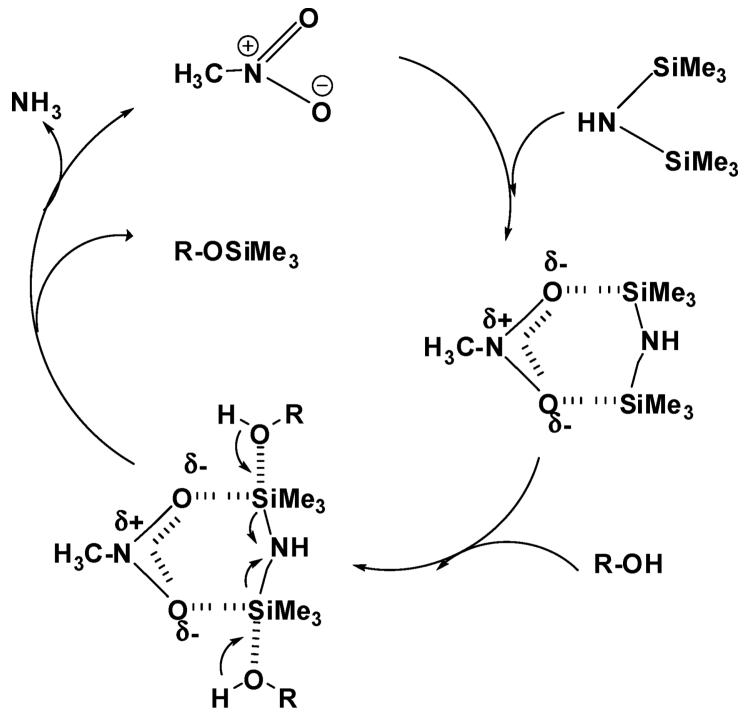


FIGURE IV.1.1 – Mécanisme réactionnel proposé par Kadam et Kim [Kadam_2010]

Des éthers de silyle peuvent donc être obtenus très aisément avec cette voie de synthèse, sans utiliser de catalyseurs et à température ambiante. De plus, une large gamme d'alcools primaires a pu être testée. Toutefois, il reste à déterminer son efficacité sur de grandes quantités et sur des alcools secondaires comme dans le cas du glycérol. Cette méthode de synthèse est très probablement la plus économique et la plus respectueuse des principes de chimie verte, c'est pourquoi elle a été retenue pour ces travaux.

IV.1.3 Mise en place expérimentale et caractérisation

Trois précurseurs doivent être synthétisés en grande quantité (1,5 L) pour les besoins de la thèse : le butoxytriméthylsilane, le 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane et le 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane. Les deux autres, le méthoxytriméthylsilane et l'éthoxytriméthylsilane, étant disponibles commercialement, n'ont pas fait l'objet d'une synthèse.

Le protocole général suivi pour les synthèses se base sur les travaux de S.T Kadam [Kadam_2010]. L'alcool (le butanol pour la synthèse du butoxytriméthylsilane ; l'éthylène glycol pour la synthèse du 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane ; le glycérol pour la synthèse du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane) et le nitrométhane sont versés dans un ballon sous atmosphère inerte et placés sous agitation. L'héxaméthyldisilazane est ensuite ajouté goutte à goutte à température ambiante afin de générer une faible quantité continue d'ammoniac. La réaction dure entre 10 min et 3 h selon les quantités de réactif utilisés (Figure IV.1.2).

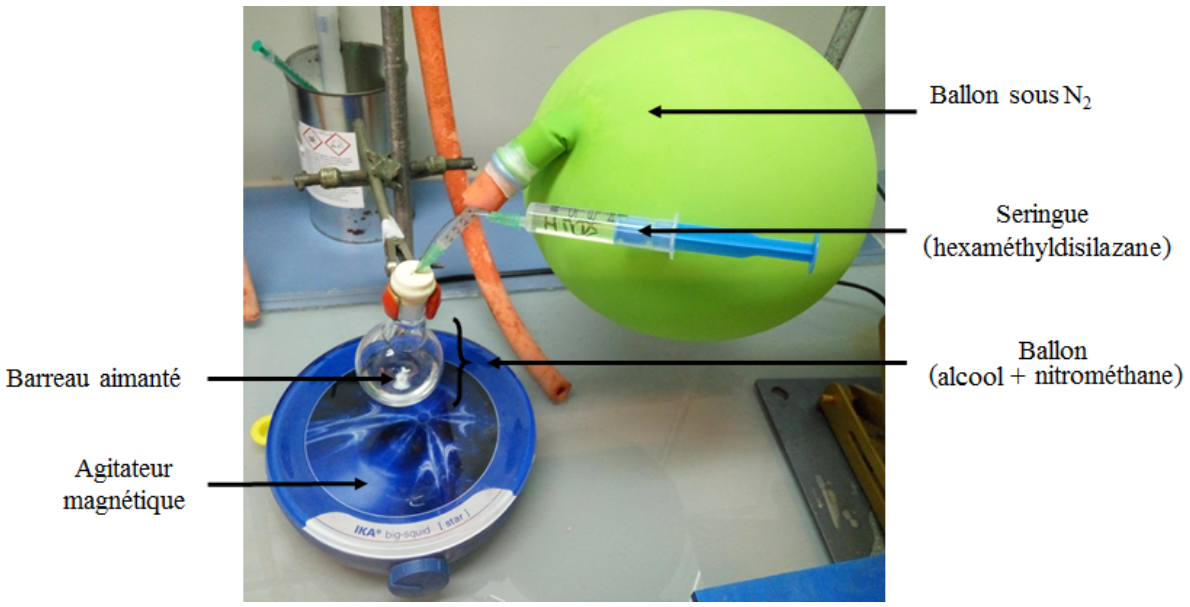


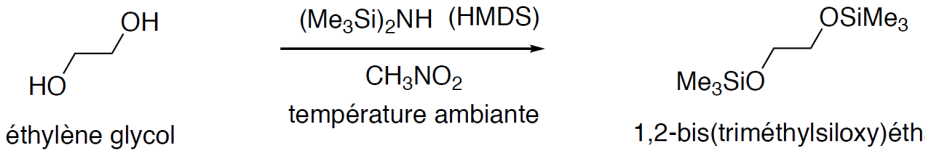
FIGURE IV.1.2 – Photographie du montage expérimental de la synthèse de précurseurs organosiliciés

Les méthodes de séparation utilisées pour récupérer le produit sont différentes selon le précurseur synthétisé. Ainsi, un évaporateur rotatif a été utilisé pour la purification du 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane et du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane, alors que le butoxytriméthylsilane a nécessité une distillation.

Afin de suivre l'avancement de la réaction, et de s'assurer de la pureté des produits synthétisés, une analyse par RMN ^{1}H et ^{13}C à différentes étapes de la synthèse est réalisée.

IV.1.3.1 Synthèse du 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane

La synthèse du 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane se fait à partir de l'éthylène glycol et de HMDS dans du nitrométhane ($MeNO_2$) suivant la réaction ci-après IV.1.3.



(IV.1.3)

Un essai de synthèse a été réalisé en multipliant par 10 les quantités utilisées dans la publication de T.S. Kadam [Kadam_2009] (cf. Tableau IV.1.3 entrée 1). Á l'issue de cet essai, la totalité de l'éthylène glycol a réagi avec la totalité de l'hexaméthyldisilazane et seul le 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane est formé. Les températures d'ébullition du 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane et du nitrométhane étant suffisamment différentes (166°C et 101°C respectivement), la séparation des phases a été réalisée à l'aide d'un évaporateur rotatif. Les spectres de RMN ^{1}H et RMN ^{13}C obtenus en fin de réaction montrent l'obtention d'un produit pur (Figure IV.1.3 et IV.1.4).

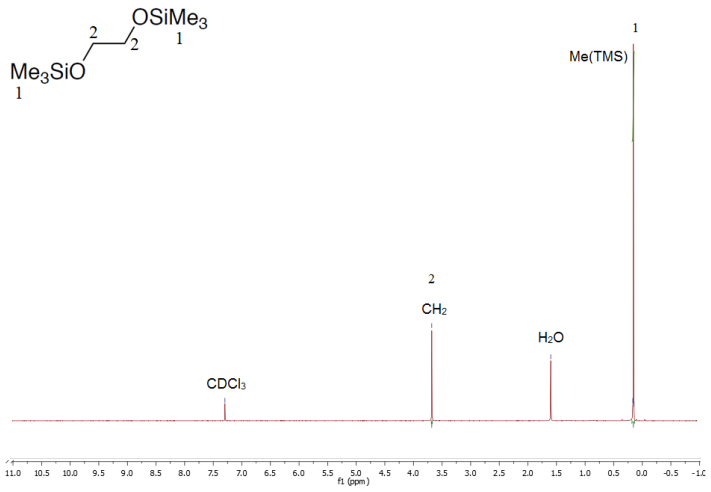


FIGURE IV.1.3 – Spectre RMN ^{1} H de 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane avec les paramètres du Tableau IV.1.3 entrée 1

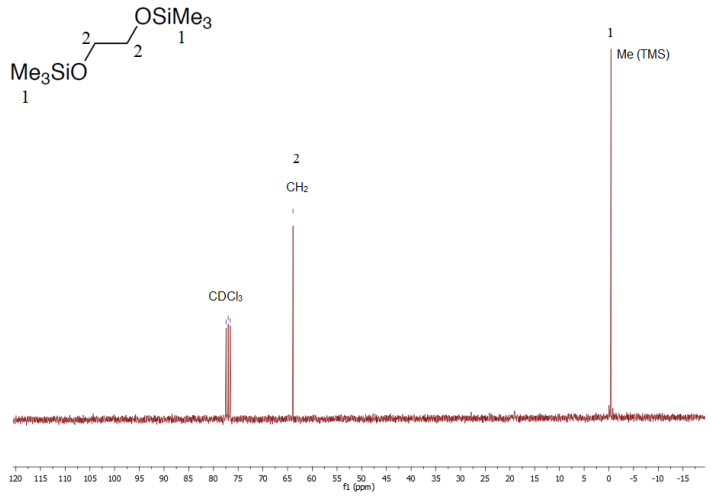


FIGURE IV.1.4 – Spectre RMN ^{13} C de 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane avec les paramètres du Tableau IV.1.3 entrée 1

Bien que cette synthèse fournisse un produit pur, avec un rendement supérieur à 90%, elle n'a permis l'élaboration que de 0,50 mL de 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane tout en impliquant une utilisation de 10 mL de nitrométhane. Avec ces résultats, il faudrait utiliser environ 27 L de $MeNO_2$ pour la synthèse des 1,5 L de précurseur nécessaires pour mener à bien l'étude de ce précurseur en caléfaction. Avec cette considération, il devient indispensable de réduire la quantité de nitrométhane utilisée pour la synthèse. De plus, le mécanisme établi par T.S. Kadam, fait apparaître que l'hexaméthyldisilazane peut libérer deux groupements $SiMe_3$ (TMS), ainsi, un équivalent molaire d'hexaméthyldisilazane devrait suffire à silyler deux groupements OH. Partant de ces deux constats, et dans l'objectif d'améliorer la performance de la synthèse (limiter les quantités de réactif et de solvant), deux essais ont été menés :

- Essai n°1 : La quantité de nitrométhane a été divisée par deux (choix arbitraire) (Tableau IV.1.3 entrée 2). Le spectre RMN ^{1}H réalisé sur cet essai montre la présence du produit souhaité, ainsi qu'une quantité importante d'hexaméthyldisilazane (Figure IV.1.5) ;

- Essai n°2 : La quantité d'hexaméthyldisilazane a été divisée par deux (Tableau IV.1.3 entrée 3). Le spectre RMN ^{1} H réalisé sur cet essai ne montre pas l'obtention du produit souhaité (Figure IV.1.6).

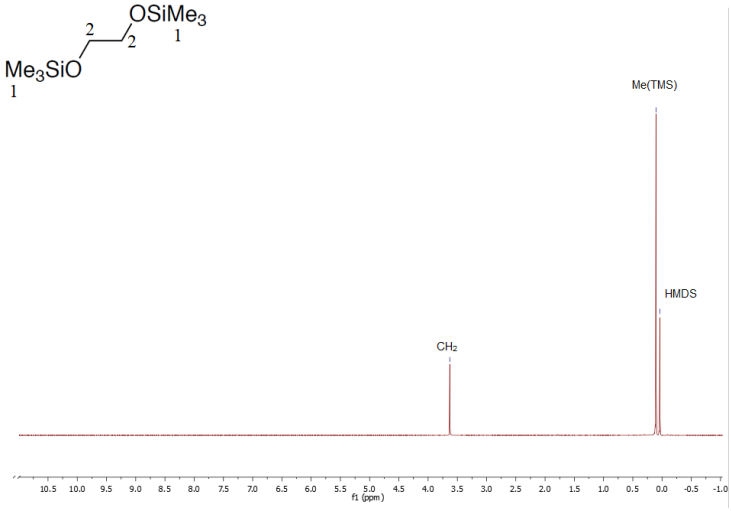


FIGURE IV.1.5 – Spectre RMN ^{1} H du produit issu de la synthèse relative aux paramètres du Tableau IV.1.3 entrée 2

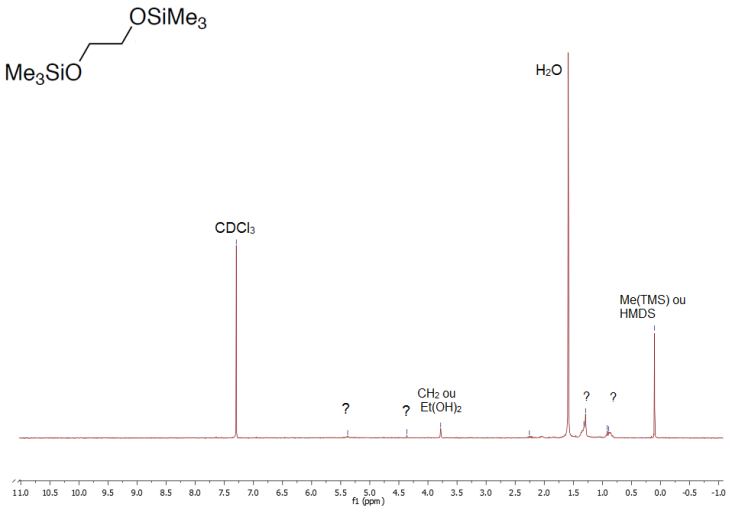


FIGURE IV.1.6 – Spectre RMN ^{1} H du produit issu de la synthèse relative aux paramètres du Tableau IV.1.3 entrée 3

Il semblerait au regard de ces deux essais que la diminution seule de l'une ou l'autre des quantités de réactif ou de solvant ne soit pas favorable à l'obtention du produit souhaité. L'essai n°1 montrant l'excès d'hexaméthyldisilazane, laisse cependant penser qu'en réduisant à la fois la quantité de nitrométhane et celle de HMDS, le produit final seul pourrait être obtenu. Les différentes expériences menées dans ce sens ont permis d'améliorer le procédé afin d'obtenir un produit pur avec un bon rendement [2] et en grande quantité (Tableau IV.1.3 entrée 4). Ainsi, le composé pur a été obtenu à partir d' **1 équivalent molaire d'éthylène glycol avec 1 équivalent molaire d'hexaméthyldisilazane dans 2 équivalents molaires de nitrométhane**. Les entrées 5 et 6 du Tableau IV.1.3 montrent les scale-up réalisés. L'expérience 6 a été répétée jusqu'à obtenir une quantité de 1,5 L de précurseur.

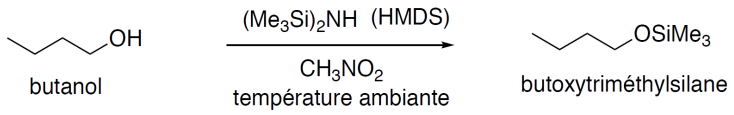
2. Pourcentage de conversion de l'alcool en molécules organosilylées

TABLEAU IV.1.3 – Optimisations de la réaction de silylation du 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane

Entrées		Quantité d'éthylène glycol	Quantité de HMDS	Quantité de nitrométhane	Rendement
1	mmol ou mol	10 mmol	20 mmol	187 mmol	>90%
	mL	0,56	4,25	10	
	équivalent	1 eq	2 eq	Excès (18,7 eq)	
2	mmol ou mol	10 mmol	20 mmol	≈93,5	-
	mL	0,56	4,25	5	
	équivalent	1 eq	2 eq	Excès (≈9,3 eq)	
3	mmol ou mol	10 mmol	10 mmol	187 mmol	-
	mL	0,56	2,13	10	
	équivalent	1 eq	1 eq	Excès (≈18,7 eq)	
4	mmol ou mol	50 mmol	50 mmol	120 mmol	93,3%
	mL	2,75	12	6,64	
	équivalent	1 eq	1 eq	≈ 2 eq	
5	mmol ou mol	1 mol	1 mol	2,4 mol	91%
	mL	55	230	133	
	équivalent	1 eq	1 eq	≈ 2 eq	
6	mmol ou mol	3,5 mol	3,5 mol	8,4 mol	88%
	mL	200	834	483	
	équivalent	1 eq	1 eq	≈ 2 eq	

IV.1.3.2 Synthèse du butoxytriméthylsilane

La synthèse du butoxytriméthylsilane est réalisée à partir du butanol et de l'hexaméthyldisilazane, dans du nitrométhane selon la réaction suivante (Équation IV.1.4) :



(IV.1.4)

Dans un premier temps, une nouvelle phase d'optimisation de la synthèse est réalisée à partir des paramètres optimaux déterminés lors de la synthèse du 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane. Dans ces conditions, 0,5 équivalent d'hexaméthyldisilazane devrait silyler un équivalent de butanol. La décision a donc été prise de diviser par deux la quantité de HMDS mise en jeu dans la réaction. Ainsi, un essai de synthèse utilisant : **1 équivalent molaire de butanol, 0,5 équivalent molaire d'hexaméthyldisilazane et 2 équivalents molaires de nitrométhane** est réalisé (Tableau IV.1.4, entrée 1). Les analyse RMN ^{1}H ont montré l'obtention du produit souhaité sans présence de HMDS. Ainsi, les conditions opératoires ont été conservées pour obtenir une quantité de 1,5 L de précurseur (Tableau IV.1.4, entrées 2 et 3).

TABLEAU IV.1.4 – Optimisations de la réaction de silylation du butoxytriméthylsilane

Entrée		Quantité de butanol	Quantité de HMDS	Quantité de nitrométhane	Rendement
1	mol	0,1 mol	0,05 mol	0,2 mol	73%
	mL	9,2	10,5	11	
	équivalent	1 éq	0,5 éq	2 éq	
2	mol	1 mol	0,5mol	2 mol	80%
	mL	92	105	110	
	équivalent	1 éq	0,5 éq	2 éq	
3	mol	2 mol	1 mol	4 mol	80%
	mL	184	210	220	
	équivalent	1 éq	0,5 éq	2 éq	

En fin de réaction, deux phases distinctes sont observées. Les analyses en RMN ^{1}H ont révélé que la

phase la plus dense est composée de nitrométhane et de butoxytriméthylsilane (en proportion 88 : 12). La phase la moins dense est composée de nitrométhane et de butoxytriméthylsilane (en proportion 67 : 33). L'utilisation de l'évaporateur rotatif s'est avérée dans ce cas inefficace pour récupérer le produit malgré l'écart de températures d'ébullition (132,1°C pour le butoxytriméthylsilane et 101°C pour le nitrométhane, quelle que soit la phase testée). La présence de deux phases non miscibles peut s'expliquer par la différence de polarité existant entre le nitrométhane (plutôt polaire) et le butoxytriméthylsilane (plutôt apolaire). La solubilité partielle de ces deux liquides s'explique par les faibles électronégativités mises en jeu.

Une méthode alternative de séparation a donc été utilisée : la distillation. Pour ce faire, le produit de la réaction est placé dans une ampoule à décanter afin de séparer les deux phases (Figure IV.1.7 étape 1), puis la phase la moins dense est distillée (Figure IV.1.7 étape 2). La température du bain est maintenue à environ 110°C, la colonne est refroidie à l'eau et mesure 20 cm. Ainsi, le nitrométhane est évaporé puis recondensé dans le second ballon. La phase contenue dans le premier ballon après distillation est composée de produit pur (Figure IV.1.8 et IV.1.9). Le distillat est lui composé d'un mélange 50 : 50 de nitrométhane et de butoxytriméthylsilane. Celui-ci est ajouté dans l'ampoule à décanter au produit de la réaction suivante afin d'être séparé et de nouveau distillé (Figure IV.1.7 étape 4).

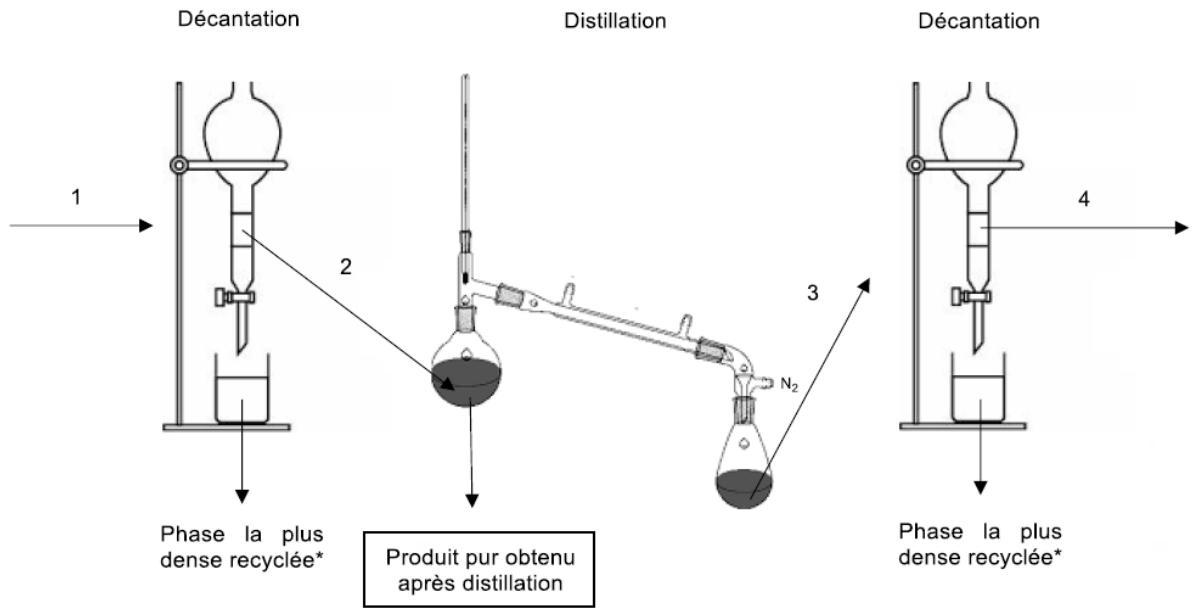


FIGURE IV.1.7 – Schéma récapitulatif de la distillation du butoxytriméthylsilane

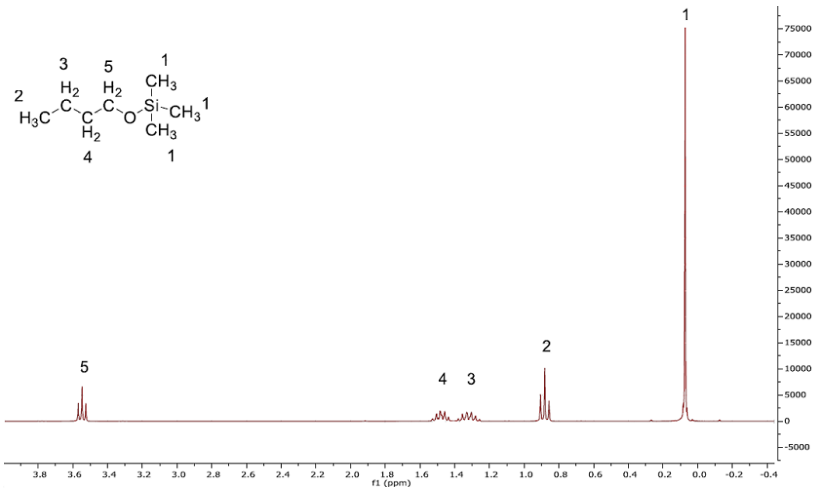


FIGURE IV.1.8 – Spectre RMN ^{1}H du butoxytriméthylsilane avec les paramètres du Tableau IV.1.4 entrées 1, 2, et 3

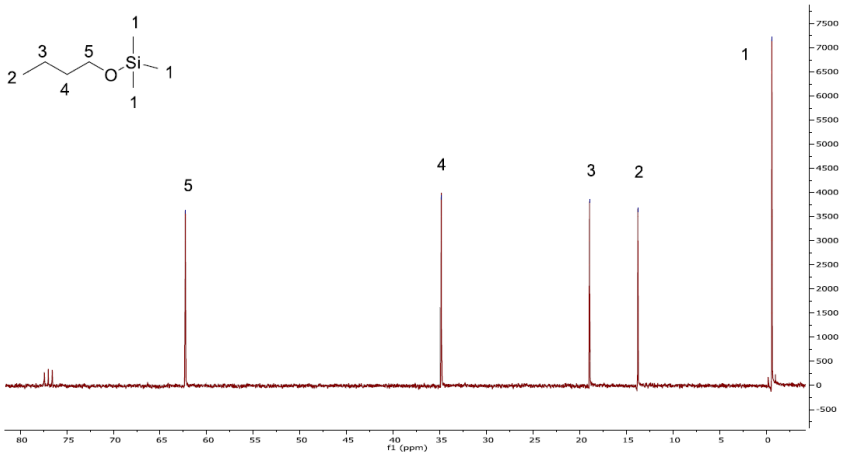
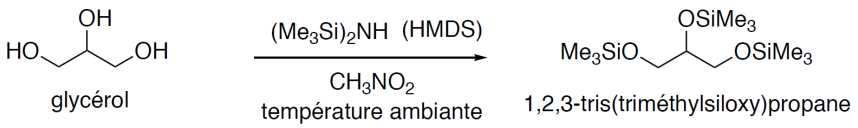


FIGURE IV.1.9 – Spectre RMN ^{13}C du butoxytriméthylsilane avec les paramètres du Tableau IV.1.4 entrées 1, 2, et 3

Sans être optimale, cette méthode de purification permet d'obtenir un rendement moyen global d'environ 80% ce qui reste acceptable pour une synthèse à grande échelle.

IV.1.3.3 Synthèse du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane

La synthèse du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane se fait à partir de glycérol et d'hexaméthyldisilazane dans du nitrométhane ($MeNO_2$) selon la réaction suivante (Équation IV.1.5) :



(IV.1.5)

Comme pour les synthèses précédentes, une optimisation paramétrique a été effectuée. La complexité de cette réaction réside dans la présence d'un alcool secondaire qui sera plus difficile à fonctionnaliser car moins accessible.

En se basant sur les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse du butoxytriméthylsilane,

le premier essai de synthèse du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane utilise : **1 équivalent de glycérol, 1,5 équivalents de HMDS et 6 équivalents de nitrométhane** (Tableau IV.1.5 entrée 1). La RMN ^{1}H réalisée post-réaction montre que le produit souhaité n'est pas obtenu.

Un nouvel essai est cette fois réalisé en utilisant un excès d'hexaméthyldisilazane et en réduisant la quantité de nitrométhane afin de favoriser la réaction de silylation (Tableau IV.1.5 entrée 2). Avec ces conditions, le produit est obtenu, cependant de l'hexaméthyldisilazane reste présent. Ces conditions étant plus favorables, la quantité de nitrométhane est conservée et celle d'hexaméthyldisilazane est diminuée à 1,6 équivalents pour favoriser la réaction de silylation en restant proche de la stœchiométrie (Tableau IV.1.5 entrées 3 et 4). Cette expérience permet d'obtenir le produit pur. Le scale-up réalisé dans ces conditions (Tableau IV.1.5 entrée 4) est également concluant.

TABLEAU IV.1.5 – Optimisations de la réaction de silylation du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane

Entrée		Quantité de glycérol	Quantité de HMDS	Quantité de nitrométhane	Rendement
1	mol	0,01 mol	0,015 mol	0,06 mol	-
	mL	0,73	3,16	3,22	
	équivalent	1 eq	1,5 eq	6 eq	
2	mol	0,01 mol	0,02 mol	0,04 mol	89 %
	mL	0,73	4,22	2,14	
	équivalent	1 eq	2 eq	4 eq	
3	mol	0,1 mol	0,16 mol	0,4 mol	79 %
	mL	7,3	3,37	21,4	
	équivalent	1 eq	0,6 eq	2 eq	
4	mol	1 mol	1,6 mol	4 mol	92 %
	mL	73	33,7	214	
	équivalent	1 eq	1,6 eq	4 eq	

La purification de ce composé s'avère relativement simple. Les températures d'ébulition étant suffisamment différentes (≈190°C pour 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane et 101°C pour le nitrométhane), l'utilisation de l'évaporateur rotatif s'est avérée efficace. Ainsi, les conditions optimales déterminées (Tableau IV.1.5 entrées 3 et 4) sont répétées jusqu'à l'obtention de 1,5 L de précurseur. Les spectres RMN ^{1}H et ^{13}C réalisés sur le produit final synthétisé sont présentés sur les Figures IV.1.10 et IV.1.11.

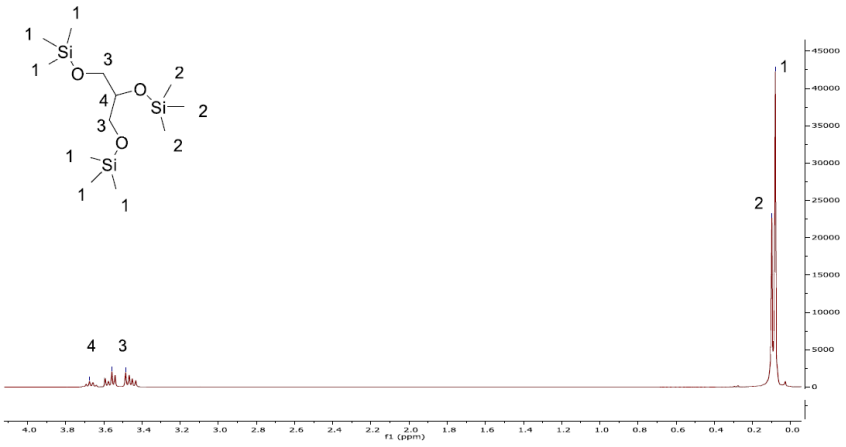


FIGURE IV.1.10 – Spectre RMN ^{1}H du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane avec les paramètres du Tableau IV.1.5 entrées 3 et 4

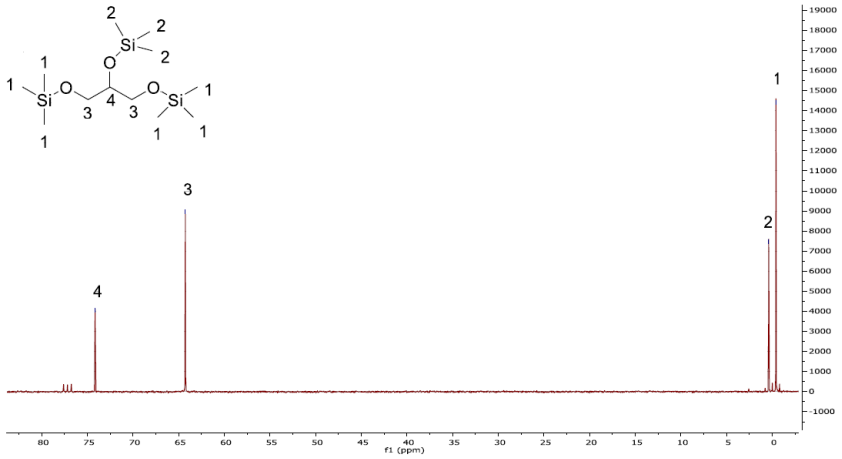


FIGURE IV.1.11 – Spectre RMN ^{1} H du 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane avec les paramètres du Tableau IV.1.5 entrées 3 et 4

IV.1.4 Conclusion

Ce chapitre présente les précurseurs organosilylés retenus pour l'élaboration de revêtements Si-O-C. Cinq précurseurs ont ainsi été choisis afin de tester l'influence du rapport C/Si et de la structure de la molécule sur la cinétique, la nature et la microstructure des dépôts réalisés par caléfaction. Trois d'entre eux n'étant pas disponibles commercialement, il a été nécessaire de les synthétiser. Ainsi, une collaboration avec le groupe ORGA de l'ISM a permis la synthèse de ces précurseurs :

- le méthoxytriméthylsilane (produit commercial) ;
- l'éthoxytriméthylsilane (produit commercial) ;
- le butoxytriméthylsilane (produit de synthèse) ;
- le 1,2-bis(triméthylsiloxy)éthane (produit de synthèse) ;
- le 1,2,3-tris(triméthylsiloxy)propane (produit de synthèse).

En s'appuyant sur les travaux de T.S Kadam [Kadam_2010], puis en optimisant les paramètres de chacune des 3 synthèses, il a été possible de synthétiser en grandes quantités, les trois précurseurs en vue de leur utilisation en caléfaction. Tous les précurseurs de l'étude sont purs à 99% et respectent le cahier des charges établi (être liquide et peu visqueux, avoir une température d'ébullition comprise en 50°C et 200°C et être peu voire non sensible à l'air), ils peuvent donc être utilisés tels quels en caléfaction.

Chapitre IV.2

Élaboration et caractérisation de revêtements Si-O-C à partir de précurseurs organosilylés

Ce chapitre traite des résultats obtenus en caléfaction à partir des précurseurs organosilylés choisis et synthétisés au chapitre précédent. Dans un premier temps, la mise en place expérimentale sera présentée. La caractérisation des revêtements (morphologique, cinétique, chimique) sera ensuite décrite afin d'en faire la comparaison avec les données de la littérature.

IV.2.1 Introduction

L'idée d'utiliser des précurseurs organosilylés repose sur la possible carboréduction des Si-O-C afin d'obtenir du SiC comme évoqué dans les travaux de Mazo *et al.* [Mazo_2017]. L'étude présentée dans ce chapitre a pour objectif d'étudier la faisabilité de moduler la structure et la composition des Si-O-C élaborés en vue de les réduire en SiC.

IV.2.2 Mise en place expérimentale

La démarche expérimentale suivie pour l'élaboration de Si-O-C peut être résumée par le logigramme présenté sur la Figure IV.2.1.

La première phase de ce projet est consacrée à l'élaboration des revêtements. L'utilisation de ces précurseurs étant nouvelle en caléfaction, une large gamme de températures est utilisée. En effet, la température de dépôt pourrait permettre de moduler la composition et /ou la structure du dépôt comme c'est le cas avec les précurseurs de SiC utilisés en caléfaction [Serre_2013]. Ainsi, des essais entre 750°C et 1300°C ont été réalisés.

Pour la durée des essais, des expériences préliminaires ont montré que le recours à des temps de dépôt identiques pour toutes les températures envisagées n'était pas possible. En effet, il s'avère qu'à 750°C les vitesses de dépôt étant très faibles, plusieurs heures de dépôt sont nécessaires à l'observation d'une épaisseur de revêtement suffisamment importante afin d'être caractérisée. Á contrario, à 1300°C, les vitesses de dépôt sont extrêmement élevées et la durée maximale des essais n'excède pas les quelques dizaines de minutes. Cependant, afin de pouvoir comparer entre elles les cinétiques de dépôt de chacun des précurseurs, des durées communes sont choisies pour chaque température. De plus, afin d'évaluer

l'influence de la durée d'élaboration sur la vitesse de dépôt, deux temps différents sont employés lorsque cela a été possible (1 durée commune à chaque précurseur pour une température donnée ainsi qu'une durée variable en fonction de la température et du précurseur). Le Tableau IV.2.1 rassemble l'ensemble des essais réalisés.

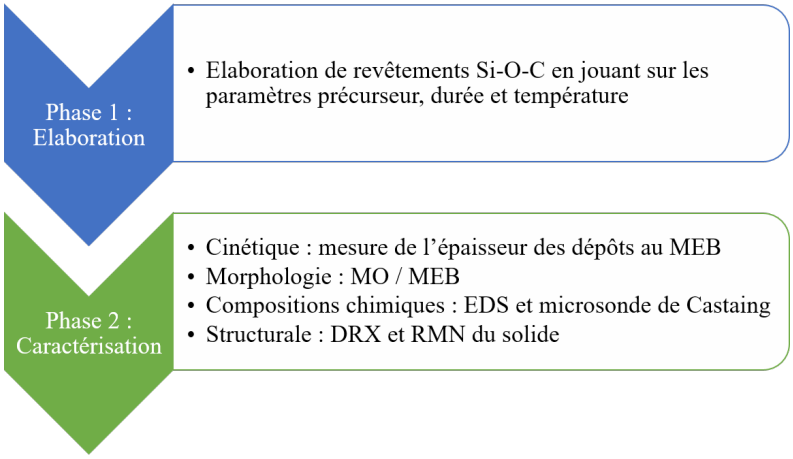


FIGURE IV.2.1 – Logigramme présentant la démarche expérimentale suivie pour l'élaboration de Si-O-C

TABLEAU IV.2.1 – Récapitulatif des durées de dépôt réalisées en fonction de la température et du précurseur

Température (°C)	Durée n°1 (min) (commune)	Durée n°2 (min) (non communes)					
		MeOTMS	EtOTMS	ButOMTS	$Et(OTMS)_2$	$Pr(OTMS)_3$	
750	120	180	180	180	180	180	
850	60	180	180	180	180	180	
950	60	120	120	120	120	120	
1100	20	20	30	20	15	30	45
1300	5	5	15	5	9	15	35

Pour des raisons de disponibilité des précurseurs, les essais de caléfaction ont été réalisés dans le réacteur n°3 d'une contenance de 80 mL.

Pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le cas des précurseurs alcools, la résolution de plans d'expériences par l'intermédiaire de modèles *a priori* est utilisée afin d'exprimer les réponses cinétiques (vitesse de dépôt et énergie d'activation macroscopique) en fonction des facteurs d'entrée considérés.

La seconde phase de ces travaux est consacrée à la caractérisation des revêtements. Pour des raisons d'équilibre et parce que les résultats sont relativement complexes, la description microstructurale sera faite en deux temps avec, dans ce chapitre, le détail des analyses élémentaires et dans le chapitre suivant, l'étude plus fine de la microstructure. Les échantillons ont été observés au MEB et par MO afin d'en décrire la morphologie. Ces clichés permettent également de déterminer les épaisseurs déposées ainsi que leur cinétique. Des pointés EDS réalisés à différents endroits du revêtement permettent de déterminer la composition chimique globale. Une caractérisation de la composition chimique de certains revêtements par Microsonde de Castaing permet de valider l'utilisation de l'EDS comme moyen de caractérisation systématique de la composition des dépôts. L'ensemble de ces caractérisations doivent permettre de mettre en évidence l'influence de chaque facteurs d'entrée (température, durée, précurseurs) sur la cinétique et la composition des matériaux élaborés.

IV.2.3 Caractérisations des revêtements

IV.2.3.1 Morphologie des dépôts

La morphologie des échantillons est observée au MEB ainsi que par MO sur des sections polies. Les clichés obtenus permettent notamment de rendre compte de l'état de fissuration des matériaux ainsi élaborés.

La Figure IV.2.2 montre les clichés MEB/BSED des revêtements élaborés aux cinq températures de l'étude pour les cinq précurseurs utilisés.

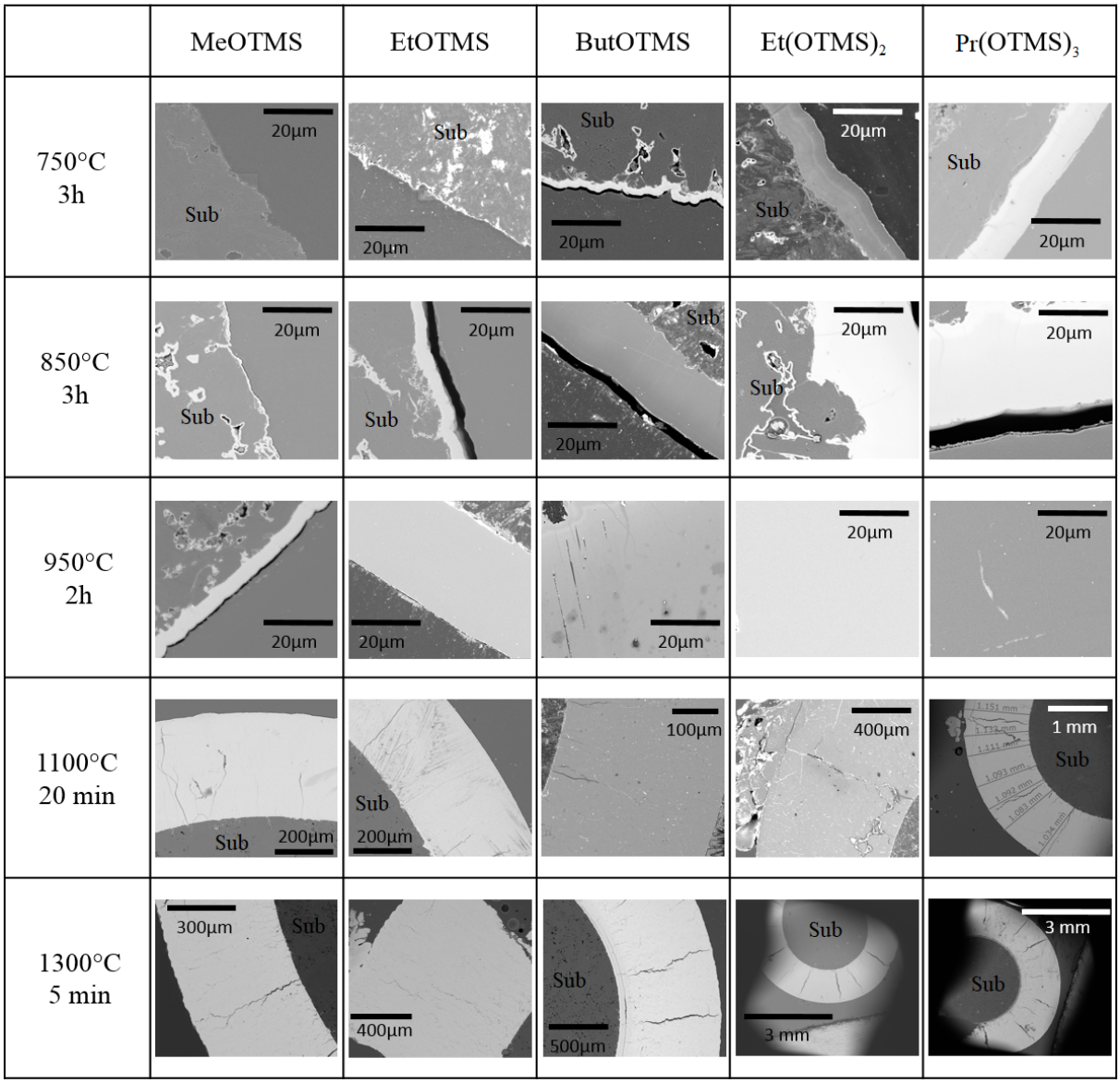
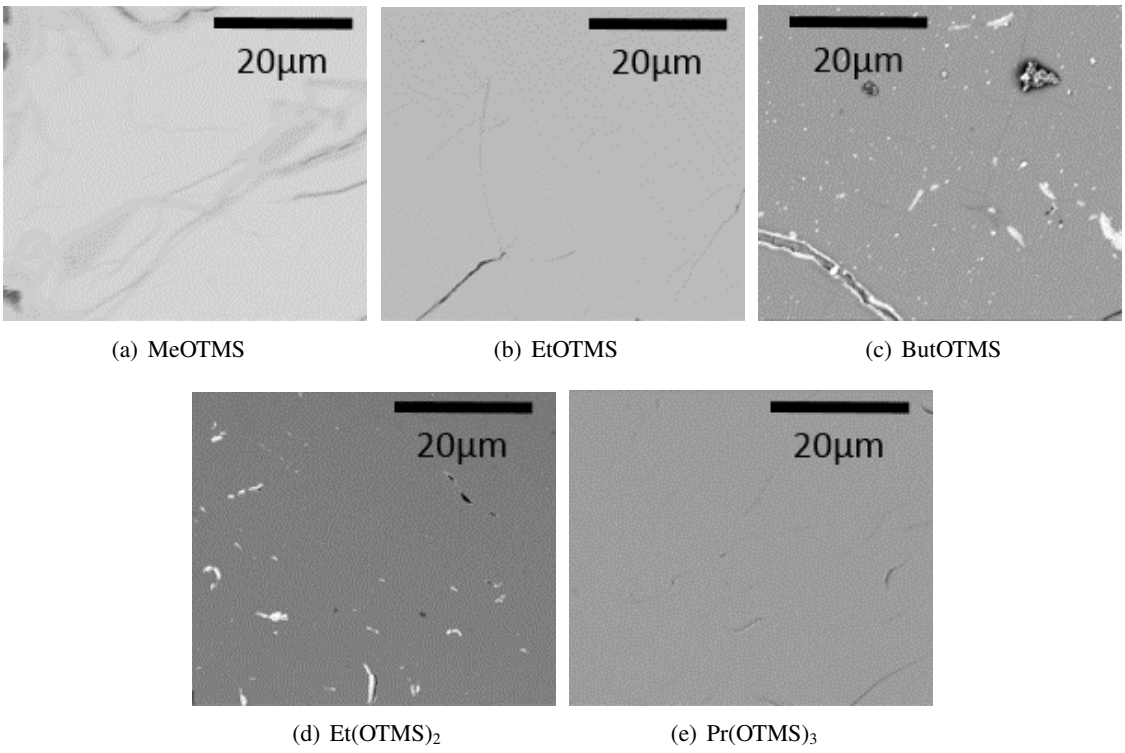


FIGURE IV.2.2 – Clichés MEB/BSED montrant les dépôts obtenus à chaque température pour chaque précurseur

Quel que soit le précurseur, les dépôts réalisés entre 750°C et 950°C sont denses et ne montrent pas de fissuration malgré les épaisseurs de dépôt pouvant atteindre jusqu'à 120 μm (Figure IV.2.2, ligne 1, 2 et 3).

Á 1100°C, les dépôts sont denses, mais des fissures perpendiculaires au substrat et traversant tout le

dépôt sont visibles. Ces fissures sont surtout attribuées à l'épaisseur importante des dépôts (entre 340 μm et 1200 μm). De plus, elle peuvent être favorisées par les contraintes résiduelles et les différences de coefficient de dilatation thermique (CET) entre le substrat (4,5 x $10^{-6}C^{-1}$ [Mersen]) et le Si-O-C ($\approx$ 3,1 x $10^{-6}C^{-1}$ [Renlund_1991]). En effet, le dépôt de Si-O-C subit de légères forces de traction au cours du dépôt, d'autant plus importantes que la température est élevée, conduisant à sa fissuration. L'observation des échantillons à une échelle supérieure met en évidence la présence de microfissures dans les dépôts (Figure IV.2.3).



(a) MeOTMS (b) EtOTMS (c) ButOTMS

(d) $Et(OTMS)_2$ (e) $Pr(OTMS)_3$

FIGURE IV.2.3 – Clichés MEB/BSED montrant les dépôts obtenus à 1100°C pendant 20 min pour chaque précurseur

Á 1300°C, la macrofissuration est nettement plus marquée (Figure IV.2.2). Ces fissures peuvent atteindre jusqu'à 70 μm de large (Figure IV.2.4).

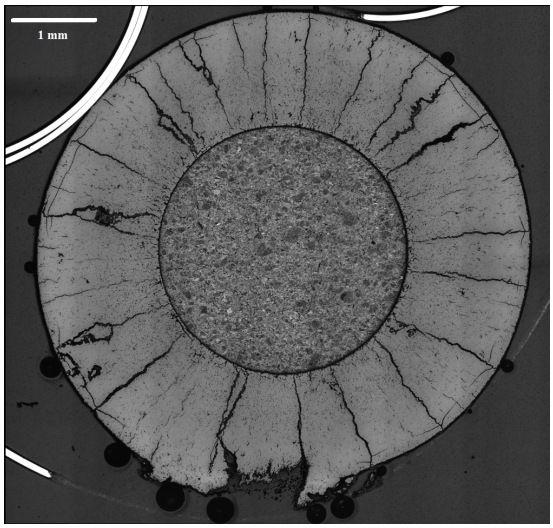
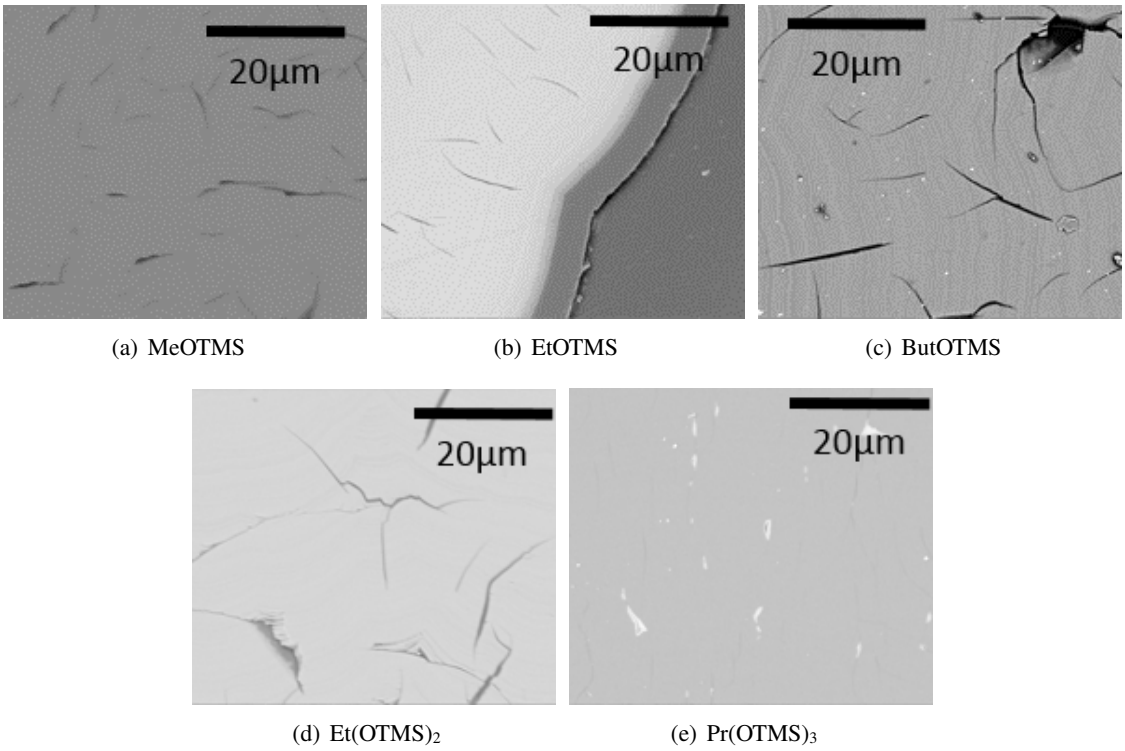


FIGURE IV.2.4 – Cliché MO montrant un dépot réalisé à 1300°C pendant 15 min à partir de EtOTMS

Cette augmentation de la fissuration s'explique principalement par les épaisseurs de dépôt pouvant atteindre jusqu'à 1200 μm ou encore par les contraintes introduites lors de l'élaboration (refroidissement brutal). De plus, l'augmentation de la température de dépôt exacerbe les différences de CET. L'observation à plus fort grandissement montre également l'augmentation du nombre de microfissures (Figure IV.2.5).



(a) MeOTMS (b) EtOTMS (c) ButOTMS

(d) $Et(OTMS)_2$ (e) $Pr(OTMS)_3$

FIGURE IV.2.5 – Clichés MEB montrant les dépôts obtenus à 1300°C pendant 5 min pour chaque précurseur

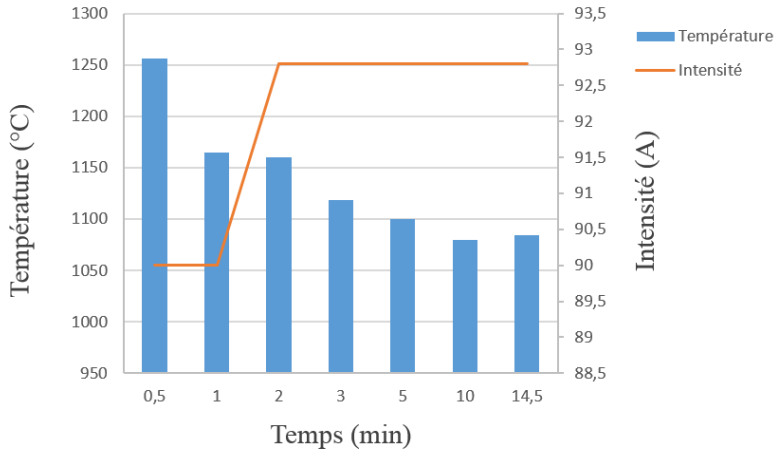
IV.2.3.2 Cinétique

a) Vitesse de dépôt

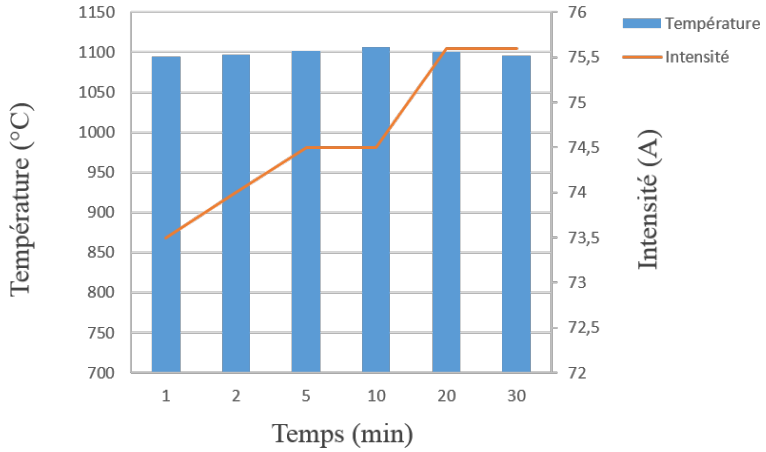
Les vitesses de dépôt, déterminées en μm/h pour chaque essai, ont été calculées en mesurant l'épaisseur de dépôt sur les clichés MEB. Un minimum de 10 mesures, réparties sur la totalité de l'échantillon, est réalisé. La totalité des vitesses déterminées, et les dispersions associées, sont rassemblées dans le Tableau IV.2.2. Aucune durée de dépôt n'étant commune aux cinq températures étudiées, l'interprétation des résultats cinétiques s'avère plus délicate que dans le cas des alcools. Toutefois, certaines informations peuvent en être tirées.

Ainsi, il semble que la vitesse de dépôt obtenue à partir des précurseurs ne possédant qu'un seul groupement "OTMS" (MeOTMS, EtOTMS et ButOTMS) ne soit que faiblement impactée par la durée de l'expérience (Tableau IV.2.2). La diminution de la vitesse de dépôt observée à 1300°C pour l'expérience ayant durée 14 min 30 s pour EtOTMS est consécutive à une baisse de la température de la surface de dépôt. Á 1300°C, l'intensité imposée aux bornes de l'échantillon n'a pas pu être réajustée au cours de l'essai du fait qu'elle était déjà maximale. De plus, l'épaisseur du dépôt formé ($\approx$ 1,2 mm), couplée à sa moins bonne conductivité thermique et électrique (comparativement au graphite) entraine une chute de la température surfacique (visible au pyromètre Figure IV.2.6 a)). Les vitesses de dépôt étant calculées en considérant la cinétique de dépôt constante au cours du temps, les valeurs sont faussées. Pour toutes les autres températures, l'intensité a pu être augmentée au cours de l'essai afin de maintenir constante

la température surfacique de consigne (Figure IV.2.6 b)). Toutefois, comme peu de durées de dépôt différentes ont pu être réalisées, notamment à hautes températures, ces résultats sont à nuancer, leur interprétation ne peut pas être aussi simplement présentée.



(a)



(b)

FIGURE IV.2.6 – Suivi de la température surfacique et de l'intensité lors du dépôt de Si-O-C réalisé à partir de EtOTMS à : a) 1300°C pendant 14 min 30 s et b) à 1100°C pendant 30 min

Pour les précurseurs possédant plusieurs groupements OTMS ($Et(OTMS)_2$ et $Pr(OTMS)_3$) une chute significative de la vitesse de dépôt est constatée avec l'augmentation de la durée des expériences. Á 1300°C, cette chute s'explique également par l'application d'une intensité limite constante malgré la formation d'un dépôt. Il est important de rappeler que pour les autres températures, un réajustement de l'intensité a été possible et a permis de maintenir la température de consigne, cette explication ne peut donc pas s'appliquer. La chute de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la durée a donc une autre origine. Plusieurs hypothèses sont avancées. Ce phénomène pourrait être lié à i) un appauvrissement du précurseur en molécules donnant du Si-O-C et / ou ii) à une compétition entre différents phénomènes se produisant simultanément (dissociation moléculaire, réaction de recombinaison, dépôt, ...). Ces premiers résultats rappellent ceux que A. Serre a obtenus avec les précurseurs de SiC [Serre_2013].

TABLEAU IV.2.2 – Tableau récapitulatif des vitesses de dépôt

Précurseur	Température (°C)	Durée (min)	Vitesse (μm/h)
MeOTMS	750	120	0
		180	0
	850	60	0,160 ±0,004
		180	0,180 ±0,005
	950	60	2,25 ±0,03
		120	2,15 ±0,43
	1100	20	1047 ±52
		20	1114 ± 34
	1300	5	15165 ± 445
		5	11446 ± 194
EtOTMS	750	120	0
		180	0,05 ±0,01
	850	60	0,83 ±0,01
		180	1,17 ± 0,08
	950	60	15,18 ±0,19
		120	15,91 ± 0,35
	1100	20	1037 ± 6
		30	1058 ± 20
	1300	5	13224 ± 916
		5	7838 ± 889
		15	6353 ± 191
ButOTMS	750	120	0,54 ± 0,09
		180	0,80 ± 0,06
	850	60	7,65 ±0,33
		180	6,18 ±0,27
	950	60	36,23 ±0,01
		120	29,09 ± 1,99
	1100	20	904 ± 64
		20	1225 ± 11,27
	1300	5	11023 ± 568
		5	10122 ± 1037
$Et(OTMS)_2$	750	120	10,58 ± 0,68
		180	3,19 ± 02
	850	60	20,03 ± 0,4
		180	9,66 ± 0,62
	950	60	57,68 ± 1,04
		120	44,11 ± 1,03
	1100	15	4828 ± 310
		20	2817 ± 173
	1300	5	14182 ± 909
		9	8666 ± 817
$Pr(OTMS)_3$	750	120	5,04 ± 0,16
		180	xxx ± xxx
	850	60	15,31 ± 0,54
		180	8,83 ± 0,29
	950	60	48,85 ± 0,6 0
		120	52,34 ± 0,29
	1100	20	3328 ± 99
		30	942 ± 47
		45	680 ± 19
	1300	5	16405 ± 495
		15	3727 ± 63
		35	1906 ± 324

Ensuite, afin de déterminer l'existence d'une relation reliant le nombre d'atomes de carbone de la chaîne et / ou le nombre de groupements "OTMS" présents sur la molécule avec la vitesse de dépôt, celle-ci a été tracée en fonction de ces deux paramètres (Figures IV.2.7 et IV.2.8). Ces deux figures ont été tracées en ne prenant en compte que les vitesses mesurées pour les durées communes entre chaque précurseur.

La Figure IV.2.7 montre l'influence du nombre d'atomes de carbone du squelette carboné sur la vitesse de dépôt pour les précurseurs ne possédant qu'un seul groupement OTMS.

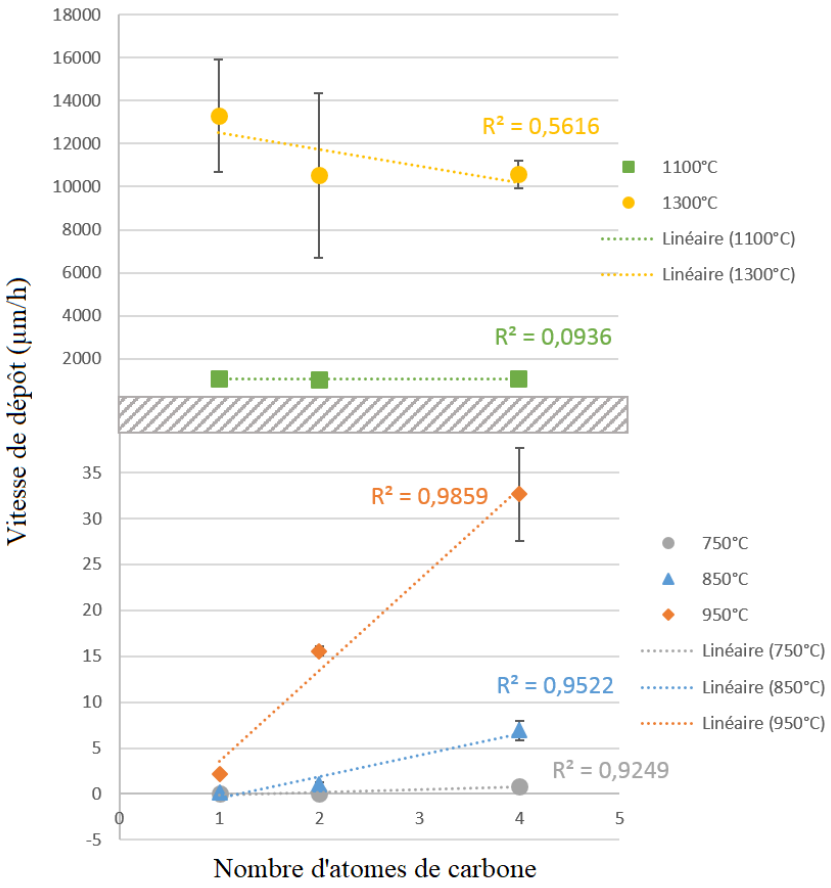


FIGURE IV.2.7 – Influence du nombre d'atomes de carbone de la chaîne sur la vitesse de dépôt

Ainsi, de 750°C à 950°C, l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée conduit systématiquement à une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt. Á 1100°C, les vitesses de dépôt sont globalement indépendantes de la longueur de la chaîne carbonée. Enfin, à 1300°C, la grande dispersion des mesures rend difficile l'interprétation des résultats, bien que la tendance soit à la diminution de la cinétique avec l'augmentation de la longueur de la chaine carbonée.

Ces résultats ne sont pas sans rappeler ceux obtenus lors de l'étude des alcools par caléfaction (Chapitre III.3). En effet, à basses températures (1100°C et 1200°C) une augmentation constante de la vitesse de dépôt avait été observée avec l'allongement de la longueur de la chaine carbonée, observation faite ici de 750°C à 950°C. Á plus hautes températures, un comportement asymptotique était atteint pour un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égale à 4 à 1300°C et pour un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égale 3 à 1400°C. Ici, il semble que ce plateau soit atteint dès un nombre d'atomes de carbone égale à 1 que ce soit à 1100°C ou 1300°C.

Les hypothèses développées dans le cas des alcools peuvent également s'appliquer dans le cas des

précurseurs organosilylés. Ainsi, ces différents comportements traduisent les mécanismes limitant de dépôt. Dans le cas où la vitesse de dépôt augmente avec le nombre d'atomes de carbone, la réaction est limitée par l'apport de molécules participant au dépôt. Dans le cas où la vitesse ne varie plus avec le nombre d'atomes de carbone, cet apport est suffisant et la vitesse de dépôt bascule dans un régime limité par la réaction de formation du dépôt.

L'augmentation du nombre de groupements "OTMS" donne quant à elle, des résultats différents (Figure IV.2.8).

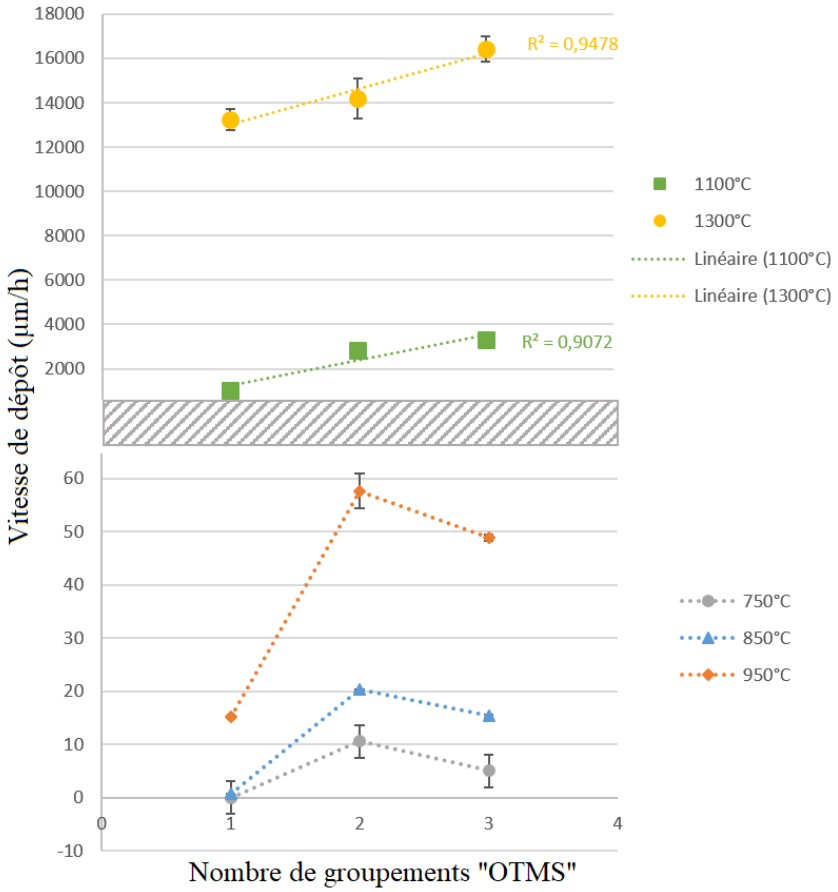


FIGURE IV.2.8 – Influence du nombre de groupements "OTMS" sur la vitesse de dépôt

Á 1100°C et 1300°C, la vitesse augmente linéairement avec le nombre de groupements, allant dans le sens d'un régime limité par l'apport de matière participant à la formation du dépôt.

Pour les températures inférieures, cette tendance n'est pas conservée. La vitesse de dépôt entre 1 et 2 groupements "OTMS" augmente puis diminue entre 2 et 3. Une hypothèse avancée pour expliquer cette observation est la nature chimique des groupements alcools de base portant la fonction "OTMS". Par analogie avec les alcools, seuls des groupements primaires sont présents sur le EtOTMS et le $Et(OTMS)_2$, alors que sur le $Pr(OTMS)_3$, il y a également un groupement "OTMS" secondaire (en plus de 2 groupements primaires) dont l'énergie de dissociation serait plus importante que pour les groupements primaires. Un apport plus important d'énergie serait donc nécessaire au craquage de la liaison de ce groupement "OTMS secondaire". Á 1100°C et 1300°C ce phénomène n'est pas visible, car l'énergie apportée au système est suffisamment importante pour rompre tous les types de liaisons considérés.

Face à cette exploitation complexe et tout comme dans le cas des alcools, le nombre important de facteurs pouvant influencer la vitesse de dépôt justifie le recours à une exploitation sous forme de plan d'expériences. Par ailleurs, dans la mesure où la durée revêt un impact non négligeable sur la cinétique de dépôt, ce facteur est intégré à la résolution du système. L'ajustement du modèle tient alors compte de la température, de la durée d'élaboration, du nombre d'atomes de carbone et du nombre de groupements "OTMS". Dans l'objectif d'améliorer la résolution du modèle, d'autres facteurs ont été intégrés à cette résolution, comme 1/T et de 1/temps. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.2.9. Le R^2 et $R^2_{ajusté}$ (R^2 = 0,99 et $R^2_{ajusté}$ = 0,98) sont très bons. C'est-à-dire que le modèle déterminé et le nombre de régresseurs pris en compte sont tous deux pertinents. Le modèle retranscrit correctement les valeurs expérimentales dans le domaine d'étude. L'estimation des coefficients est présentée sur la Figure IV.2.10.

R carré	0,991044
R carré ajusté	0,984843
Écart-type résiduel	597,1754
Moyenne de la réponse	2726,071
Observations (ou sommes pondérées)	45

FIGURE IV.2.9 – Résumé de l'ajustement du modèle pour la réponse vitesse de dépôt des précurseurs Si-O-C

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Constante	4738,921	5720,467	0,83	0,4150
1/T	-14013697	6638273	-2,11	0,0445*
Temps	0,2070871	4,555378	0,05	0,9641
1/tmps	1614578,2	1426755	1,13	0,2681
(1/T-0,0008)*(1/tmps-0,00087)	-1,98e+10	9,005e+9	-2,20	0,0367*
C	-243,4224	355,5727	-0,68	0,4997
(1/T-0,0008)*(C-2,86667)	-571987,3	3872330	-0,15	0,8837
(1/tmps-0,00087)*(C-2,86667)	-317209,6	682934,8	-0,46	0,6462
(1/T-0,0008)*(1/tmps-0,00087)*(C-2,86667)	-7,675e+8	3,546e+9	-0,22	0,8304
Si	4353,0647	1192,501	3,65	0,0012*
(1/T-0,0008)*(Si-1,62222)	24602940	10743380	2,29	0,0304*
(Temps-72,7556)*(Si-1,62222)	14,136024	6,034076	2,34	0,0271*
(1/tmps-0,00087)*(Si-1,62222)	7021691,9	2291682	3,06	0,0050*
(1/T-0,0008)*(1/tmps-0,00087)*(Si-1,62222)	3,602e+10	1,22e+10	2,96	0,0065*
(C-2,86667)*(Si-1,62222)	-415,8534	401,1387	-1,04	0,3094
(1/T-0,0008)*(C-2,86667)*(Si-1,62222)	-1683835	4235636	-0,40	0,6942
(1/tmps-0,00087)*(C-2,86667)*(Si-1,62222)	-440131,6	751482,6	-0,59	0,5631
(1/T-0,0008)*(1/tmps-0,00087)*(C-2,86667)*(Si-1,62222)	-4,34e+9	3,932e+9	-1,10	0,2798
(1/tmps-0,00087)*(1/tmps-0,00087)	-4,011e+8	2,759e+8	-1,45	0,1579

FIGURE IV.2.10 – Estimation des coefficients du modèle *a priori* liant les facteurs température (1/T), nombre d'atomes de carbone (C), nombre d'atomes de silicium (Si), la durée d'une expérience (temps et 1/tmps), à la réponse vitesse de dépôt (v)

L'étude de la sensibilité des coefficients permet d'identifier que les facteurs influençant le plus la vitesse de dépôt sont le nombre d'atomes de silicium, les facteurs d'interactions (1/temps)*Si, (1/T)*(1/temps)*Si, temps*Si et (1/T)*Si. Ces six facteurs, lorsqu'ils augmentent, font croître la vitesse de dépôt (Figure IV.2.11). Les régresseurs influents et contribuant à réduire la cinétique sont (1/T)*(1/temps) et (1/T).

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.>|t|
Si	4353,0647	1192,501	3,65	0,0012*
(1/tmps-0,00087)*(Si-1,62222)	7021691,9	2291682	3,06	0,0050*
(1/T-0,0008)*(1/tmps-0,00087)*(Si-1,62222)	3,602e+10	1,22e+10	2,96	0,0065*
(Temps-72,7556)*(Si-1,62222)	14,136024	6,034076	2,34	0,0271*
(1/T-0,0008)*(Si-1,62222)	24602940	10743380	2,29	0,0304*
(1/T-0,0008)*(1/tmps-0,00087)	-1,98e+10	9,005e+9	-2,20	0,0367*
1/T	-14013697	6638273	-2,11	0,0445*
(1/tmps-0,00087)*(1/tmps-0,00087)	-4,011e+8	2,759e+8	-1,45	0,1579
1/tmps	1614578,2	1426755	1,13	0,2681
(1/T-0,0008)*(1/tmps-0,00087)*(C-2,86667)*(Si-1,62222)	-4,34e+9	3,932e+9	-1,10	0,2798
(C-2,86667)*(Si-1,62222)	-415,8534	401,1387	-1,04	0,3094
C	-243,4224	355,5727	-0,68	0,4997
(1/tmps-0,00087)*(C-2,86667)*(Si-1,62222)	-440131,6	751482,6	-0,59	0,5631
(1/tmps-0,00087)*(C-2,86667)	-317209,6	682934,8	-0,46	0,6462
(1/T-0,0008)*(C-2,86667)*(Si-1,62222)	-1683835	4235636	-0,40	0,6942
(1/T-0,0008)*(1/tmps-0,00087)*(C-2,86667)	-7,675e+8	3,546e+9	-0,22	0,8304
(1/T-0,0008)*(C-2,86667)	-571987,3	3872330	-0,15	0,8837
Temps	0,2070871	4,555378	0,05	0,9641

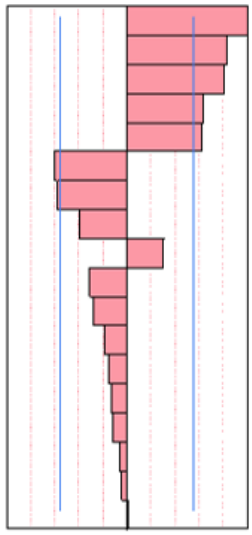


FIGURE IV.2.11 – Étude de sensibilité des régresseurs du modèle pour les précurseurs Si-O-C

Cette étude permet de retranscrire numériquement les effets des paramètres expérimentaux. Ainsi, pour les précurseurs dont le nombre d'atomes de silicium augmente, la vitesse est bien dépendante de la durée de l'expérience. Pour les précurseurs ne possédant qu'un seul atome de silicium et dont le nombre d'atomes de carbone augmente, ce paramètre n'a pas d'influence. Les résultats obtenus dans ce paragraphe montrent la grande complexité de l'influence des facteurs et de leurs interactions, i.e il n'est pas simple de conclure sur l'effet des facteurs pris indépendamment. En effet, les régresseurs dominants sont principalement des interactions. La représentation graphique des vitesses de dépôt calculées en fonction des vitesses de dépôt mesurées expérimentalement (a = 1 et R^2 = 0,97) montre que le modèle *a priori* retranscrit bien 97% des valeurs expérimentales, confirmant le choix du modèle. (Figure IV.2.12).

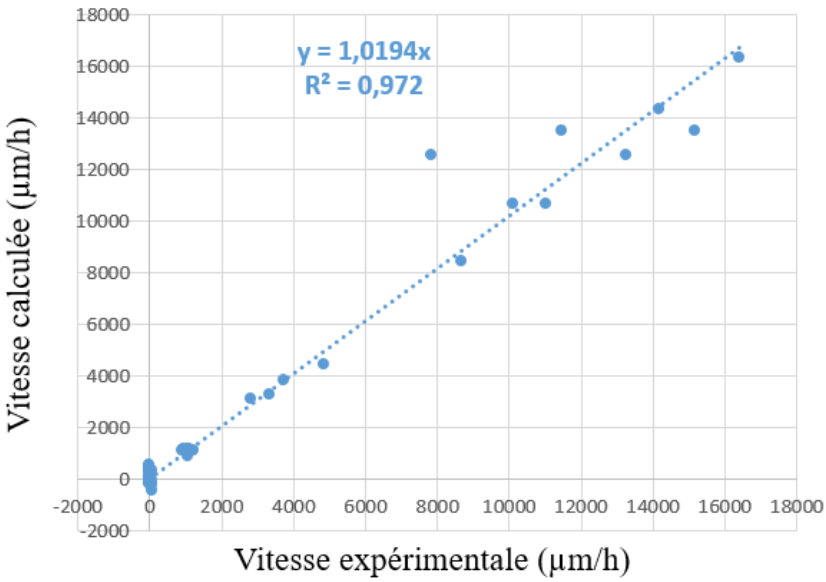


FIGURE IV.2.12 – Représentation graphique montrant les vitesses de dépôt calculées en fonction des vitesses mesurées expérimentalement

b) L'énergie d'activation

En théorie, l'énergie d'activation ne peut être calculée que si la vitesse de réaction est déterminée pour les mêmes durées d'expérience ou bien si la cinétique de dépôt est indépendante du temps. Ainsi, le calcul d'une énergie d'activation pour les précurseurs dont la cinétique de dépôt est dépendante de la durée des expériences n'est pas pertinente. Cependant, comme le modèle *a priori* calculé dans le paragraphe précédent prend correctement en compte l'effet de la durée, il devient possible en première approximation, de déterminer une énergie d'activation à partir des valeurs expérimentales ainsi qu'à partir des valeurs de vitesse calculées et de les comparer pour juger de la pertinence de les calculer. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau IV.2.3.

TABLEAU IV.2.3 – Valeurs de l'énergie d'activation calculées pour les précurseurs Si-O-C entre 850 °C et 1300°C

Précurseur	E_a expérimentale (kJ/mol)	E_a modèle (kJ/mol)
MeOTMS	389,4 ± 28,2	334,2
EtOTMS	310,3 ± 16,8	334,1
ButOTMS	248,9 ± 11,5	245,9
Et(OTMS)2	237,1 ± 25,8	236,6
Pr(OTMS)3	224,9 ± 23,9	227,7

Il est à noter que l'utilisation des valeurs de vitesse calculées n'est possible que parce que le modèle retranscrit 97% des valeurs expérimentales. Les valeurs expérimentales et calculées étant très proches, il est possible d'utiliser ces valeurs pour exploiter l'effet des facteurs d'entrée (nombre d'atomes de carbone et nombre d'atomes de silicium) sur cette réponse énergétique. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV.2.13 et IV.2.14.

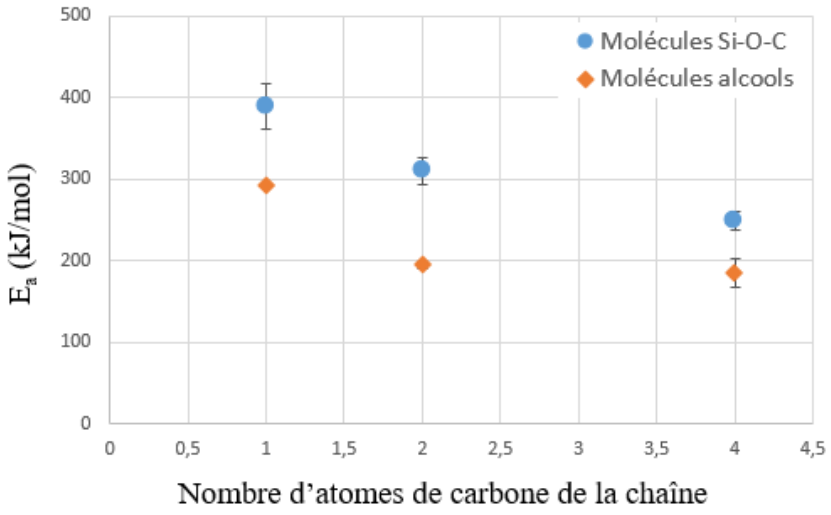


FIGURE IV.2.13 – Valeur de l'énergie d'activation en fonction du nombre d'atomes de carbone

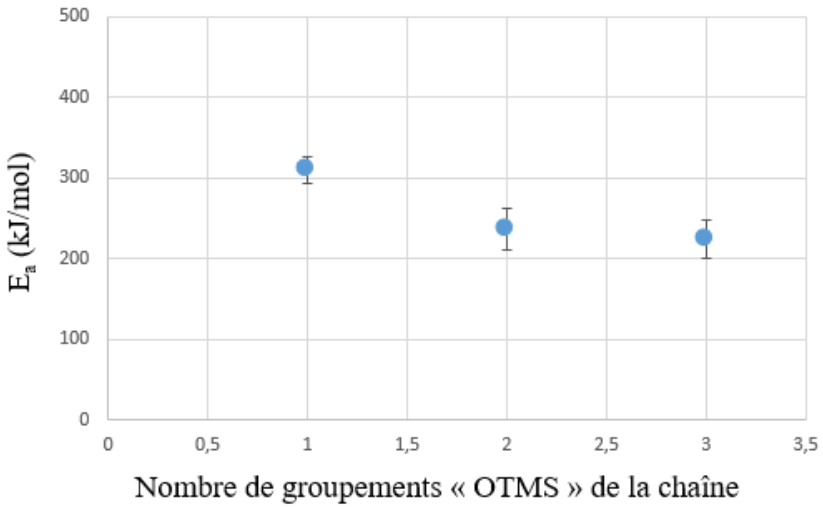


FIGURE IV.2.14 – Valeur de l'énergie d'activation en fonction du nombre d'atomes de silicium

L'énergie d'activation des précurseurs Si-O-C est plus élevée que celle de leur équivalent alcool, traduisant une meilleur stabilité apportée par la liaison $C-O-Si-(CH_3)_3$ en bout de chaîne comparativement à la liaison $C-O-H$. Tout comme pour les précurseurs alcools, l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la chaîne carbonée. Cette diminution avait été attribuée à l'allongement de la chaîne carbonée provoquant un affaiblissement de la liaison C-O et donc la valeur de E_a associée. Un raisonnement identique est suivi dans le cas des précurseurs Si-O-C. Autre fait remarquable, tout comme l'éthanol dans le cas des alcools, la valeur de E_a de EtOTMS est un peu plus faible que celle attendue. La hausse du nombre de groupements "OTMS" tend elle aussi à faire diminuer l'énergie d'activation. Cette évolution est vraisemblablement due à une déstabilisation de la molécule précurseur.

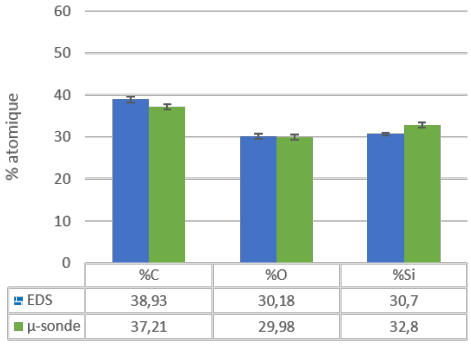
IV.2.3.3 Composition chimique des dépôts

a) Analyses par Microsonde de Castaing

Afin de s'assurer de la justesse de la mesure de la composition chimique des revêtements qui seront faites par EDS, sept échantillons ont également été caractérisés par Microsonde de Castaing (résolution $\pm 0,2\%$) au Centre de microcaractérisation Raymond Castaing de Toulouse :

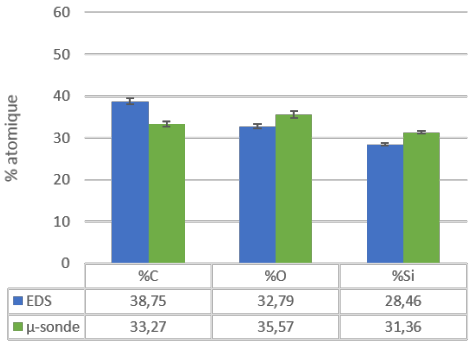
- MeOTMS à 1100°C ;
- EtOTMS à 1100°C ;
- ButOTMS à 1100°C ;
- $Et(OTMS)_2$ à 750°C, 1100°C et 1300°C ;
- $Pr(OTMS)_3$ à 1100°C.

Les mesures réalisées sont confrontées aux mesures obtenues par EDS (résolution $\pm 2\%$). Dix pointés, en moyenne, ont été réalisés et comparés aux valeurs déterminées par EDS. Les histogrammes de la Figure IV.2.16 montrent la comparaison entre les moyennes obtenues par EDS et par microsonde de Castaing pour chacun des 7 échantillons caractérisés.



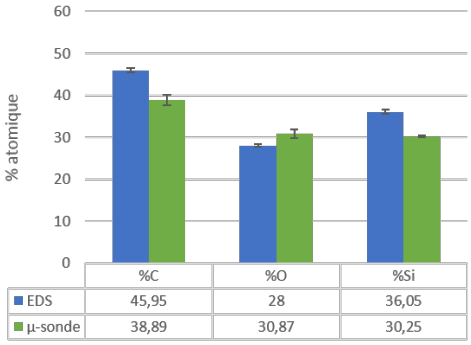
	%C	%O	%Si
EDS	38,93	30,18	30,7
µ-sonde	37,21	29,98	32,8

(a) Dépôt réalisé à partir de MeOTMS à 1100°C



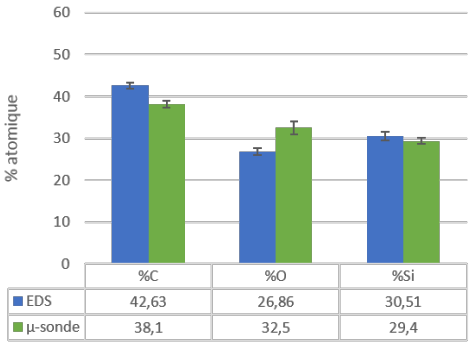
	%C	%O	%Si
EDS	38,75	32,79	28,46
µ-sonde	33,27	35,57	31,36

(b) Dépôt réalisé à partir de EtOTMS à 1100°C



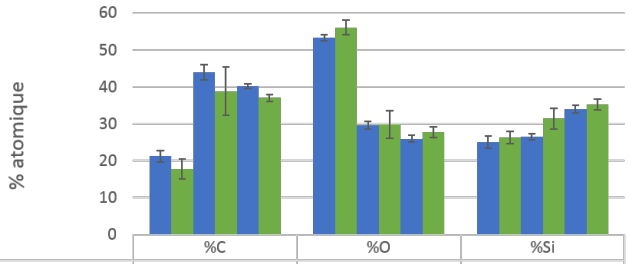
	%C	%O	%Si
EDS	45,95	28	36,05
µ-sonde	38,89	30,87	30,25

(c) Dépôt réalisé à partir de ButOTMS à 1100°C



	%C	%O	%Si
EDS	42,63	26,86	30,51
µ-sonde	38,1	32,5	29,4

(d) Dépôt réalisé à partir de Pr(OTMS)3 à 1100°C



	%C	%O	%Si
EtOTMS2_06 _ EDS	21,24	53,36	24,99
EtOTMS2_06 _ µ sonde	17,7	56,03	26,27
EtOTMS2_05 _ EDS	43,9	29,54	26,59
EtOTMS2_05 _ µ sonde	38,83	29,8	31,4
EtOTMS2_10 _ EDS	40,17	25,91	33,99
EtOTMS2_10 _ EDS	37	27,8	35,2

(e) Dépôt réalisé à partir de Et(OTMS)2 à 750°C, 1100°C et 1300°C

FIGURE IV.2.15 – Histogrammes comparant les compositions chimiques obtenues par EDS et par Microsonde de Castaing

Au regard de ces caractérisations, quel que soit le dépôt analysé, les pourcentages atomiques déterminés par les deux méthodes sont proches. Il semble cependant que les pourcentages de carbone soient plus élevés en EDS. Ces différences peuvent s'expliquer par la technique utilisée. Ces résultats valident toutefois l'utilisation de l'EDS comme technique de routine pour la détermination de la composition chimique des revêtements.

b) Analyses par EDS

La détermination de la composition chimique des revêtements a été faite à l'aide d'un détecteur EDS EDAX calibré pour le silicium à une tension d'accélération de 5 kV. Tous les pointés sont donc réalisés à cette tension. Pour chaque échantillon, un minimum de 6 pointés, répartis sur la totalité du revêtement, est réalisé.

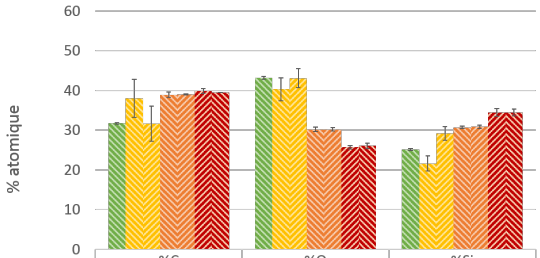
La Figure IV.2.16 présente les 5 histogrammes de composition obtenus (un pour chaque précurseur, en fonction de la durée et de la température des expériences). Les données ainsi obtenues permettent de déterminer l'influence de la durée, de la température et du précurseur sur la composition chimique du dépôt.

Quel que soit le précurseur ou la température, la durée de l'expérience ne semble pas avoir d'influence majeure sur la composition chimique des dépôts. En revanche, ce n'est pas le cas pour la température. En effet, les histogrammes de la Figure IV.2.16, montrent que :

- Quel que soit le précurseur, la quantité d'oxygène dans les dépôts diminue avec l'augmentation de la température, passant en moyenne de $\approx 50\%_{at}$ à 750°C, à $\approx 25\%_{at}$ à 1300°C ;

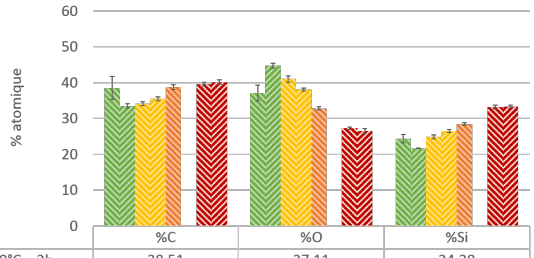
- L'évolution de la quantité de carbone dépend à la fois de la température ainsi que légèrement du précurseur. Ainsi, pour les dépôts réalisés à partir de MeOTMS, EtOTMS, $Et(OTMS)_2$ et $Pr(OTMS)_3$ la quantité de carbone augmente entre 750°C ($\approx 20\%_{at}$) et 950°C ($\approx 40\%_{at}$) puis se stabilise jusqu'à 1300°C. Pour les dépôts réalisés à partir de ButOTMS, la quantité de carbone augmente régulièrement avec la température entre $\approx 20\%_{at}$ à 750°C à presque $\approx 50\%_{at}$ à 1300°C ;

- La quantité de silicium dans les dépôts augmente avec la température. Toutefois cette évolution est moins marquée que celle du carbone et de l'oxygène. En effet, à 750°C les dépôts sont composés d'environ $20\%_{at}$ de silicium, à 1300°C ce pourcentage ne dépasse pas $35\%_{at}$.



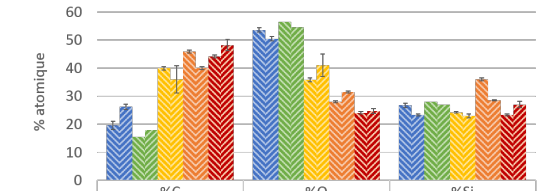
	%C	%O	%Si
850°C_3h	31,7	43,2	25,1
950°C _ 1h	38,05	40,3	21,6
950°C _2h	31,6	43,1	29,2
1100°C _ 20min	38,93	30,18	30,7
1100°C _ 20min	38,96	30,2	30,84
1300°C _ 2 min	39,84	25,7	34,43
1300°C _ 3 min	39,5	26,07	34,43

(a) Histogrammes de composition chimique relatifs à MeOTMS



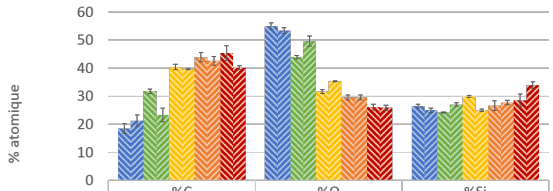
	%C	%O	%Si
850°C _ 2h	38,51	37,11	24,38
850°C _ 3h	33,5	44,8	21,68
950°C _ 1h	34,1	41	24,9
950°C _ 2h	35,49	38,1	26,52
1100°C _ 20 min	38,75	32,79	28,46
1100°C _ 30min	0		
1300°C _ 5min	39,53	27,26	33,17
1300°C _ 5min	40,18	26,5	33,32

(b) Histogrammes de composition chimique relatifs à EtOTMS



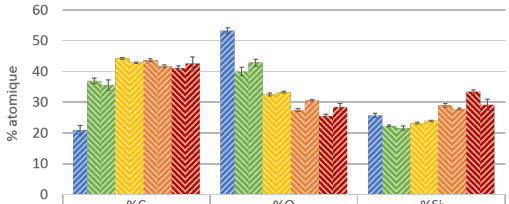
	%C	%O	%Si
750°C_2h	19,63	53,62	26,74
750°C_3h	26,23	50,47	23,3
850°C _ 2h	15,53	56,51	27,95
850°C _ 3h	17,9	54,62	27,03
950°C _ 1h	39,95	35,77	24,28
950°C _ 2h	36,02	40,97	22,98
1100°C _ 19min	45,95	28	36,05
1100°c _ 20 min	40,01	31,44	28,53
1300°C _ 5 min	44,12	24,07	23,3
1300°C _ 5min	48,22	24,71	27,07

(c) Histogrammes de composition chimique relatifs à ButOTMS



	%C	%O	%Si
750°C _ 2h	18,47	55	26,47
750°C _ 3h	21,24	53,36	24,99
850°C _ 1h	31,82	43,92	24,25
850°C _ 3h	23,29	49,63	27,07
950°C _ 1h	40,42	31,67	29,91
950°C _ 2h	39,74	35,32	24,93
1100°C _ 15min	43,9	29,54	26,59
1100°C _ 20min	42,68	29,58	27,74
1300°C _ 5min	45,34	26,13	28,58
1300°C _ 5min	40,17	25,91	33,99

(d) Histogrammes de composition chimique relatifs à $Et(OTMS)_2$

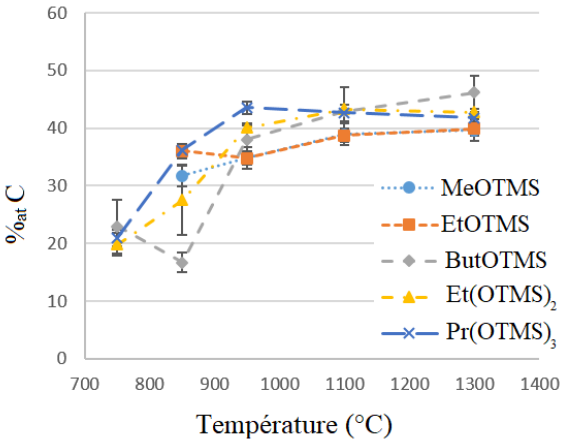


	%C	%O	%Si
750°C _ 2h	20,98	53,3	25,69
850°C _ 1h	36,95	39,95	22,27
850°C _ 3h	35,56	42,83	21,59
950°C _ 1h	44,27	32,5	23,22
950°c _ 2h	42,8	33,3	23,9
1100°C _ 20 min	43,64	27,48	29
1100°C _ 45 min	41,65	30,55	27,8
1300°C _ 5 min	41,11	25,5	33,39
1300°C _ 35 min	42,52	28,36	29,12

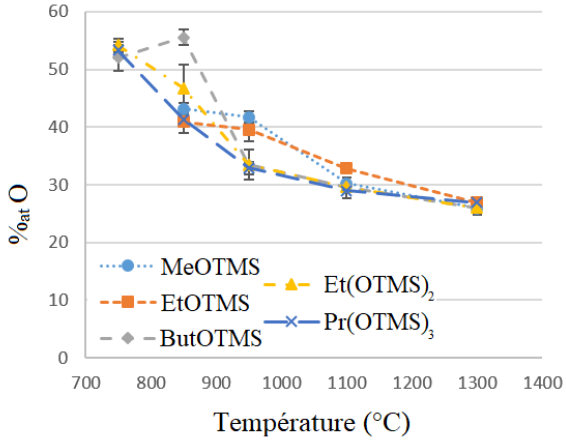
(e) Histogrammes de composition chimique relatifs à $Pr(OTMS)_3$

FIGURE IV.2.16 – Histogrammes montrant l'influence de la durée, de la température des expériences et du précurseur sur la composition chimique des revêtements

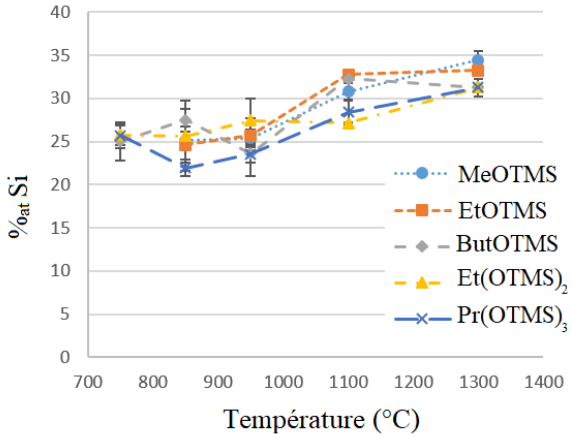
Malgré la diversité des précurseurs employés, la composition chimique des dépôts n'est que très peu influencée par le précurseur employé (Figure IV.2.17), excepté pour les dépôts à partir de ButOTMS à 850°C. Avec ce précurseur, les quantités d'oxygène et de carbone sont éloignées de celles obtenues pour les autres précurseurs à cette température. D'autres légères différences peuvent être mises en évidence. Ainsi, l'utilisation de ButOTMS conduit, à hautes températures, au dépôt de revêtement plus riche en carbone. Cette présence plus importante de carbone s'explique par le rapport C/Si élevé (= 7) pour cette molécule. L'analyse des résidus liquides serait une caractérisation pertinente afin d'expliquer les observations effectuées dans cette section. Toutefois, pour des raisons de temps de réalisation, cette analyse n'a pu être menée à son terme.



(a) Composition atomique moyenne en C



(b) Composition atomique moyenne en O



(c) Composition atomique moyenne en Si

FIGURE IV.2.17 – Évolution de la composition chimique des revêtements en fonction de la température et du précurseur utilisé

IV.2.4 Discussion

Grâce aux travaux de la littérature de Varga *et al* [Varga_2007], Marcos *et al* [Morcos_2008], Saha *et al.* [Saha_2006], Scarmi *et al.* [Scarmi_2005], Kroll *et al.* [Kroll_2003, Kroll_2005], G. Puyoo *et al.* [Puyoo_2010, Puyoo_2012] propose un diagramme de phase du système ternaire Si-O-C (Figure IV.2.18). Sur ce diagramme deux domaines sont identifiés : un domaine tri-phasé SiC, $SiC_{0,69}O_{0,69}$, C_{libre} (dans lequel se trouve les fibres de SiC de première génération) et un domaine biphasé $SiC_xO_{2(1-x)}$, C_{libre}

(correspondant aux verres d'oxycarbure de silicium).

Les compositions chimiques moyennes déterminées par EDS pour chaque précurseur et pour chaque température sont reportées sur ce diagramme ternaire (Figure IV.2.18).

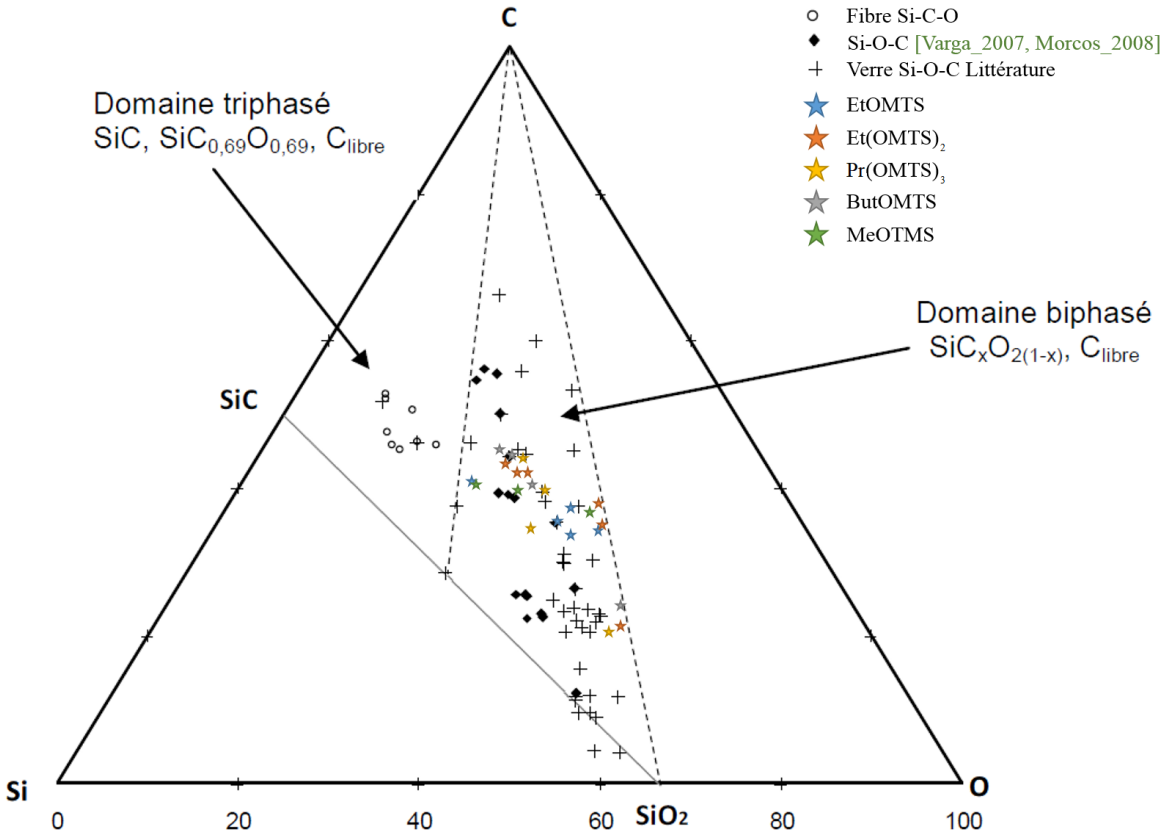


FIGURE IV.2.18 – Compositions chimiques déterminées par EDS reportées sur le diagramme de phase ternaire Si-O-C à la température de 298 K

D'après le diagramme ternaire, tous les dépôts élaborés appartiennent au domaine biphasé $SiC_xO_{2(1-x)}$ + C_{libre}. A l'échelle macroscopique, ces deux phases ne sont pas distinctes expliquant l'uniformité des clichés MEB-BSED. En effet, ces matériaux seraient constitués de nanodomaines $SiC_xO_{2(1-x)}$ et de carbone libre sous forme de graphène [Saha_2006, Kroll_2003, Kroll_2005]. L'identification de ces deux phases n'est possible qu'en utilisant des méthodes de caractérisation plus fines telles que le TEM ou la RMN du ^{29}Si et du ^{13}C [Corriu_1995, Kleebee_2001, Widgeon_2010, Du_2018]. Dans ces travaux, il a été décidé d'utiliser la RMN du solide comme moyen de caractérisation des verres Si-O-C, les résultats qui en découlent seront présentés dans le chapitre suivant.

IV.2.5 Conclusion

Ce chapitre présente les résultats obtenus à la suite de l'élaboration de dépôt de Si-O-C à partir de 5 précurseurs organosylilés possédant des structures et des stœchiométries variées, à différentes températures et durées d'élaboration. De la même manière que pour les revêtements de PyC, le recours aux modèles mathématiques issus des plans d'expériences, a permis la détermination de l'influence des facteurs d'entrée et leurs interactions sur la morphologie, la cinétique et la composition chimique des revêtements élaborés.

L'exploitation des résultats cinétiques est rendue complexe par le nombre important de facteurs considérés. Toutefois, l'utilisation d'un modèle mathématique a permis de plus facilement exploiter les résultats obtenus. Ainsi, il s'avère que le facteur influençant le plus la vitesse de dépôt correspond au nombre de groupements "OTMS". Ce modèle montre également la prédominance des facteurs d'interaction entre le nombre de groupements "OTMS", la température et la durée d'expérimentation, appuyant la conclusion selon laquelle il n'est pas trivial de conclure sur l'influence des seuls facteurs d'entrée . Ce modèle, comme il tient compte du temps, autorise le calcul des énergies d'activation macroscopiques. Les valeurs ainsi obtenues étant proches des données expérimentales, l'utilisation des valeurs expérimentales pour l'exploitation des résultats devient pertinente. Cette exploitation révèle que E_a diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone ou de silicium augmente, i.e. la hausse de ces deux facteurs déstabilise la molécule. Ces résultats ne sont pas sans rappeler les observations faites sur les précurseurs alcools.

L'analyse de la composition chimique élémentaire des revêtements montre l'importance de la température d'élaboration sur cette réponse. Effectivement, à 750°C tous les dépôts sont riches en oxygène (entre 40% et 50%), alors qu'à 1300°C, ils sont plus riches en carbone (entre 40% et 45%). Les observations montrent que le précurseur n'a que peu d'influence sur la composition chimique finale, excepté dans le cas du ButOTMS qui présente le rapport C/Si le plus élevé de l'étude. Enfin, la détermination de la composition chimique des revêtements a permis de les placer sur le diagramme ternaire du système Si-O-C et plus précisément dans la zone biphasée $SiC_xO_{2(1-x)}$ + C_{libre} [Puyoo_2012]. Macroscopiquement, il n'est pas possible de distinguer ces deux phases et d'en apprécier l'évolution de la microstructure avec les facteurs d'entrée considérés. C'est pourquoi, il est proposé, dans le chapitre suivant, de s'intéresser à l'étude plus fine de ces deux phases par RMN du ^{29}Si et du ^{13}C ainsi que par RMS.

Chapitre IV.3

Étude de la composition et de la structure du système $SiC_xO_{2(1-x)}$ + C_{libre} obtenu par caléfaction

Ce chapitre présente l'étude de la structure des revêtements Si-O-C élaborés précédemment par caléfaction. Pour cela, l'étude de la composition chimique de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ est effectuée par EDS et RMN du ^{29}Si. La RMN permettra également d'obtenir une information structurale. Ce chapitre décrit également l'étude de la quantité et de la structure de la phase carbone libre par RMN du ^{13}C et RMS.

IV.3.1 Introduction

De nombreux travaux de la littérature utilisent la RMN du ^{29}Si et du ^{13}C afin d'étudier la structure des matériaux Si-O-C [Gerardin_1991, Gerardin_1992, Corriu_1995, Varga_2007, Widgeon_2010]. Les black glass étant des matériaux amorphes, les techniques de diffraction telles que la DRX ne permettent pas d'en déterminer la structure [Puyoo_2012].

La composition chimique macroscopique des échantillons n'étant que très peu influencée par le précurseur employé, la RMN du ^{29}Si a été choisie comme technique de caractérisation de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ afin de mettre en évidence des différences structurales. Par ailleurs, la composition chimique de cette phase sera déterminée à la fois par RMN et par EDS. Les résultats obtenus seront ensuite comparés et discutés.

Le carbone libre contenu dans cette famille de matériaux est présent sous forme de nanodomaines. Il est généralement mis en évidence par l'utilisation du TEM [Corriu_1995, Kleebee_2001, Widgeon_2010, Du_2018]. Toutefois, cette technique de caractérisation est contraignante dans la préparation des échantillons. De plus, des moyens de caractérisation plus simples dans leur mise en œuvre permettent d'étudier cette phase. Ainsi, la RMN du ^{13}C et la RMS sont utilisées. La RMN du ^{13}C doit permettre d'obtenir une information sur la quantité de carbone libre contenue dans les revêtements. La RMS permettra de discuter autour de la structure de ces nanodomaines de carbone [Soarù_2002, Puyoo_2012]. Des travaux antérieurs menés au LCTS [Puyoo_2012], ont permis d'établir une formule permettant de calculer le pourcentage de carbone libre à partir de la composition chimique globale. Grâce à ces travaux, la quantité de C_{libre} théorique présente dans les revêtements sera déterminée. Les résultats obtenus seront comparés et discutés.

IV.3.2 Choix et préparation des échantillons

IV.3.2.1 La microspectroscopie Raman

La caractérisation des échantillons par RMS nécessite l'utilisation de sections polies. Cette préparation est identique à celle réalisée pour les techniques de microscopie (MEB et EDS). Ainsi, la totalité des revêtements élaborés a pu être analysée.

IV.3.2.2 La RMN du solide

L'analyse des revêtements par RMN du solide n'est pas aussi simple. En effet, les échantillons doivent être broyés en poudre assez fine. Mais surtout, la quantité de matière nécessaire est de l'ordre de la dizaine de milligrammes afin de remplir le rotor de 4 mm. Du fait des quantités de matériaux nécessaires et du prix élevé des analyses, cette technique n'a pas pu être utilisée que sur un nombre limité d'échantillons (Tableau IV.3.1).

Seuls les revêtements hautes températures (1100°C et 1300°C) ont permis d'obtenir des revêtements suffisamment importants pour avoir la quantité de matière nécessaire à ces analyses. Pour les températures inférieures, une durée d'expérience comprise entre 60 h et 600 h de dépôt aurait été nécessaire pour atteindre ces quantités. C'est pourquoi un échantillon à 1100°C est observé pour chaque précurseur afin d'estimer son influence sur la structure des dépôts. Un échantillon à 1300°C est également observé afin d'estimer l'influence de la température d'élaboration sur la structure des dépôts. Le retrait du substrat carbone, pour que seul le revêtement soit analysé, se fait à l'aide de traitements d'oxydation à 600°C pendant 12 h. Après vérification par des pointés EDS, ce traitement n'affecte pas le dépôt Si-O-C.

TABLEAU IV.3.1 – Échantillons caractérisés par RMN du solide

Précurseur	Température (°C)
MeOTMS	1100
EtOTMS	1100 et 1300
ButOTMS	1100
$Et(OTMS)_2$	1100
$Pr(OTMS)_3$	1100

Comme évoqué précédemment dans ce mémoire, ces caractérisations ont été réalisées à l'IECB (Institut Européen de Chimie Et Biologie_UMS 3033) avec l'appui du CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux Hautes Températures et Irradiations_UPR 3079).

Les paramètres d'acquisition des spectres du ^{29}Si sont : une impulsion de 90° avec un temps de pulse de 4,25 μs, un temps de relaxation (t_1) de 150 s et une fenêtre spectrale de 40 kHz (399 ppm). Le nombre de scans est adapté en fonction du bruit du signal. Une moyenne de 448 scans est collectée pour chacun des spectres réalisés et un filtre Lorentzien de 200 Hz est appliqué. Les déplacements chimiques sont recalés par rapport au triméthylsilane.

Les paramètres d'acquisition de ces spectres du ^{13}C sont : une impulsion de 90° avec un temps de pulse de 3,55 μs, un temps de relaxation (t_1) de 80 s et une fenêtre spectrale de 100 kHz (795 ppm). Le nombre de scans est ici aussi adapté en fonction du bruit du signal. Une moyenne de 512 scans est collectée pour chacun des spectres réalisés et un filtre Lorentzien de 500 Hz est appliqué. Les déplacements chimiques sont recalés par rapport à une référence de glycine dont les groupes carbonyls apparaissent à 173,6 ppm.

IV.3.3 L'oxycarbure de silicium : $SiC_xO_{2(1-x)}$

IV.3.3.1 Calcul de la composition chimique de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ à partir des pointés EDS

La composition chimique de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ est calculée à partir des pourcentages atomiques de silicium et d'oxygène déterminés par EDS. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau IV.3.2.

TABLEAU IV.3.2 – Composition chimique de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ déterminée pas EDS

Précurseur	Température (°C)				
	750	850	950	1100	1300
MeOMTS	-	$SiC_{0,14}O_{1,72}$	$SiC_{0,18}O_{1,64}$	$SiC_{0,51}O_{0,98}$	$SiC_{0,62}O_{0,75}$
EtOTMS	-	$SiC_{0,17}O_{1,66}$	$SiC_{0,23}O_{0,54}$	$SiC_{0,50}O_{1,00}$	$SiC_{0,60}O_{0,81}$
ButOTMS	$SiC_{0,00}O_{2,00}$	$SiC_{0,00}O_{2,00}$	$SiC_{0,29}O_{1,42}$	$SiC_{0,54}O_{0,92}$	$SiC_{0,58}O_{0,83}$
$Et(OTMS)_2$	$SiC_{0,00}O_{2,00}$	$SiC_{0,09}O_{1,82}$	$SiC_{0,39}O_{,22}$	$SiC_{0,46}O_{1,09}$	$SiC_{0,58}O_{0,83}$
$Pr(OTMS)_3$	$SiC_{0,00}O_{2,00}$	$SiC_{0,06}O_{1,89}$	$SiC_{0,30}O_{1,40}$	$SiC_{0,49}O_{1,02}$	$SiC_{0,57}O_{0,86}$

Ce tableau montre que l'augmentation de la température d'élaboration conduit à une augmentation de la quantité de carbone présente dans le réseau Si-O-C (Tableau IV.3.2 et Figure IV.3.1). Les dépôts élaborés à 750°C sont proches d'une composition SiO_2 + C_{libre}, alors que les échantillons élaborés à 1300°C tendent vers une composition $SiC_{0,65}O_{0,90}$ (Tableau IV.3.2). La Figure IV.3.1, indique qu'à hautes températures (1100°C et 1300°C) la composition de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ n'est que très peu impactée par le précurseur utilisé. Cette affirmation n'est plus vraie entre 850°C et 950°C. En effet, pour ces températures, la valeur de x peut varier du simple ou double en fonction du précurseur ($0 \leqslant x \leqslant 0,17$ à 850°C et $0,18 \leqslant x \leqslant 0,39$ à 950°C).

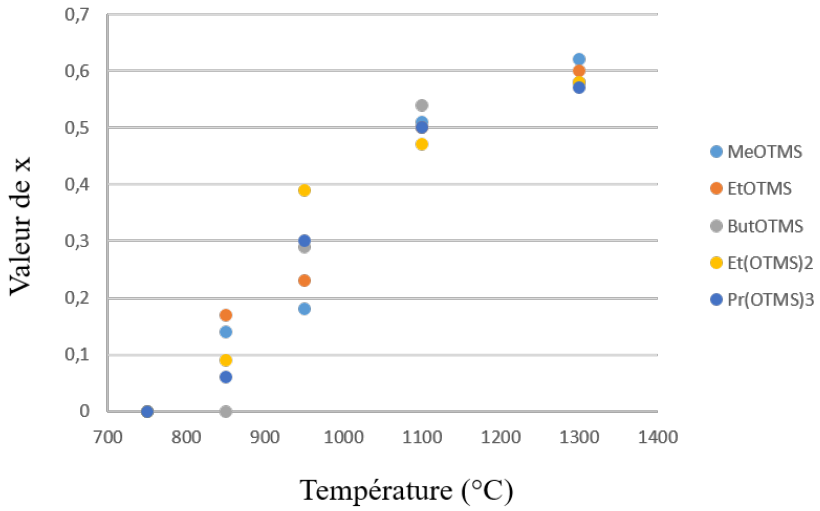


FIGURE IV.3.1 – Évolution de la valeur de x dans la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ en fonction de la température du dépôt et du précurseur considéré

La section suivante se propose d'analyser plus précisément la structure du réseau tridimentionnel de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ par la RMN du ^{29}Si. Cette analyse permet également de déterminer la composition chimique de cette phase. Les résultats obtenus pourront être confrontés aux compositions déterminées par EDS.

IV.3.3.2 Etude de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ par la RMN du ^{29}Si

D'après les travaux de la littérature, la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ est constituée de tétraèdres SiC_xO_{4-x} (avec $0 \leqslant x \leqslant 4$) attachés par les sommets [Corriu_1995, Varga_2007, Pantano_1999, Soraru_1999, Wid-

geon_2010, Puyoo_2012]. Grâce à la RMN du ^{29}Si, il est possible de discriminer et de quantifier la proportion de chaque tétraèdre, puisque leurs déplacements sont différents. Les spectres RMN ^{29}Si associés aux revêtements caractérisés sont présentés sur la Figure IV.3.2.

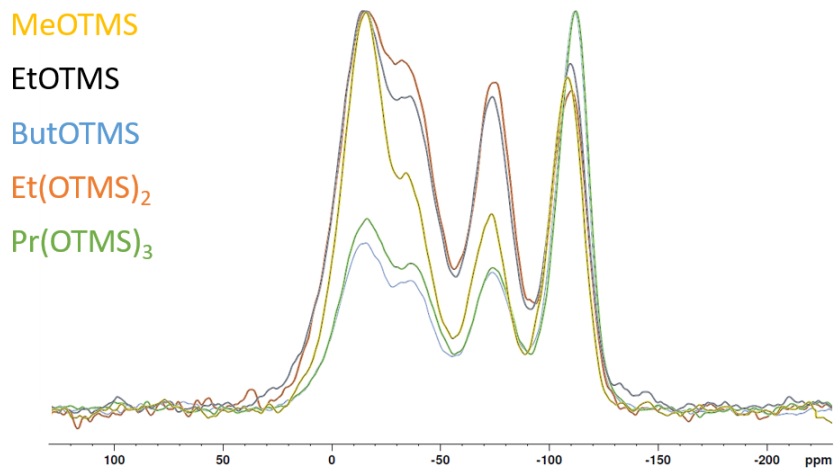


FIGURE IV.3.2 – Spectres RMN du ^{29}Si réalisés sur les dépôts élaborés à 1100°C pour les 5 précurseurs de l'étude

Ces spectres mettent en évidence quatre pics correspondant à quatre des cinq environnements possibles du silicium :

- SiC_4 à ≈ -15 ppm ;
- SiC_2O_2 à ≈ -39 ppm ;
- $SiCO_3$ à ≈ -73 ppm ;
- SiO_4 à ≈ -110 ppm.

Les déplacements chimiques obtenus sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature pour des matériaux équivalents [Corriu_1995, Gérardin_1992, Widgeon_2010, Puyoo_2012]. L'environnement SiC_3O n'est cependant pas clairement visible car il est masqué par le pic de SiC_4. Ceci était également le cas lors des travaux de thèse de G. Puyoo [Puyoo_2012]. D'après la littérature ce pic se trouve à un déplacement chimique d'environ -6 ppm [Corriu_1995, Gérardin_1992, Widgeon_2010, Puyoo_2012].

La FigureIV.3.2 met en évidence des différences structurales en fonction du précurseur, puisque l'aire des pics associés à chaque environnement varie en fonction de ce facteur. Par exemple, les dépôts élaborés à 1100°C à partir de MeOTMS, EtOTMS et $Et(OTMS)_2$ contiennent plus de Si en environnement SiC_4 que le ButOTMS (+20%).

Les 5 spectres présentés sont lissés et déconvolués à l'aide du logiciel DM-FIT développé par D. Massiot au CEMHTI [Massiot_2002]. Ce traitement numérique donne accès aux pourcentages des différents environnements chimiques du silicium : SiC_4, SiC_2O_2, $SiCO_3$ et SiO_4 (Tableau IV.3.3) et par conséquent à la composition chimique de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$.

TABLEAU IV.3.3 – Quantification des différents environnements chimiques du silicium déterminés par RMN du ^{29}Si (en $\%_{at}$)

Tétraèdre	Déplacement chimique moyen (ppm)	MeOTMS 1100°C	EtOTMS 1100°C	EtOTMS 1300°C	ButOTMS 1100°C	$Et(OTMS)_2$ 1100°C	$Pr(OTMS)_3$ 1100°C
SiC_4	-14,94 ±0,79	43,09	41,32	56,28	23,63	39,92	29,34
SiO_2C_2	-39,23 ±0,57	11,85	13,63	8,82	3,08	16,1	6,13
SiO_3C	-73,4 ± 0,32	24,26	26,45	17	39,45	30,46	32,99
SiO_4	-109,57 ±0,86	20,8	18,6	17,9	33,84	16,53	31,55

Ces environnements chimiques peuvent être reliés à une composition chimique de la manière suivante [Puyoo_2012] :

- l'environnement SiC_4 correspond à la composition chimique Si_1C_1 ;
- l'environnement SiC_2O_2 correspond à la composition chimique $Si_1C_{0,5}O_1$;
- l'environnement $SiCO_3$ correspond à la composition chimique $Si_1C_{0,25}O_{1,5}$;
- l'environnement SiO_4 correspond à la composition chimique Si_1O_2.

Avec ces considérations, il devient alors possible de calculer la composition chimique de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ telle que :

$$SiC_xO_{2(1-x)} = a\ SiC + b\ SiC_{0,5}O + c\ SiC_{0,25}O_{1,5} + d\ SiO_2 \quad \text{(IV.3.1)}$$

avec a+b+c+d = 1

Les compositions chimiques calculées à l'aide de la RMN du ^{29}Si sont comparées aux compositions chimiques déterminées par EDS (Tableau IV.3.4).

TABLEAU IV.3.4 – Comparaison des compositions chimiques de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ déterminées par RMN du ^{29}Si et EDS

Echantillons	RMN ^{29}Si	EDS
MeOTMS (1100°C)	$SiC_{0,55}O_{0,90}$	$SiC_{0,51}O_{0,98}$
EtOTMS (1100°C)	$SiC_{0,55}O_{0,90}$	$SiC_{0,50}O_{1,00}$
EtOTMS (1300°C)	$SiC_{0,65}O_{0,70}$	$SiC_{0,60}O_{0,81}$
ButOMTS (1100°C)	$SiC_{0,35}O_{1,30}$	$SiC_{0,54}O_{0,92}$
$Et(OTMS)_2$ (1100°C)	$SiC_{0,53}O_{0,94}$	$SiC_{0,46}O_{1,09}$
$Pr(OTMS)_3$ (1100°C)	$SiC_{0,41}O_{1,18}$	$SiC_{0,49}O_{1,02}$

Ce tableau montre que les compositions chimiques obtenues par les deux méthodes sont relativement proches au vu de l'incertitude de mesure sur la valeur de x déterminée par EDS (approximativement ± 0,3 [1]). Seul le ButOTMS ne vérifie pas cette affirmation. En effet, pour cet échantillon, la valeur de x déterminée par RMN est très inférieure à la valeur de x déterminée par EDS. Cet écart pourrait éventuellement s'expliquer par les fortes fluctuations de compositions obtenues avec le ButOTMS, traduites par l'importance des écart-types obtenus pour ce précurseur. Toutefois, ces observations valident raisonnablement l'utilisation de l'EDS pour le calcul de la composition chimique de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$.

La Figure IV.3.3 et le Tableau IV.3.3 montrent, quant à eux, l'influence de la température d'élaboration sur la structure et la composition de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$. Ainsi, l'augmentation de la température provoque

1. Cet écart-type prend en compte l'incertitude liée à la technique de caractérisation par EDS ainsi qu'une dispersion moyenne des compositions chimiques obtenues expérimentalement

la diminution de la quantité de tous les environnements chimiques contenant de l'oxygène au profit de l'environnement SiC_4. Cette tendance confirme les analyses EDS selon lesquelles la valeur de x augmente avec la température. Les compositions chimiques déterminées par EDS et RMN sont également proches (EDS : $SiC_{0,60}O_{0,81}$ et RMN : $SiC_{0,65}O_{0,70}$).

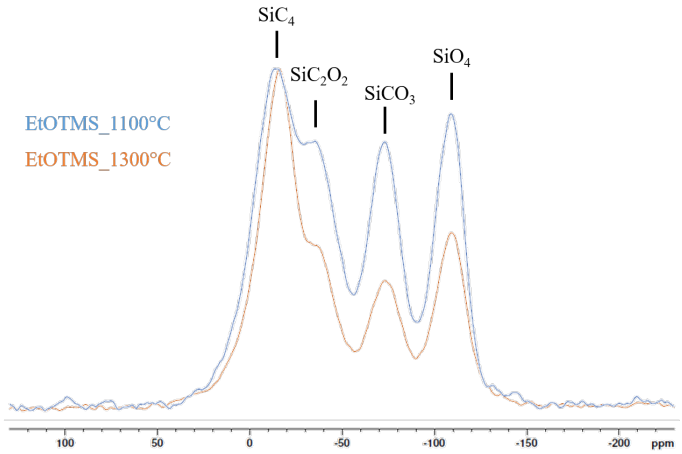


FIGURE IV.3.3 – Influence de la température sur la stucture de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$

IV.3.4 Le carbone libre

IV.3.4.1 a) Détermination de la quantité de C_{libre}

Exploitation directe des résultats EDS

Il est possible de calculer la quantité de carbone présente dans les dépôts à partir de la détermination de la composition de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ faite dans le paragraphe précédent. En effet, la détermination de la valeur de x permet la détermination de la quantité de carbone incluse dans le réseau Si-O-C. En retranchant cette valeur à la quantité totale de carbone, il devient possible de déterminer la quantité de carbone libre. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau IV.3.4.1.

TABLEAU IV.3.5 – Quantité de carbone libre (en $\%_{at}$) calculée à partir de la composition moyenne déterminée par EDS pour chaque précurseur et température

Température (°C)	MeOTMS	EtOTMS	ButOTMS	$Et(OTMS)_2$	$Pr(OTMS)_3$
750	-	-	23,0 ± 5,0	20,0 ± 4,7	21,0 ± 2,4
850	27,3 ± 0,6	29,9 ± 2,2	16,9 ± 2,0	25,1 ± 5,5	34,2 ± 2,1
950	28,6 ± 0,4,4	26,8 ± 1,2	26,9 ± 3,1	24,5 ± 2,4	30,4 ± 1,1
1100	19,1 ± 1,2	19,4 ± 1,1	19,7 ± 3,6	23,5 ± 4,2	21,8 ± 1,6
1300	14,9 ± 2,2	16,2 ± 1,3	19,2 ± 5,6	17,8 ± 7,3	18,01 ± 3,3

De plus, les travaux de thèse de G. Puyoo [Puyoo_2012] ont permis de déterminer le pourcentage théorique de carbone libre contenu dans les matériaux Si-O-C à partir de la composition chimique déterminée par EDS en émettant les hypothèses suivantes [Puyoo_2012] :

1. Seules les liaisons Si-C et Si-O existent dans les black glass, puisque la liaison C-O, instable, est exclue ;

2. Le silicium se trouve dans un environnement tétraédrique SiC_xO_{4-x} (avec $0 \leqslant x \leqslant 4$) et l'oxygène à une coordinence égale à 2 [Laffon_1989] ;

3. La phase C_{libre}, principalement hybridé sp^2, n'est pas chimiquement liée à la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ [Kroll_2003, Kroll_2005, Kroll_2010], car les bords de plan de graphène sont saturés en hydrogène [Le Coustumer_1993].

En appliquant ces 3 hypothèses, il devient possible de calculer la quantité de carbone libre comme étant [Puyoo_2010, Puyoo_2012] :

$$\%_{at}C_{libre} = \%_{at}C_{Total} - (\%_{at}Si + \frac{\%_{at}O}{2}) \tag{IV.3.2}$$

Le Tableau IV.3.6 montre les résultats obtenus en appliquant l'équation IV.3.2 aux compositions chimiques moyennes déterminées par EDS. La comparaison des Tableaux IV.3.4.1 et IV.3.6 montre que quelle que soit la méthode de calcul de la quantité de carbone libre, les valeurs sont proches et comprises dans la dispersion des mesures. Ainsi, il apparaît que la quantité de C_{libre} contenue dans les revêtements varie entre 17% et 36% en fonction du précurseur et/ou de la température.

TABLEAU IV.3.6 – Quantité de carbone libre calculée à partir de l'équation IV.3.2

Température (°C)	MeOTMS	EtOTMS	ButOTMS	$Et(OTMS)_2$	$Pr(OTMS)_3$
750	-	-	23,3 ± 5	20,4 ± 4,7	21.9 ± 2,4
850	28,2 ± 0,6	31,8 ± 2,2	17,4 ± 2,0	25,4 ± 5,5	35,6 ± 2,1
950	31,3 ± 0,4,4	28,9 ± 1,2	31,5 ± 3,1	30,8 ± 2,4	36,3 ± 1,1
1100	23,8 ± 1,2	22,4 ± 1,1	25,5 ± 3,6	30,9 ± 4,2	29,3 ± 1,6
1300	18,2 ± 2,2	20,0 ± 1,3	27,9 ± 5,6	24,5 ± 7,3	22,8 ± 3,3

La Figure IV.3.4 met en avant l'influence de la température et du précurseur sur la quantité C_{libre} déterminée.

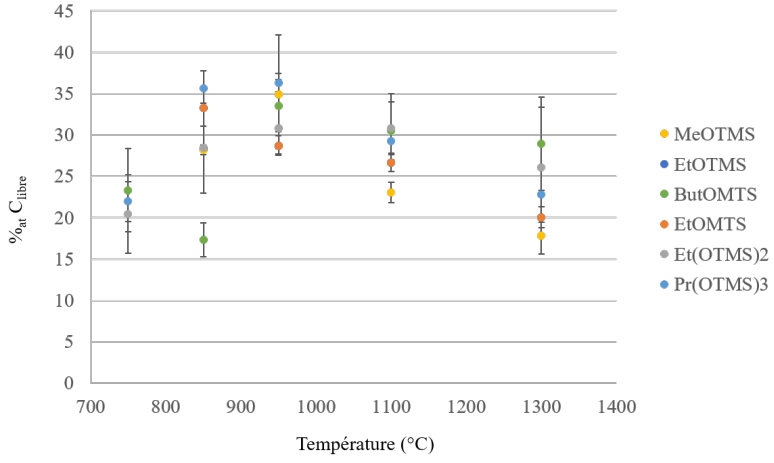


FIGURE IV.3.4 – Évolution de la quantité de C_{libre} calculée en fonction de la température et du précurseur utilisé

Le profil d'évolution de la quantité de C_{libre} en fonction de la température d'élaboration suit une forme parabolique dont le maximun est centré entre 950°C et 1100°C. Cette figure permet également de constater que le précurseur n'a que peu d'influence sur le pourcentage de carbone libre (exepté pour le butOTMS à 850°C pour lequel la valeur obtenue est basse). Macroscopiquement, les pointés EDS avaient

montré une augmentation globale de la quantité de carbone et la diminution de la quantité d'oxygène avec la température. L'augmentation globale de la quantité de carbone associée à la diminution du pourcentage de C_{libre}, la diminution de la quantité globale d'oxygène et l'augmentation de la valeur de x dans la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$, confirment qu'à hautes températures, le carbone est davantage incorporé au réseau tridimensionnel Si-O-C.

Exploitation des résultats RMN du ^{13}C

D'après la littérature [Widgeon_2010, Puyoo_2012], deux pics sont attendus pour les spectres de RMN du ^{13}C des verres Si-O-C :

1. un pic pouvant se situer entre 19 et 30 ppm qui correspond à des atomes de carbone hybridés sp^3 inclus dans la phase Si-O-C, et donc attribués à l'environnement tétraédrique CSi_4 [Hartman_1987, Suyal_1999] ;

2. un pic pouvant se situer entre 119 et 130 ppm [Widgeon_2010, Puyoo_2012, Baccile_2009] qui correspond à des sites de carbone sp^2 et donc attribués au C_{libre}.

Les spectres MAS (Magic Angle Spinning) du ^{13}C sont reportés sur la Figure IV.3.5. Deux pics centrés sur approximativement 123 ppm (C_{libre}) et sur environ 30 ppm (C- Si_4) sont observés. Les pics marqués par des astérisques correspondent aux bandes de rotations [Widgeon_2010].

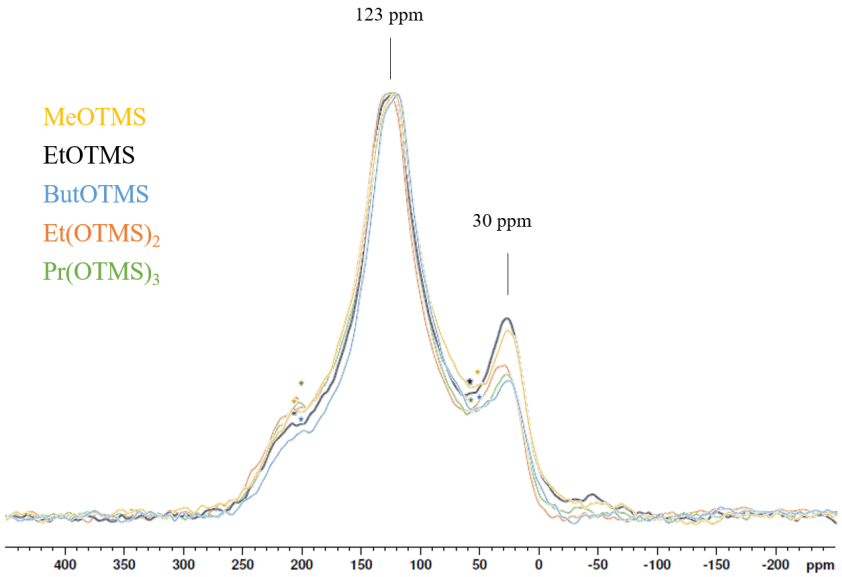


FIGURE IV.3.5 – Spectres MAS du ^{13}C réalisés sur les 5 précurseurs de l'étude à 1100°C

Le pic à environ 123 ppm est extrêmement intense traduisant l'importante quantité de C_{libre} détectée dans les échantillons. La déconvolution des spectres MAS du ^{13}C donne les proportions de C sp^2 et C sp^3 suivantes (Tableau IV.3.7).

TABLEAU IV.3.7 – Calcul de la quantité de carbone libre (%C_{at}) par RMN du ^{13}C

	MeOTMS	EtOTMS	ButOTMS	$Et(OTMS)_2$	$Pr(OTMS)_3$
C sp^3 Sites CSi_4	2,62	3,77	0,48	1,50	1,69
C sp^2 C_{libre}	97,38	96,29	99,52	98,50	98,31

Les résultats obtenus donnent des pourcentages de C_{libre} supérieurs à 90%. Ces résultats ne sont pas en adéquation avec le calcul des pourcentages réalisé précédemment.

Plusieurs hypothèses sont avancées afin d'expliquer ces observations. La première est liée à la méthode de préparation des échantillons. En effet, du carbone résiduel provenant du substrat pourrait subsister à l'issue du traitement thermique. Des pointés EDS de vérification n'ont cependant pas montré de variation notable de la composition en carbone, seule une légère diminution de la quantité de carbone est observée ($\%C_{at}$ entre $30\%_{at}$ et $35\%_{at}$) et s'explique par la durée du traitement thermique.

La seconde hypothèse avancée est liée aux paramètres d'acquisition des spectres. Après discussion avec les différents partenaires de l'étude, il est possible que le t_1 (temps de relaxation) utilisé n'ait pas été suffisamment élevé pour permettre la relaxation des deux environnements C-C_4 et C-Si_4. Des essais avec des t_1 plus longs seraient pertinents pour vérifier cette hypothèse.

La troisième hypothèse est la pollution du spectre par une espèce contenue dans l'échantillon lui-même, provenant du rotor ou d'une autre contribution (sonde, ...). Il est peu vraisemblable que le spectre soit pollué par un pic aussi intense au vue de l'abondance naturelle du C^{13}. Toutefois, des essais complémentaires sont en cours afin de vérifier ces hypothèses.

En l'état, ces résultats nécessitent plus d'investigations afin de pouvoir pleinement être exploités. Toutefois, ils permettent d'identifier l'existence des deux environnements possibles du carbone que sont : C-C_4 et C-Si_4.

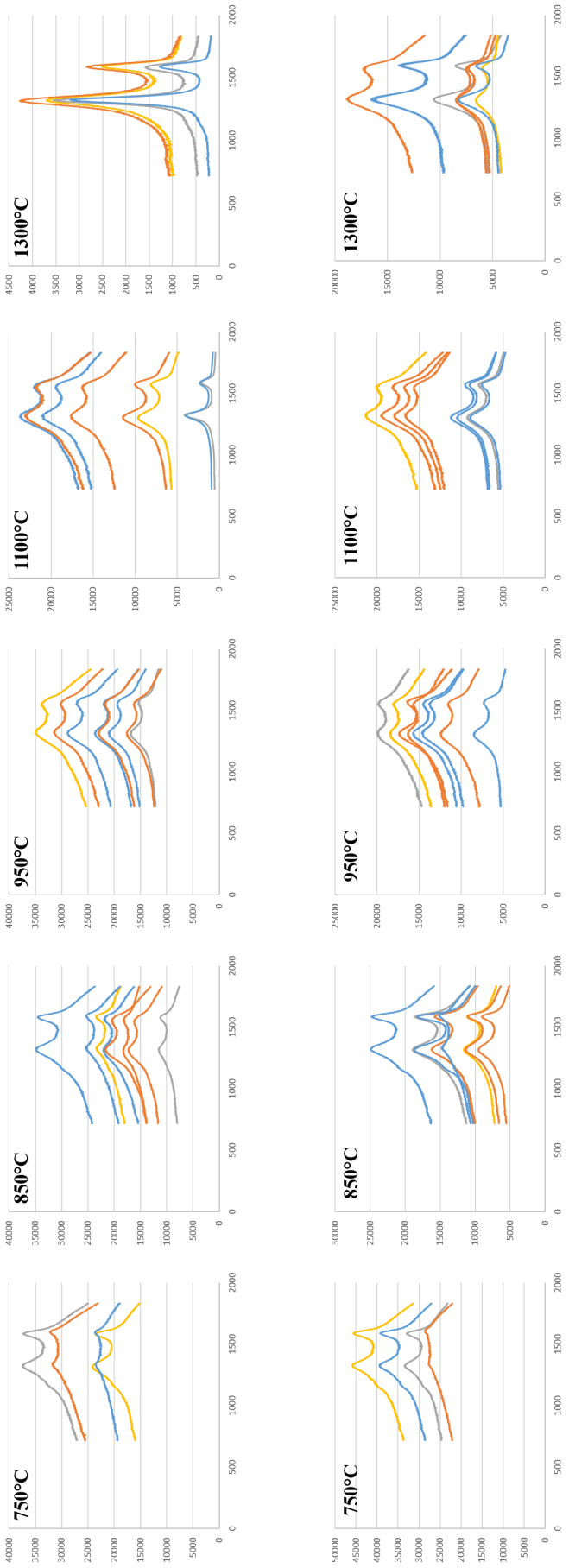
La suite de ces travaux de thèse s'intéresse à l'étude de la structure de cette phase C_{libre} par la RMS. Ces caractérisations doivent apporter une information qualitative sur l'influence de la température, de la durée et/ou du précurseur d'élaboration sur la structure du carbone présent dans ces verres.

IV.3.4.2 b) Étude de la structure de la phase carbone par RMS

En première approche, la RMS est utilisée afin de valider la présence de C_{libre} dans les dépôts. Le carbone libre ne donnant pas un signal suffisamment intense en DRX, la RMS est une bonne alternative à la détection et l'étude de la structure locale du carbone libre.

Pour rappel, la valeur de $FWHM_D$ (située à 1610 cm^{-1}) du spectre du carbone donne une première indication quant à la structure du carbone présent. En l'absence de la possibilité de pouvoir mesurer le rapport I_D/I_G, seul le paramètre $FWHM_D$ est utilisé comme indicateur de la structure de carbone, cette démarche avait d'ailleurs été employée par G. Puyoo pour l'étude du carbone libre contenu dans les différentes familles de fibres de SiC [Puyoo_2012]. Les analyses RMS sont réalisées sur la totalité des revêtements élaborés, dès lors que l'épaisseur de dépôt le permet (supérieure à 10 μm). Il est donc possible d'étudier l'influence de la température ou du précurseur d'élaboration sur la structure du C_{libre}.

Tous les spectres sont réalisés dans les mêmes conditions (temps d'acquisition, cycles, laser, filtres, gammes spectrales). Un minimun de quatre pointés par échantillon est réalisé. Toutes ces caractérisations doivent permettre de mettre en évidence l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la structure du carbone libre.



(a) $Et(OTMS)_2$ (b) $Pr(OTMS)_3$

FIGURE IV.3.6 – Spectres RMS obtenus pour l'$Et(OTMS)_2$ et le $Pr(OTMS)_3$ pour toutes les températures de l'étude

Quels que soient les échantillons observés, les spectres RMS montrent la présence de carbone libre au sein des matériaux élaborés confirmant le caractère biphasé de ces matériaux (Figure IV.3.6).

De par la forte fluorescence de ces matériaux provoquée par la présence de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ amorphe, la détermination simple de $FWHM_D$ à l'aide du programme développé pour l'étude des PyC n'a pas été possible. Cependant, des observations qualitatives permettent de dire que le carbone libre contenu dans les échantillons élaborés à 1300°C possède une structure moins fautée que les échantillons élaborés à plus basses températures. En effet, la comparaison des spectres RMS obtenus sur les échantillons élaborés à 750°C avec des spectres RMS des échantillons élaborés à 1300°C, montrent qu'à hautes températures les pics sont plus fins et plus intenses. Cette observation est vérifiée quel que soit le précurseur de l'étude. L'observation de tous les spectres RMS semble montrer le peu d'influence du précurseur sur la structure du carbone libre. De par l'importante fluorescence de ces matériaux, il est difficile de tirer plus d'informations quant à l'influence de la température et/ou du précurseur sur la structure de la phase carbone libre. Sans être optimaux, ces résultats donnent une première analyse relative de la structure de la phase carbone libre par comparaison des spectres RMS.

IV.3.5 Conclusion

Dans le chapitre précédent, il a été montré que les matériaux Si-O-C élaborés par caléfaction sont biphasés. Aussi, ce chapitre présente les résultats obtenus sur l'étude de la structure de chacune des deux phases identifiées : la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ et la phase la phase C_{libre}.

Les résultats montrent l'importance de la température sur la composition chimique et la structure de ces deux phases. L'augmentation de la température de dépôt influe sur la quantité de carbone libre détectée. C'est ainsi que le pourcentage atomique de carbone libre augmente entre 750°C et 950°C, puis diminue jusqu'à 1300°C. En parallèle, la quantité de carbone totale augmente et celle d'oxygène diminue avec l'augmentation de la température. En outre, l'analyse de la composition de phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ a montré une augmentation de la valeur de x avec l'augmentation de la température. Toutes ces tendances permettent de conclure que l'augmentation de la température est favorable à la diminution de la quantité de carbone libre aux profits de son incorporation au sein du réseau tridimensionnel Si-O-C. Autrement dit, à basse température (750°C) le matériaux Si-O-C est un mélange de silice (SiO_2) et de carbone libre, alors qu'à 1300°C le matériau tend vers une composition de la phase oxycarbure beaucoup plus riche en carbone : $SiC_{0,65}O_{0,90}$ + C_{libre}.

En plus de son influence sur la composition de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ et la quantité de C_{libre}, la température a une influence sur la structure de ces deux phases. Effectivement, à hautes températures, les analyses RMS ont montré que la phase carbonée est mieux organisée, la bande D proportionnelle à la quantité de défauts étant moins large. Des observations équivalentes ont été faites par Puyoo *et al.* au cours de l'étude de fibres de SiC de première génération [Puyoo_2012]. Concernant la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$, la hausse de la température est favorable à la diminution des environnements oxygénés (SiC_2O_2, $SiCO_3$ et SiO_4) aux profits de la quantité d'environnements SiC_4.

Il a également été montré, qu'à hautes températures, le précurseur utilisé n'avait que très peu d'influence sur la quantité de C_{libre}. Cette affirmation n'est pas vérifiée à basses températures, puisqu'entre 850°C et 950°C, la valeur de x peut varier du simple au double suivant le précurseur. La composition chimique globale et/ou de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ obtenue ou encore la structure de la phase carbone libre,

sont très peu dépendantes du précurseur utilisé contrairement à la structure de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$. Effectivement, la quantification des environnements chimiques du silicium montre que les structures peuvent varier en fonction du précurseur utilisé. Ainsi, le dépôt élaboré à partir de MeOTMS contient plus de groupements SiC_4 que le revêtement élaboré à partir de ButOTMS (+20%).

Les premiers résultats obtenus avec la RMN du solide indiquent qu'il serait pertinent de poursuivre et d'étendre ces caractérisations aux autres revêtements afin de quantifier la phase de carbone libre et vérifier les compositions chimiques déterminées par EDS, notamment pour les dépôt réalisés à basses températures pour lesquels une composition chimique : SiO_2 + C_{libre} est obtenue. L'observation d'un environnement prédominant de SiO_4 devrait alors être mis en évidence sur les spectres de RMN ^{29}Si.

Conclusion de la partie IV

Cette quatrième partie présente les résultats obtenus lors de l'élaboration et la caractérisation de revêtements Si-O-C. L'utilisation de ces revêtements constitue l'alternative retenue pour l'élaboration de SiC par caléfaction à l'aide de précurseurs non-chlorés. En effet, devant le coût élevé des précurseurs de SiC d'intérêt, une alternative proposée est le passage par un oxycarbure. D'après des études thermodynamiques, l'application d'un traitement thermique de carboréduction pourrait ensuite permettre sa conversion en SiC. Ainsi et dans une démarche proche de celle suivie pour les alcools, un panel de cinq molécules organosilylées possédant des compositions chimiques et des structures différentes a été utilisé.

La première phase de ces travaux sur les revêtements oxycarbures a consisté en la synthèse des précurseurs non commerciaux. L'utilisation d'une méthode de synthèse simple et efficace a permis la fabrication des quantités nécessaires de précurseur.

La second phase de cette partie s'est attachée à la réalisation et la caractérisation des dépôts par caléfaction. La caractérisation de la cinétique, de la morphologie et de la composition chimique globale des dépôts a été réalisée. L'utilisation du diagramme de phase ternaire Si-O-C a permis d'aboutir à la conclusion selon laquelle, la totalité des revêtements élaborés se trouvaient dans le domaine biphasé $SiC_xO_{2(1-x)}$ + C_{libre}. Fort de cette information, l'étude plus approfondie de la composition et de la structure de ces deux phases a donc été réalisée au cours de la troisième phase de cette partie. Il est important de souligner que c'est grâce à l'utilisation de modèle mathématique qu'il a été possible de bien appréhender l'influence des facteurs, mais surtout de leurs interactions sur les réponses cinétiques.

La totalité des résultats ainsi obtenus montre que :

1. Le paramètre influençant le plus la vitesse de dépôt correspond au nombre de groupements "OTMS" présents sur la molécule précurseur, ainsi que les interactions entre ce facteur, la température et la durée d'élaboration ;

2. Le paramètre impactant le plus la composition et la structure du matériau est la température. En effet, l'augmentation de la température de dépôt modifie la composition globale du matériau, de même que la composition chimique de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ et le pourcentage de carbone libre. Ainsi, à haute température, la quantité de carbone libre diminue aux profits de son incorporation au sein du réseau tridimensionnel Si-O-C. Cette incorporation va de pair avec la diminution de la quantité d'oxygène contenue dans la phase Si-O-C ainsi qu'une meilleure organisation du carbone libre ;

3. L'utilisation de différents précurseurs n'a pas révélé de modification notable de la composition globale du matériau. La structure de la phase carbone libre ne semble pas non plus impactée par le précurseur utilisé. Toutefois, la RMN du ^{29}Si a montré l'influence du précurseur sur la structure

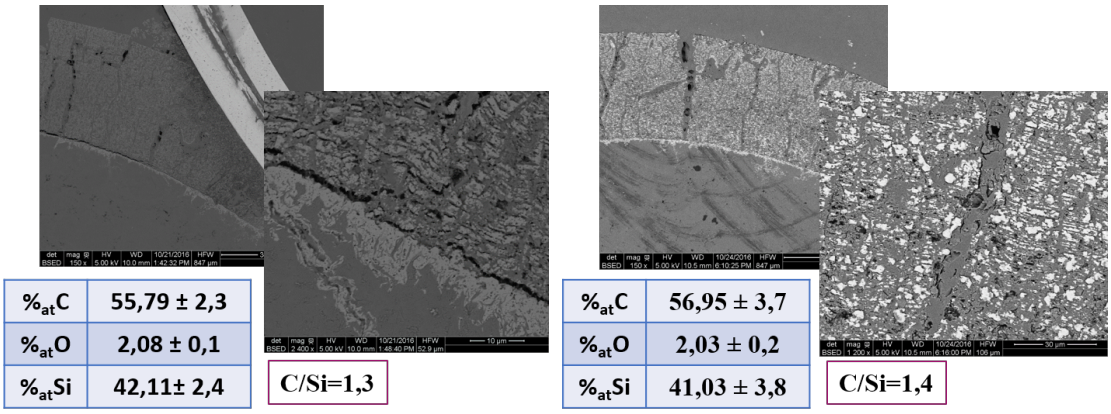
de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$. Ainsi, l'obtention d'environnements SiC_4 est favorisé avec l'utilisation de MeOTMS, ButOTMS et $Et(OTMS)_2$.

Comme évoqué précédemment, l'utilisation de précurseurs organosilylés conduisant au dépôt de Si-O-C a été motivée dans l'objectif final d'obtenir des revêtements SiC par traitements de carboréduction, et cela, en accord avec les travaux de Mazo *et al.*[Mazo_2017]. Dans le souci d'apporter des premiers éléments de réponse à cette approche, le paragraphe suivant présente les essais préliminaires de conversion réalisés sur un dépôt de Si-O-C.

En s'appuyant sur les travaux de Mazo *et al.*, trois traitements thermiques de carboréduction (Tableau IV.3.8) ont été appliqués afin de convertir un revêtement élaboré à partir de EtOTMS à 1100°C en SiC. Les premiers résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV.3.7.

TABLEAU IV.3.8 – Traitements thermiques de carboréduction utilisés pour la conversion du Si-O-C en SiC

Nom	Durée (h)	Température (°C)	Atmosphère
ThT_1600_1h	1	1600	Argon
ThT_1800_1h	1	1800	Argon
ThT_2200_1h	1	2200	Argon



(a) ThT_1600_1h

(b) ThT_1800_1h

(c) ThT_2200_1h

FIGURE IV.3.7 – Clichés MEB-BSED montrant les analyses chimiques et morphologiques des dépôts après traitement de carboréduction

Les ThT_1600_1h et ThT_1800_1h conduisent à l'obtention de revêtements poreux dont la composi-

tion chimique met en évidence une faible quantité d'oxygène (≈2%). Le calcul du rapport C/Si laisse présager la formation d'un dépôt de SiC + C. Le ThT_2200_1h montre quant à lui, la formatin d'îlots dont la composition chimique est très proche de celle de SiC avec un rapport C/Si proche de 1. La grande perte de matière observée à la suite de ces traitements, peut être attribuée à la volatilisation de CO_x et SiO_x gazeux. Cette importante volatilisation pourra être atténuée par le choix d'une atmosphère plus adaptée.

Les diffractogrammes de rayons X ont révélé la présence de SiC_β et de graphite [2]. L'augmentation de la température de traitement thermique met également en évidence une extension des domaines cohérents du SiC_β, caractérisée par la hausse de la longueur de cohérence (L_c) visible sur le Tableau IV.3.9.

TABLEAU IV.3.9 – Valeurs de L_c obtenues par DRX après des traitements thermiques de carboréduction

Température du ThT (°C)	1600	1800	2200
L_c (nm)	47	55	84

Sans pour autant être la méthode optimale conduisant à l'élaboration de revêtements continus de SiC, l'utilisation de traitements thermiques de carboréduction sur les matériaux Si-O-C peut conduire à la formation de SiC avec un rapport C/Si proche de 1. Il est indispensable de poursuivre ces travaux afin d'optimiser le choix du matériau ainsi que les paramètres traitement thermique de carboréduction, et cela dans le but d'obtenir du SiC dense. Dans cet objectif, l'utilisation de matériau Si-O-C possédant un nombre d'environnements SiC_4 élevé, couplé à un traitement thermique à plus basse température, plus long et/ou sous une atmosphère différente pourrait limiter la porosité des revêtements post-traitement thermique.

2. Ce graphite provient majoritairement du substrat, il est indispensable de prévoir des caractérisations supplémentaires afin d'identifier sa présence dans le dépôt (RMN et /ou RMS)

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

Afin de maîtriser de nouveaux moyens d'élaboration de CMC, Safran Ceramics et le CEA se sont tous deux intéressés à la poursuite de l'étude du procédé de caléfaction. Ce sujet avait pour principal objectif l'utilisation de précurseurs originaux non chlorés pour la fabrication de revêtements PyC et SiC. Toutefois, devant les coûts élevés des précurseurs SiC, l'utilisation de précurseurs organosilylés a été proposée. Ces précurseurs sont à l'origine de dépôts de type Si-O-C qui, d'après la littérature et après traitement thermique de carboréduction, sont susceptibles d'aboutir à du SiC.

La première grande phase expérimentale de ces travaux de thèse s'est orientée vers l'élaboration de PyC à partir de cyclohexane mais également de huit précurseurs alcools. Tous ces précurseurs ont ainsi été employés dans un souci de compréhension des phénomènes observés et surtout, afin d'évaluer l'impact des paramètres moléculaires initiaux (fonction alcool, nombre d'atomes de carbone et cyclisation) sur la cinétique et la microstructure des dépôts élaborés.

Afin d'aller plus loin dans l'exploitation des résultats, et devant l'absence de lois physiques simples régissant les phénomènes observés, une approche globale basée sur la méthodologie des plans d'expériences a été mise en place afin d'obtenir des expressions mathématiques reliant les différentes réponses observées aux facteurs d'entrée considérés. Ces modèles, définis pour les réponses cinétiques de dépôt et énergétiques, ont également permis d'aboutir aux cartographies d'existence des différentes microstructures de PyC. Plus globalement, ces travaux ont abouti à l'obtention d'un panel varié de microstructures en fonction du précurseur (nombre d'atomes de carbone de la chaîne et/ou cyclisation) mais surtout de la température utilisée montrant i) l'impossibilité d'obtenir du PyC LRe avec les précurseurs alcools, dans le domaine de températures et de durées considéré dans cette étude, ii) l'obtention de PyC LR à partir d'éthanol et de propanol dans un domaine de températures très restreint et iii) l'existence d'un domaine de PyC LRe continu uniquement pour le cyclohexane et à hautes températures.

Un autre volet important de ces travaux a été la proposition d'un modèle réactionnel permettant d'expliquer l'obtention de toutes les microstructures de PyC en fonction de la caractérisation de la maturation des précurseurs et de la température. Le modèle proposé est le suivant :

- Le PyC A et le PyC LS se forment à basse température et lorsque la maturation du précurseur est faible. Dans ces conditions, seules des traces de C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) et de HAP légers sont détectés ;

- Le PyC LR se dépose dans un domaine de températures bien précis et légèrement supérieur au précédent pour une gamme de précurseurs particulière. L'état de maturation du précurseur est identique aux précédents domaines (PyC A et PyC LS), i.e. présence de traces de C_nH_x (avec $6 \leqslant$

$n \leqslant 10$) et de HAP légers. La transition entre les PyC A et LS et le PyC LR semble donc être activée thermiquement tant que le niveau de maturation du précurseur est faible ;

- Le PyC LL se forme lorsque la maturation du précurseur est plus avancée, i.e. lorsque des molécules de type C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$) et des HAP légers sont quantifiables. Cette structure se dépose tant que des HAP lourds ne sont pas quantifiables ;

- Le PyC LRe se dépose à hautes températures lorsque le précurseur mature fortement, i.e. en présence d'une quantité de HAP lourds quantifiables dans les résidus liquides.

Ce modèle qualitatif, basé sur l'analyse approfondie de toutes les réponses mesurables, met en avant l'importance de quantifier la phase liquide résiduelle en plus de la thermique, afin de garantir la formation d'une microstructure particulière. Cette maîtrise des procédés est primordiale pour éviter les transitions microstructurales comme il a pu être observé dans le cas de certains alcools (transition PyC LRe/LL) ou encore avec l'éthanol (transition PyC LR/LL). Industriellement, la quantification en continu des espèces lourdes, signes de la maturation du précurseur (C_nH_x (avec $6 \leqslant n \leqslant 10$), HAP légers et lourds), serait un indicateur du renouvellement partiel ou total du précurseur afin de maintenir le dépôt d'une microstructure particulière.

La seconde phase de cette étude s'est attardée sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements de Si-O-C dans l'objectif d'évaluer l'impact de la structure et la composition initiale du précurseur sur la cinétique, la composition chimique et la structure des dépôts obtenus. Une méthodologie similaire à celle adoptée pour les dépôts de PyC a alors été menée et un panel de cinq précurseurs a été utilisé, parmi lesquels, trois ont dû être synthétisés afin de répondre aux objectifs fixés.

Le recours à la résolution de plans d'expériences a permis ici encore, de retranscrire la cinétique de dépôt et les paramètres énergétiques en fonction des facteurs de l'étude. Ces modèles ont notamment mis en avant la complexité des relations existantes entre les facteurs d'entrée considérés sur la cinétique de dépôt et l'énergie d'activation.

Sur le plan de la structure des dépôts obtenus, cette étude a révélé que dans les domaines de précurseurs, de températures et de durées de dépôt considérés, tous les dépôts appartiennent au domaine biphasé $SiC_xO_{2(1-x)}$ + C_{libre} du diagramme de phase ternaire Si-O-C. Il est à noter que la nature du précurseur n'a que peu d'influence sur la composition chimique macroscopique des dépôts. L'étude approfondie des deux phases a permis de quantifier la proportion de carbone libre ainsi que de déterminer la composition de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ en fonction des facteurs considérés. Les résultats montrent une incorporation de plus en plus importante du carbone au sein du réseau Si-O-C, aux détriments de la quantité de carbone libre, avec l'augmentation de la température de dépôt. Ils révèlent également l'effet de la température et du précurseur sur la structure des phases $SiC_xO_{2(1-x)}$ et C_{libre}, offrant une modulation faible mais notable de la proportion en phases $SiC_xO_{2(1-x)}$ et C_{libre}, mais également de leur structure. Cette particularité devient très intéressante dès lors que l'on s'intéresse à la conversion par traitement de carboréduction des dépôts de Si-O-C pour l'obtention de SiC.

A ce titre, une étude préliminaire de faisabilité a été menée sur la potentialité de tels traitements. Ils ont mis en évidence l'obtention du SiC cristallisé avec l'application de températures de traitement suffisamment élevées. Toutefois, dans les conditions testées, ces traitements conduisent à l'augmentation de la porosité des matériaux, incompatible avec l'application CMC.

Enfin, d'une manière générale, que ce soit dans le cas du dépôt de PyC ou dans celui de Si-O-C, les résultats ont révélé la complexité des phénomènes mis en jeu et leur interprétation. La prise en compte des interactions entre facteurs devient très rapidement indispensable pour comprendre finement les phénomènes rencontrés et cela n'a été possible que via la modélisation : la méthodologie des plans d'expériences est une des voies qui a permis de simplifier l'exploitation des résultats.

Perspectives

Ces travaux de thèse ouvrent la porte à une multitude de perspectives expérimentales et de compréhension des phénomènes chimiques mis en jeu. Que ce soit le développement et l'amélioration du dispositif expérimental ou bien la poursuite des essais sur les précurseurs, de nombreux travaux peuvent encore être réalisés. Ce paragraphe envisage des pistes de travail qui ont été entamées durant cette thèse et qui demanderaient à être poursuivies.

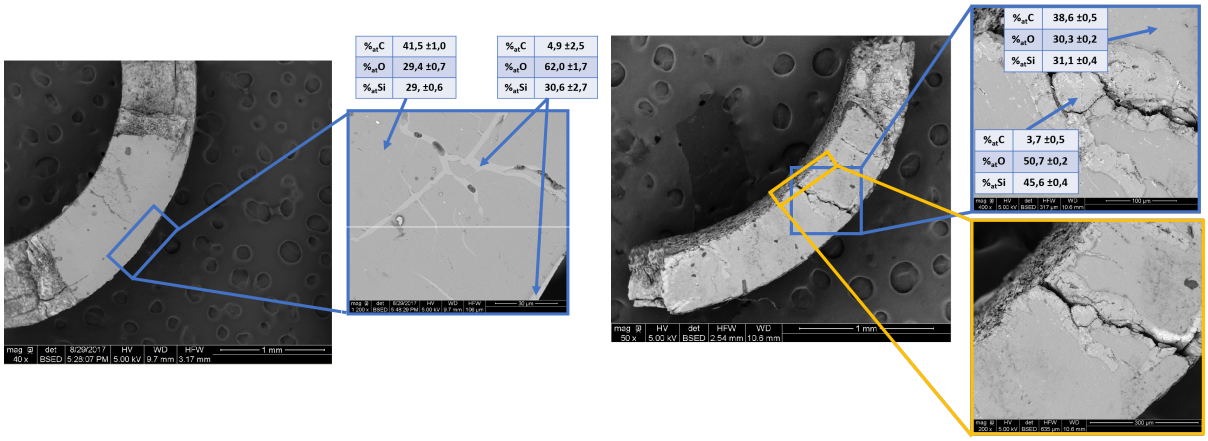
Un premier axe d'amélioration consisterait à accroître l'instrumentation du réacteur de caléfaction. Actuellement, ce manque d'instrumentation limite la proposition des mécanismes chimiques mis en jeu. En s'appuyant sur les réacteurs développés en CVI/CVD, il semble indispensable d'augmenter les moyens de caractérisation présents sur le réacteur pour augmenter la compréhension du procédé. L'utilisation de moyen de caractérisation en continu et/ou in-situ serait un véritable atout, permettant de suivre l'évolution du système au cours des essais. Dans un premier temps, l'implémentation d'un spectromètre FTIR en sortie de réacteur, permettrait un suivi qualitatif et quantitatif des espèces gazeuses produites au cours d'un dépôt. La mise en place d'un système de prélèvements automatiques des résidus liquides, couplé à une GC-MS garantirait un suivi de la modification du milieu réactionnel. A l'aide de ces deux améliorations, il serait possible d'accroître la compréhension des réactions se produisant lors du dépôt des différentes microstructures du PyC et de Si-O-C. Il serait ainsi plus simple de déterminer les conditions optimales de dépôt et/ou de renouvellement du précurseur.

Concernant le dépôt de PyC par caléfaction, les résultats ont montré l'importance de la thermique dans l'obtention d'une microstructure particulière et ce en condition de dépôt. L'extrapolation de ces résultats à la densification d'un milieu poreux n'est alors pas simple, car la présence d'un gradient thermique est inévitable, rendant alors le matériau final hétérogène en microstructures. La connaissance de ce gradient thermique associée aux cartographies d'existence de microstructures, permettrait de définir les conditions opératoires optimales à la réduction de l'hétérogénéité du matériau final. Une telle étude, intégrant l'influence du précurseur et de la thermique, serait alors indispensable. Néanmoins, cette problématique semble être évitée pour les matériaux Si-O-C, compte tenu de la faible variation de la composition chimique observée avec l'évolution des facteurs considérés.

L'élaboration de matériaux Si-O-C par caléfaction est une première étape dans le développement de nouveaux matériaux. Toutefois, afin de juger de leur potentiel en tant que matrice pour CMC, l'étude de leur comportement thermomécanique et thermochimique est indispensable.

Ainsi, des premiers essais d'oxydation d'un matériau Si-O-C élaboré à partir de EtOTMS à 1100°C ont été réalisés. Trois essais à 1400°C sous air pendant 5 h, 50 h et 300 h ont montré la bonne tenue de ces matériaux, puisque l'intégrité du matériau a été préservée après 300 h de traitement. Les clichés MEB-BSED couplés aux pointés EDS (Figure IV.3.8) montrent que les fissures, déjà présentes ou induites

par le traitement thermique, se comblent par de la silice. Par ailleurs, la phase Si-O-C ne subit pas de variation de composition chimique macroscopique, et la couche de silice formée en surface n'excède pas 15 μm, confirmant alors la bonne résistance de ces matériaux.



(a) 50 h (b) 300 h

FIGURE IV.3.8 – Clichés MEB-BSED montrant deux essais d'oxydation à 1400°C, sous air, de revêtements Si-O-C élaborés à partir d'EtOTMS à 1100°C

Ces essais nécessitent d'être complétés et leur exploitation approfondie afin d'identifier le matériau Si-O-C présentant le meilleur comportement thermochimique. Des traitements thermiques longs et sous atmosphère neutre seraient également à prévoir. Tous ces essais auraient pour objectif de déterminer les domaines de thermostabilité de ces matériaux.

Les essais de conversion par traitement de carboréduction, réalisés au cours de ces travaux, ont mis en évidence la complexité de cette approche et confirment que l'utilisation de précurseurs non chlorés et non oxygénés s'avère être le moyen le plus simple pour la réalisation de dépôts de SiC par caléfaction. Grâce au concours d'un partenariat, l'approvisionnement très tardif d'un précurseur de SiC non chloré et non oxygéné a autorisé la réalisation d'un premier essai de faisabilité avec le 1,3,5 Trisilacyclohexane (TSCH). Le TSCH a alors été mis en oeuvre sur une plage étendue de températures allant de 700°C à 1400°C. Les analyses MEB, EDS, DRX et RMS du dépôt mettent en évidence d'importantes cinétiques de dépôt (7 mm de dépôt en 40 min), ainsi que l'obtention d'un co-dépôt SiC + Si amorphe quelle que soit la température (Figure IV.3.9). L'application d'un traitement thermique à 1400°C sous vide primaire pendant 1 h permet la cristallisation des deux phases : SiC_β + Si (Figure IV.3.9). Il est évident que cette famille de molécules doit être étudiée plus en détail afin d'identifier les paramètres procédés garantissant la formation seule de SiC en tant que revêtement et matrice.

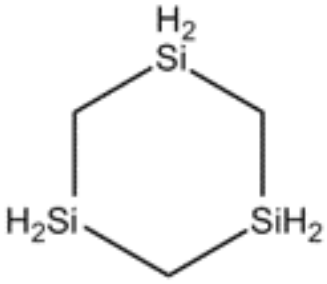


FIGURE IV.3.9 – Schéma moléculaire de 1,3,5 Trisilacyclohexane

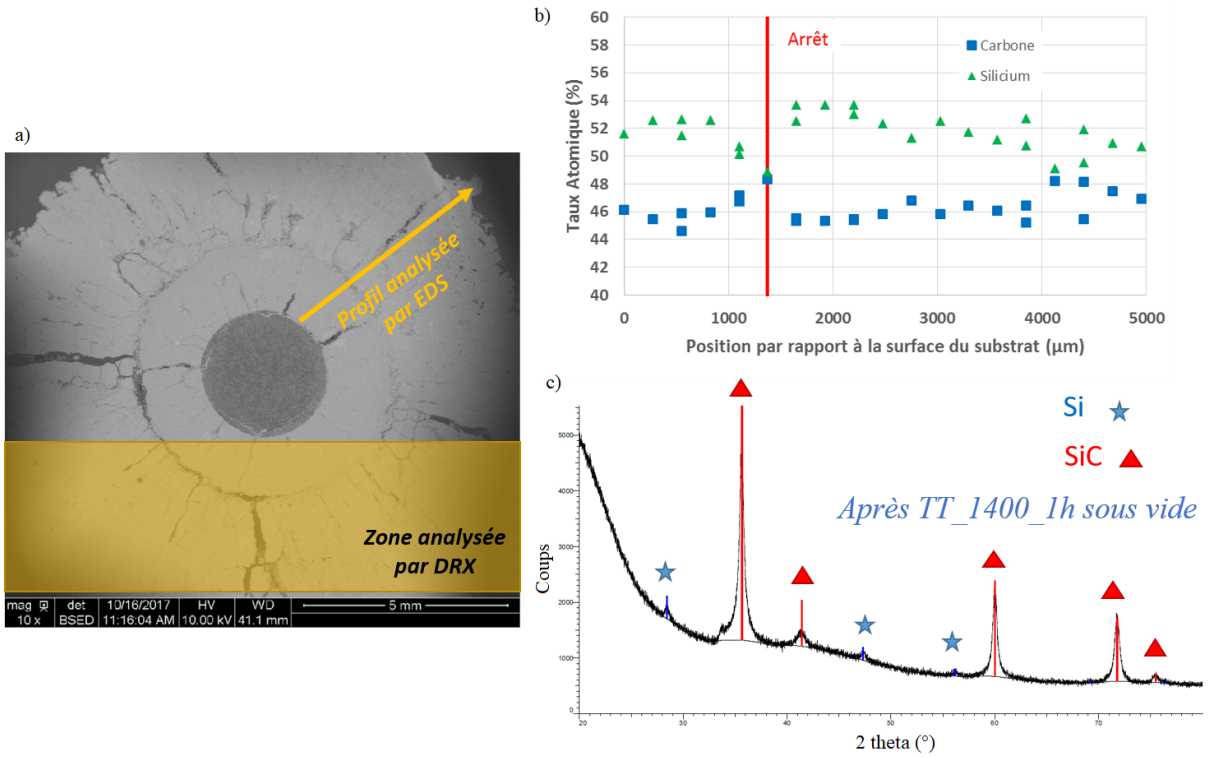


FIGURE IV.3.10 – Récapitulatif des résultats obtenus lors d'un essai réalisé à partir de 1,3,5 Trisilacyclohexane : a) Cliché MEB-BSED du revêtement, b) profil de pointé EDS et c) diffractogramme RX obtenu après traitement thermique

Dans cette thématique, le recours à des mélanges de précurseurs constituerait une bonne alternative à la présence de Si ou C libre dans le dépôt. Ainsi, l'ajout d'un précurseur de carbone dans le TSCH (par exemple le cyclohexane pour la similitude de la structure des molécules), dans les bonnes proportions, pourrait conduire à la formation d'un dépôt seul de SiC.

Cette thèse montre le potentiel du procédé de caléfaction. Toutefois, les perspectives sur le procédé d'élaboration sont nombreuses et ne demandent qu'à être poursuivies. Ainsi, que ce soit dans un souci d'accroître la compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu ou dans l'optique de développer de nouveaux matériaux, les possibilités de poursuite de ces travaux sont variées et ouvrent la voie à de nouveaux sujets de recherche.

Cinquième partie

Annexes

Annexe A

Liste des publications et communications issues de ce travail

Communications à un congrès international :

Poster : *"An original concetp for the rapid elaboration of C/C composites : the film boiling chemical infiltration"*,**Amandine Lorriaux**, Arnaud Delehouzé, Patrick David, Laurent Maillé, ECerS 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Budapest, 9-13 Juin 2017

Communications dans des colloques nationaux :

Poster : *"Élaboration rapide de composites C_f/C par caléfaction"*,**Amandine Lorriaux***, Laurence Maillé, Nathalie Bertrand, Arnaud Delehouzé, Patrick David, Pierre-Yvan Thery, Journées de la Société Francophone d'Études des Carbones, Carqueiranne, 17-20 mai 2016

Poster : *"Élaboration de revêtements et de matrice carbone par caléfaction"*,**Amandine Lorriaux**, Arnaud Delehouzé, Patrick David, Laurent Maillé, Journées de la Société Francophone d'Études des Carbones, "La Vieille Perrotine", Saint Pierre d'Oléron, 21-24 mai 2017

Concours :

Finaliste du concours Sampe France : *"Élaboration par caléfaction de revêtements carbone et carbure pour des composites à matrice céramique à vocation aérospatiale et nucléaire "*, École des Mînes de St-Étienne, 22 et 23 Mars 2018
Terminée $2^{nd} \rightarrow$ Qualification pour le Sampe Europe

Finaliste du concours Sampe Europe : Présentation : *"Carbon and carbide matrix fabrication by film-boiling chemical vapor infiltration"*, **Amandine Lorriaux**, Arnaud Delehouzé, Patrick David, Laurence Maillé, Stuttgart, 13-14 Novembre 2017

Poster : *"CMC carbon matrix fabrication by film-boiling chemical vapor deposition and infiltration"*, **Amandine Lorriaux**, Arnaud Delehouzé, Patrick David, Laurence Maillé, Stuttgart, 15-16 Novembre 2017

Articles en préparation :

Laminar PyC formation from Film Boiling chemical vapor deposition, **A. Lorriaux**, A. Delehouzé, P. David, A. Allemand, L. Maillé → Soumise

Silicon oxycarbide fabrication from Chemical Vapour Deposition and Film Boiling Chemical Vapour Deposition, **A. Lorriaux, F. Demeyer**, L. Maillé, S. Jacques, Y. Le Petitcorps → en rédaction

Film boiling chemical deposition of pyrocarbone for ethanol, **A. Lorriaux**, A. Delehouzé, P. David, L. Maillé → en rédaction

Chemical and structural caracterisation of SiOC glasses obtained by Film boiling chemical deposition from various precursor, **A. Lorriaux**, A. Delehouzé, P. David, D. Deffieux, L. Maillé → en rédaction

Brevets :

SNM012348 : Utilisation de molécules organiques oxygénées pour l'élaboration de céramiques carbures par le procédé de caléfaction, **A. Lorriaux**, L. Maillé, A. Delehouzé, P.David, D.Deffieux, Date d'antériorité 20/10/2017

SNM012161 : Modulation de la cristallographie d'un dépôt de carbone pyrolytique par caléfaction d'un alcool ou polyalcool, A. Delehouzé, **A. Lorriaux**, L. Maillé, P. David, Date d'antériorité 20/10/2017

SNM012432 : Matrice de Pyrocarbone faiblement dopée en ZrO_2 par procédé CVI en dopant la phase gazeuse par un alcool modifié, E. Bouillon, A. Delehouzé, **A. Lorriaux**, L. Maillé, Date d'antériorité 20/10/2017

Annexe B

Les défauts intra-plan dans les pyrocarbones

Depuis la découverte du graphène en 2004 par A. Geim et K. Novoselov [Giem_2007], le graphite et par son intermédiaire les plans graphéniques ont fait l'objet de nombreuses études structurales afin d'en identifier les défauts et leurs influences sur les propriétés physico-chimiques qui en découlent. Ces études, principalement réalisées par TEM [Hashimoto_2004, Meyer_2008, Warner_2009, Girit_2009] ou par microscopie à effet tunnel [Chang_1991, Ugeda_2010] sont complétées par l'apport des calculs quantiques comme la Density Functional Theory (DFT). Ainsi, l'objectif de cette annexe est de présenter succinctement certains défauts contenus dans les plans graphéniques recensés dans la littérature.

B.1) Les défauts ponctuels

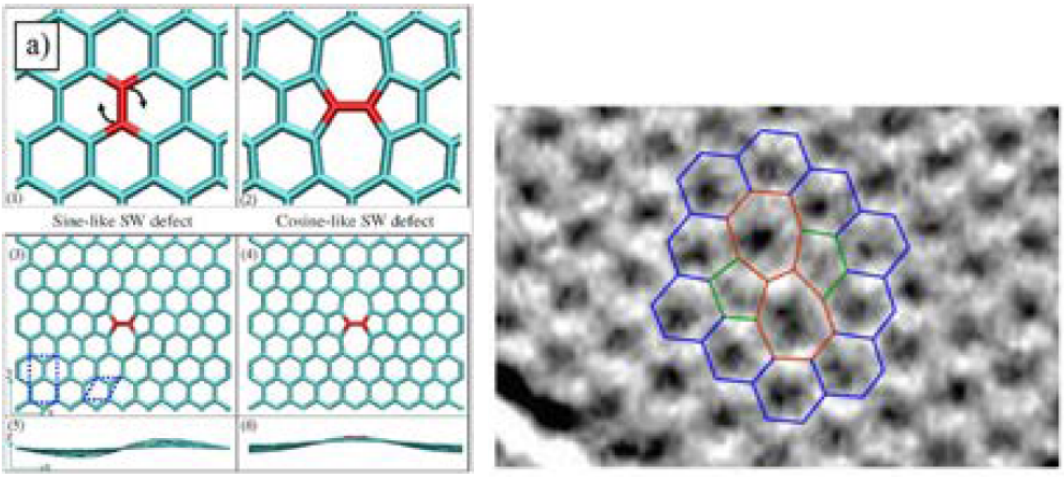
Les défauts ponctuels sont majoritairement de deux types :

1. les défauts de position
2. les défauts de composition

B.1.1) Les défauts de position

a) Les défauts de Stone - Walles

Les défauts de Stone - Walles (SW) correspondant à la transformation de quatre hexagone en deux pentagones et deux heptagones suite à la rotation à 90° d'une liaison C-C [Stone_1986]. Ce défaut n'implique pas l'arrivée ou le départ d'un atome, seulement une réorganisation structurale (Figure B.1).



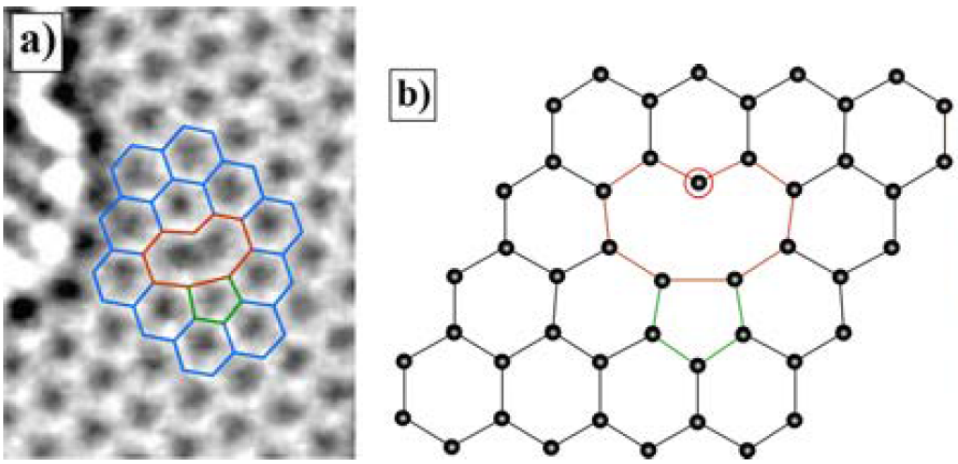
(a) (b)

FIGURE B.1 – a) Illustration d'une surface graphénique plane et de deux défauts de SW : (1) vue du dessus d'un plan graphénique parfait, (2) vue du dessus d'un défaut métastable plan de SW, (3) et (5) vue de dessus et de face d'un défaut de SW courbant le plan graphénique (sine-like), (4) et (6) vue de dessus et de face d'un défaut de SW courbant le plan graphénique (cosine-like) [Ma_2009] et b) Cliché HRTEM d'un défaut métastable de type SW et superposition de la configuration atomique correspondante [Meyer_2008]

b) Les défauts lacunaires

Les défauts lacunaires peuvent être : simples (SV : single vacancies), doubles (DV : Double Vacancies) ou multiples.

Les SV apparaissent suite au départ d'un atome de carbone et conduisent à la formation d'une distorsion de type Jahn-Teller (modification de la courbure locale d'un plan graphénique dans l'objectif de diminuer l'énergie du système) [Meter_2008, Jahn_1937, Gass_2008]. Ce réarrangement structural conduit à la disparition de deux liaisons et à la formation d'un pentagone et d'un ennéagone (Figure B.2).



(a) (b)

FIGURE B.2 – a) Cliché HRTEM d'un défaut métastable de type SV et superposition de la configuration atomique correspondante [Meyer_2008] et b) illustration de la structure atomique d'un défaut de type SVobtenue par DFT [Banhart_2011]

Les DV sont consécutives au départ de deux atomes de carbone ou bien à la coalescence de deux

SV par activation thermique. Après réarrangement, ces défauts sont constitués de deux pentagones et d'un octogone (configuration 5-8-5) (Figure B.3 a)). Ces défauts ne perturbent que très peu le réseau [Banhart_2011]. Toutefois, cette configuration n'est pas la plus stable et elle peut, après rotation de 90° d'une liaison C-C évoluer vers un nouvel arrangement faisant intervenir trois pentagones et trois heptagones (configuration 555-777) [Lee_2005] (Figure B.3 b)). Il faut noter que ces défauts peuvent encore évoluer et tendre vers une configuration 5555-6-7777, soit quatre pentagones, 1 hexagone et 4 heptagones (Figure B.3 c)).

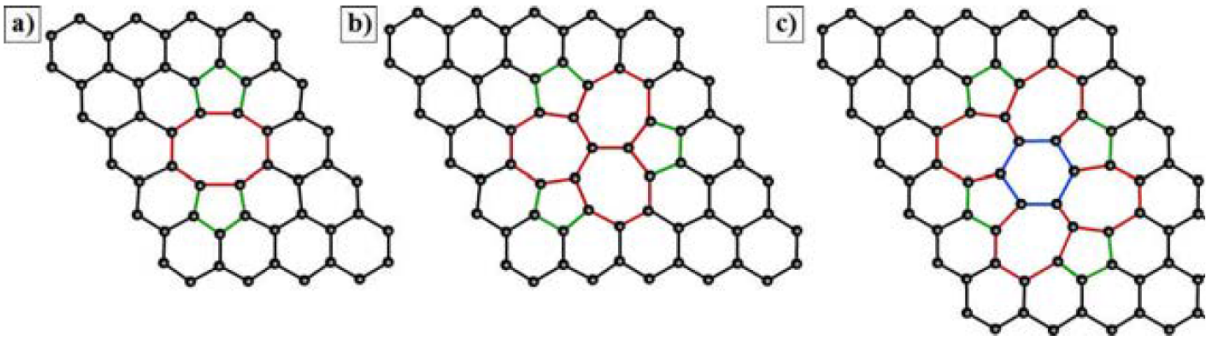


FIGURE B.3 – Illustration des différentes possibilités de reconstruction d'un défaut de type DV obtenues par calculs DFT. a) Reconstruction (5-8-5) ; b) Reconstruction (555-777) ; c) Reconstruction (5555-6-7777) [Banhart_2011]

Les lacunes multiples, notamment observé par Ç. Ö. Girit *et al.* [Girit_2009], se réarrange principalement de deux façon :

1. soit en structure dite haeckelité constituée uniquement de cycles à 5 et à 7 atomes (Figure B.4) [Terrones_2000]

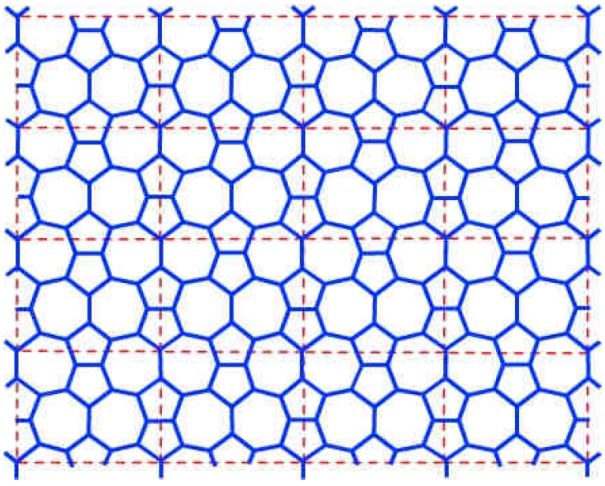


FIGURE B.4 – Illustration d'une structure de type haeckelite : répétition d'un motif constitué de pentagones et d'heptagones [Terrones_2000]

2. soit en formant des lignes de dislocation [Terrones_2000, Jeong_2008]

Cependant, ces arrangements spatiaux de lacunes sont peu vraisemblables et laissent plutôt penser que ces structures lacunaires vont localement se réarranger par la formation de complexes à n atones de carbone (n= 4, 5, 6, 7, 8, 9) [Banhart_2011].

B.1.2) Les défauts de composition

Ces défauts peuvent être de deux sortes : i) des défauts d'insertion d'atomes de carbone [Lusk_2008] ou bien ii) des défauts d'insertion d'hétéroatomes [Banhart_2011].

Ces atomes peuvent se positionner à différents endroits de la surface du plan de graphène : à l'aplomb de centre d'un angle benzénique, d'un atome de carbone ou bien d'une liaison C-C. Ces insertions viennent perturber localement l'hybridation des atomes de carbone du réseau et peuvent générer des liaisons covalentes (Figure B.5).

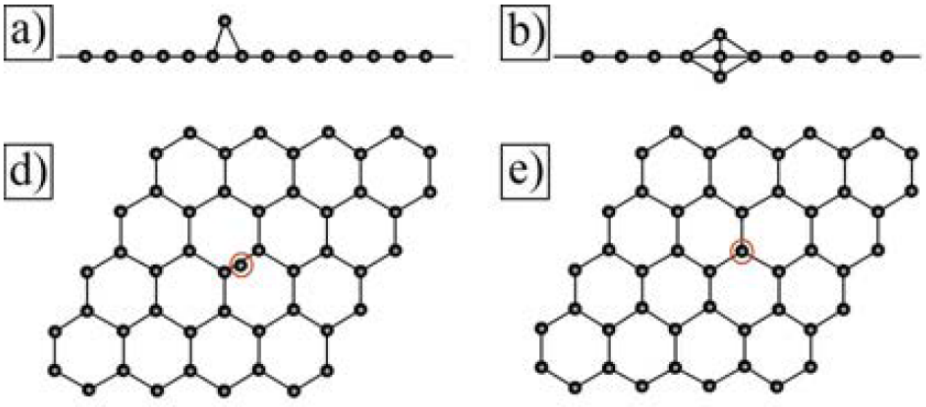


FIGURE B.5 – Illustration de l'insertion d'atomes de carbone : a) et d) Cas d'un atome en insertion à l'aplomb d'une liaison C-C ; b) et e) Cas d'un atome en insertion en vis-à-vis d'un atome de carbone du plan graphénique [Banhart_2011]

B.2) Les défauts linéaires

La notion de dislocation dans les graphites est délicate, car il ne peut pas exister de vecteur de Burger perpendiculaire à la ligne de dislocation sans champs de contrainte tridimentionnel. Ainsi, dans ces matériaux, une dislocation est décrite par une bande semi-infinie de largeur égale à la norme d'un speudo-vecteur de Burger [Banhart_2011].

Ces défauts sont le plus souvent associés à des joints de grains ou alors à des lignes de reconstruction des défauts ponctuels. Ces défauts ont notamment pu être observés par Hashimoto *et al.* [Hashimoto_2004], Coraux *et al.* [Coraux_2008] et Lahiri *et al.* [Lahiri_2010].

Cette annexe donne un aperçu des défauts qu'il est possible de rencontrer dans les plans de graphènes et donc par extension dans les PyC.

Annexe C

Complément sur l'analyse des résidus liquides lors des expériences de caléfaction à partir d'éthanol

Cette annexe rassemble la totalité des chromatogrammes réalisés sur les résidus liquides provenant des expériences de caléfaction à partir d'éthanol durant la thèse.

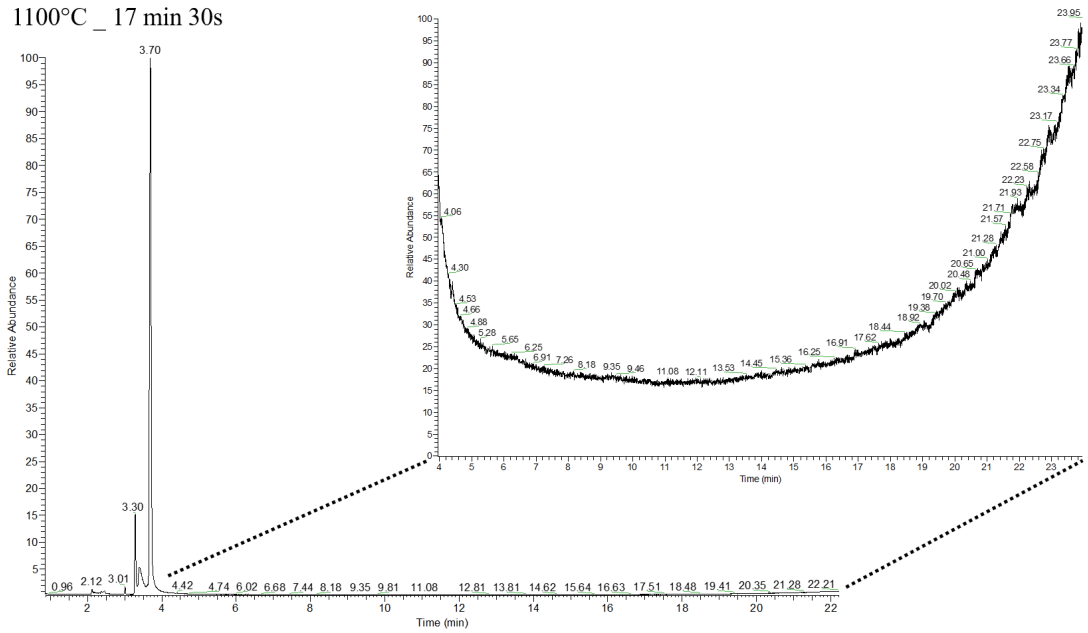


FIGURE C.1 – Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1100°C pendant 17 min 30s

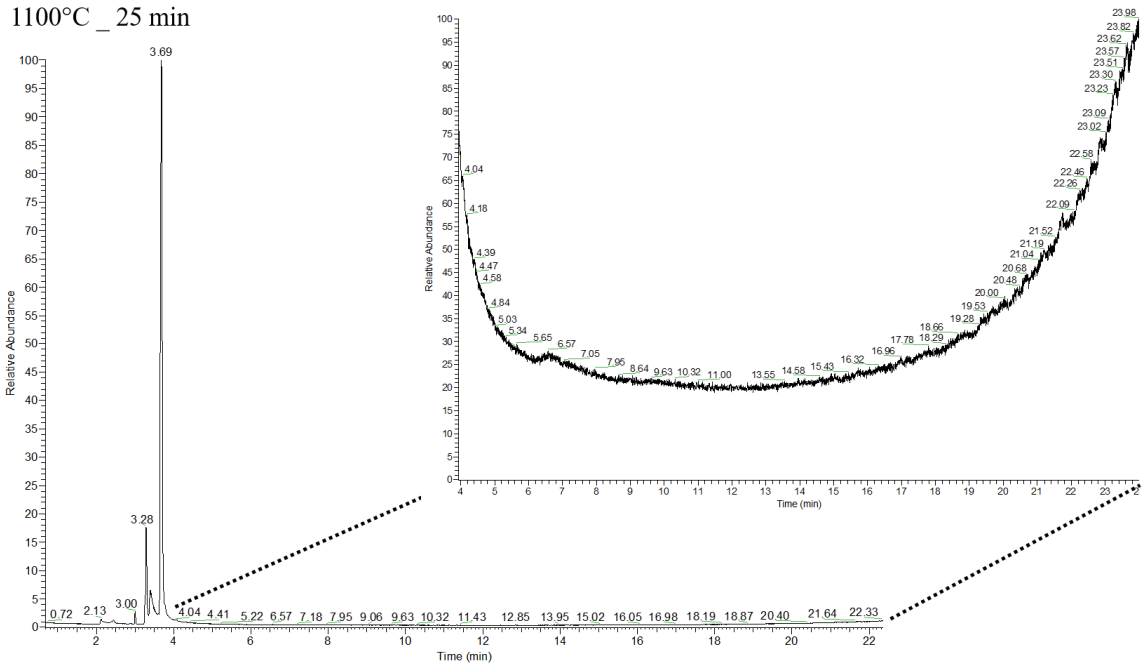


FIGURE C.2 – Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1100°C pendant 25 min

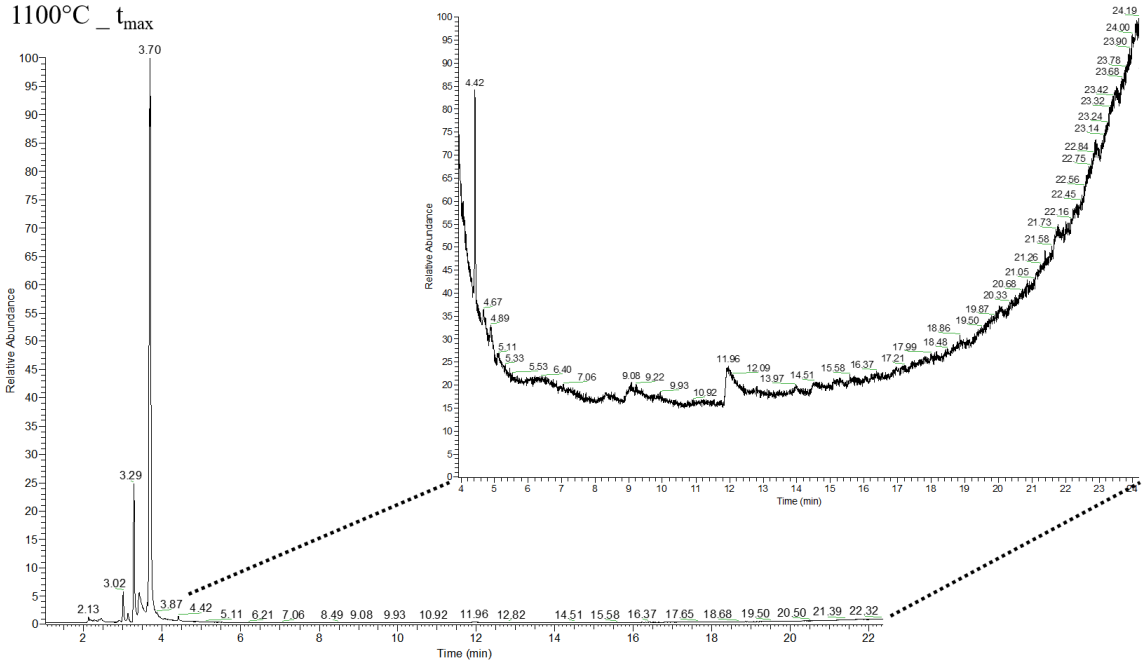


FIGURE C.3 – Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1100°C à $t=t_{max}$

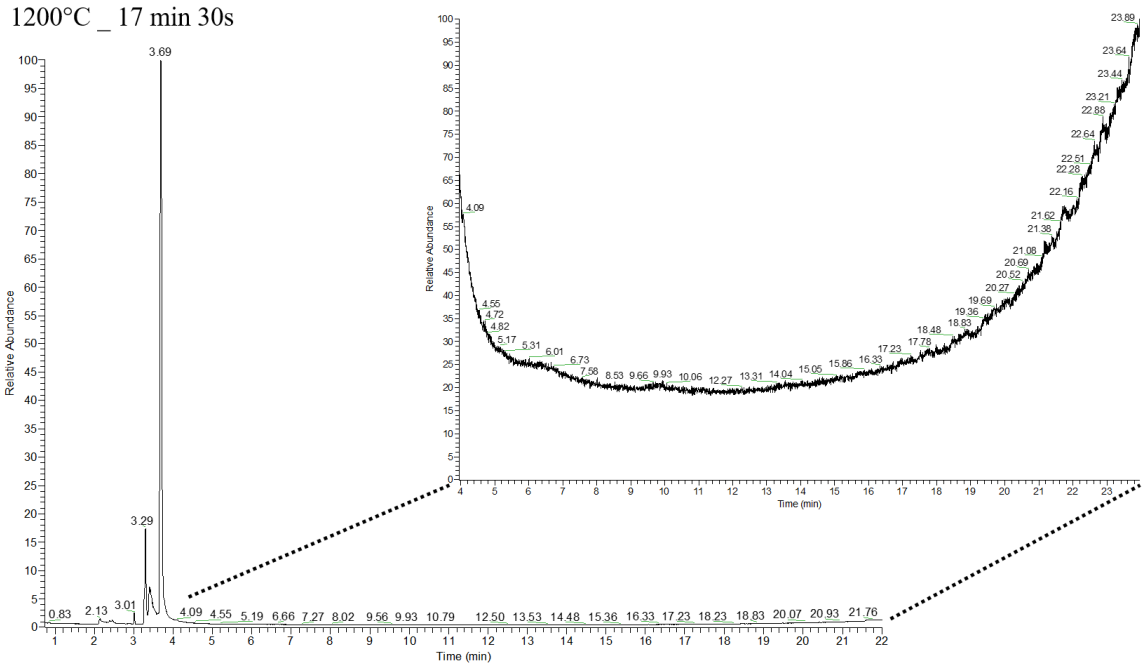


FIGURE C.4 – Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1200°C pendant 17 min 30s

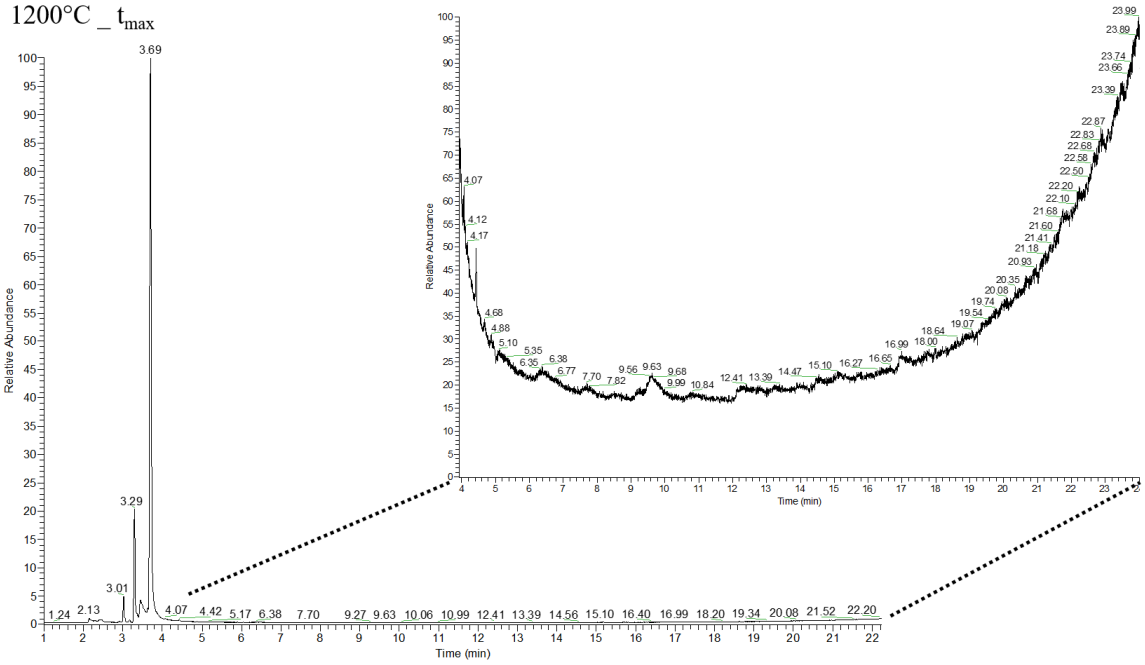


FIGURE C.5 – Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1200°C à $t=t_{max}$

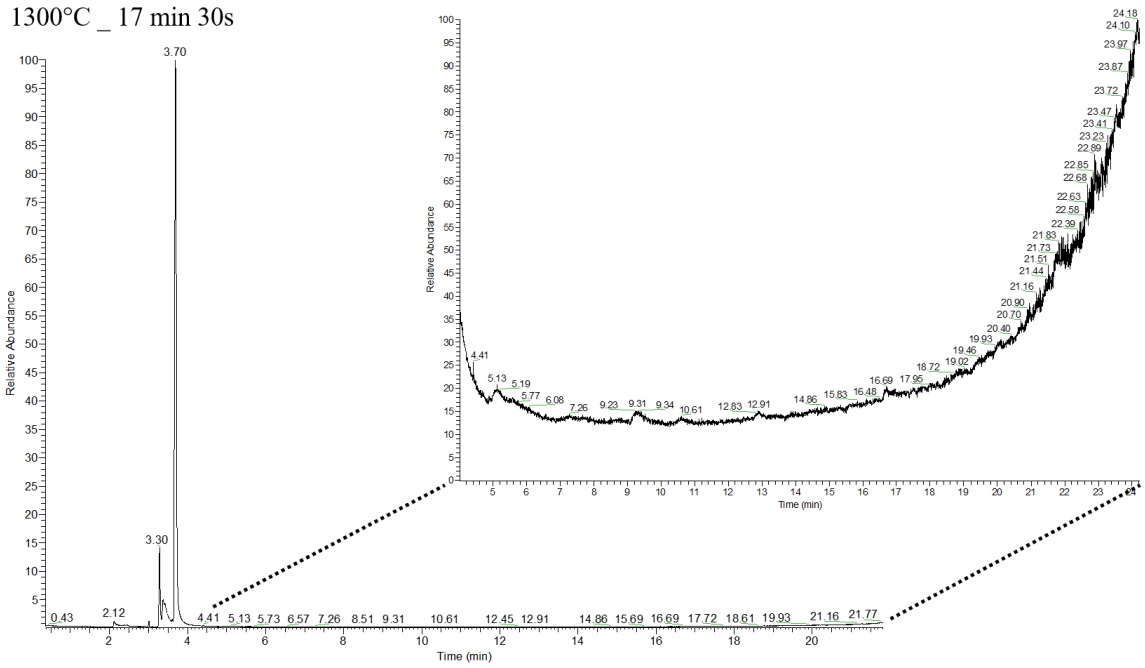


FIGURE C.6 – Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1300°C pendant 17 min 30s

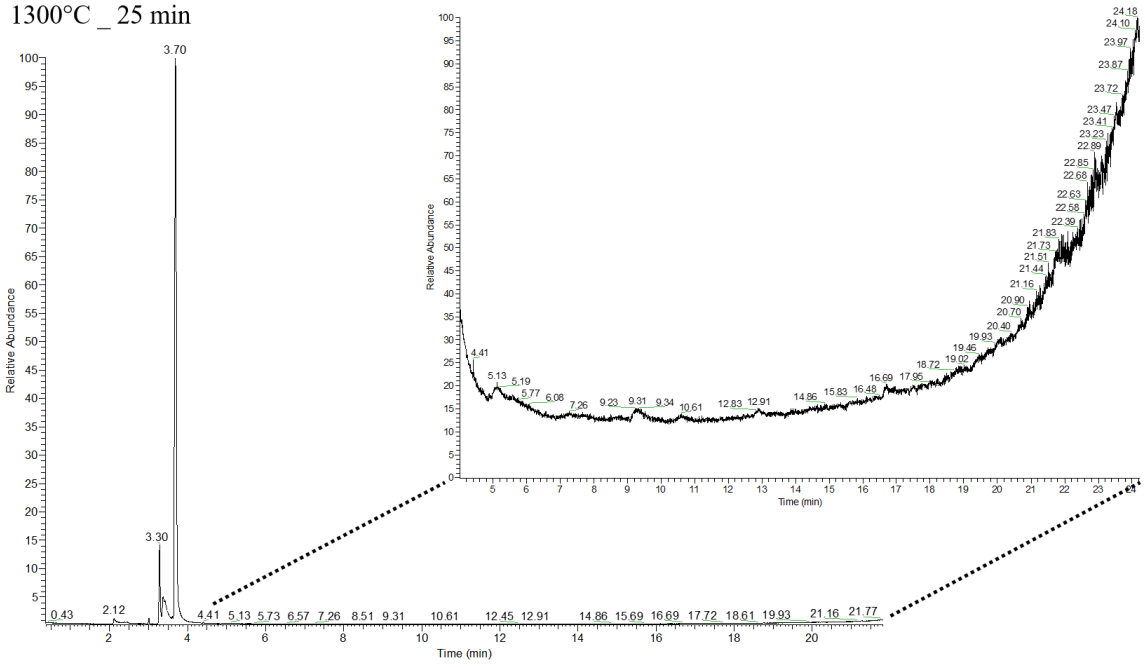


FIGURE C.7 – Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1300°C pendant 25 min

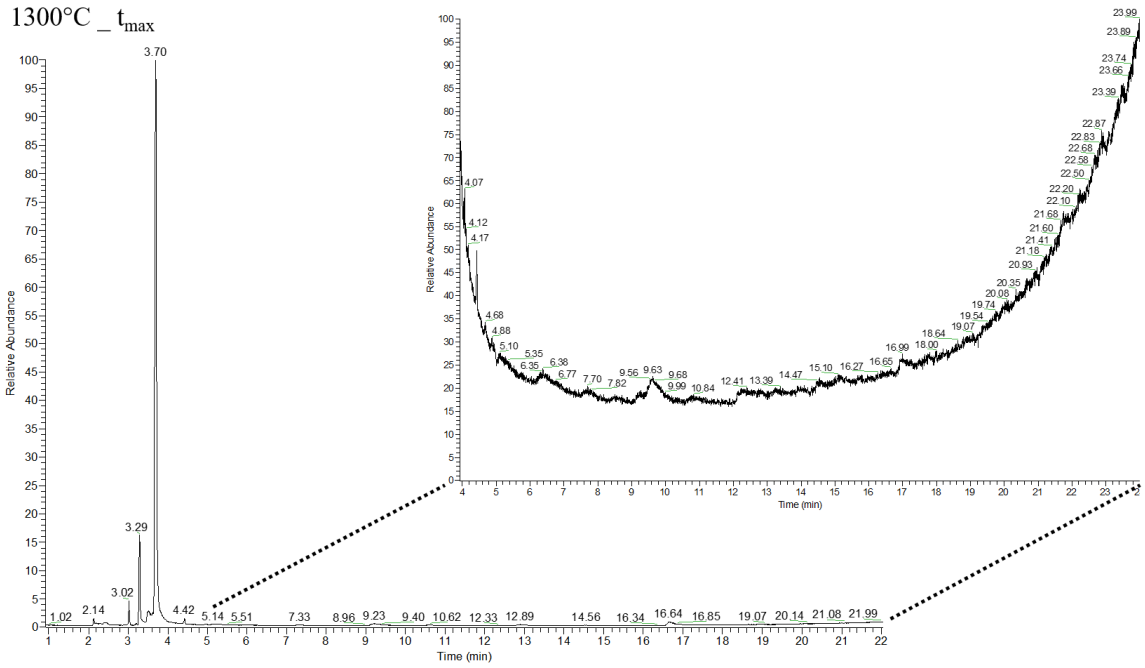


FIGURE C.8 – Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1300°C à t=t_{max}

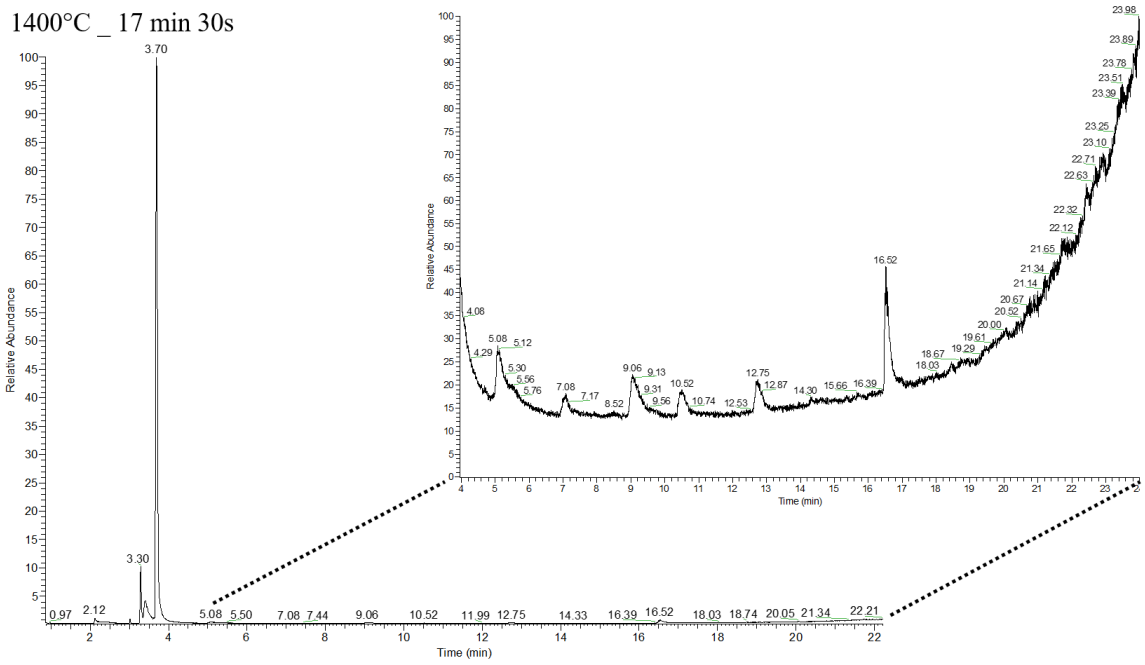


FIGURE C.9 – Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1400°C pendant 17 min 30s

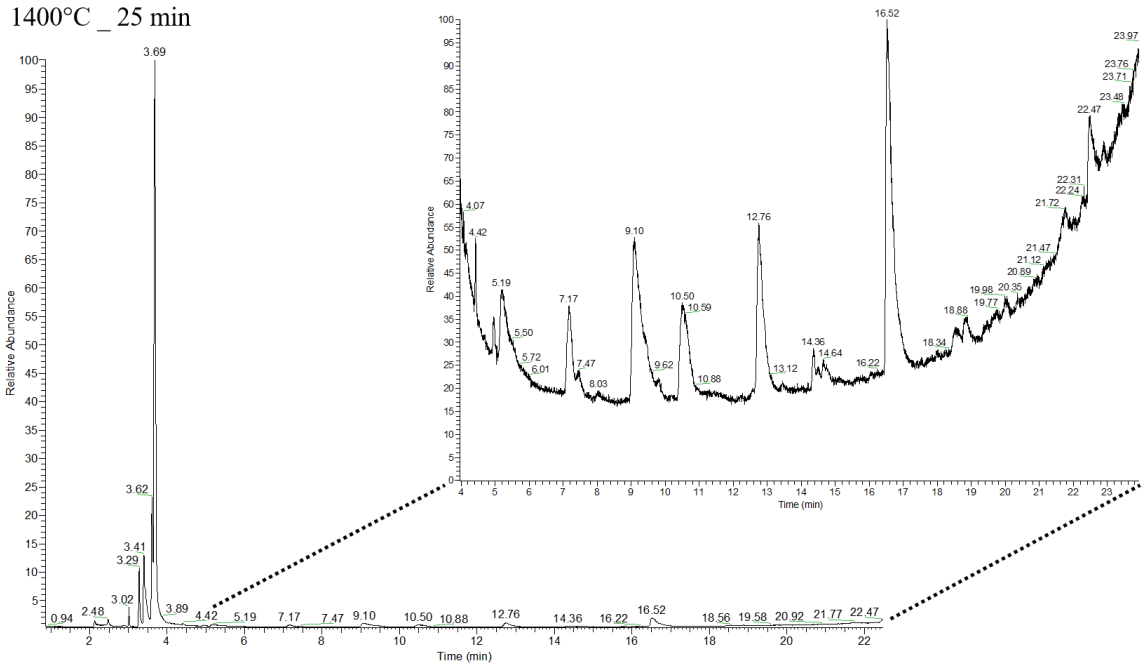


FIGURE C.10 – Chromatogrammes des résidus liquides obtenus pour l'essai à 1400°C pendant 25 min (= t_{max})

La totalité des chromatogrammes observés montre bien la faible maturation du précurseur éthanol jusqu'à 1300°C et cela quelle que soit la durée des expériences. Puis, à 1400°C, l'apparition de nouvelles espèces plus lourdes pour les temps de rétention supérieurs et dès les durées courtes de dépôt.

Annexe D

Complément sur l'analyse microstructurale des revêtements de PyC élaborés à partir des alcools

Cette annexe présente les cartographies d'anisotropie obtenues pour les durées de dépôt de 25 min à toutes les températures et pour tous les alcools.

Ainsi, excepté pour les quatre échantillons identifiés par ailleurs dans le manuscrit (Butanol_1400, pentanol_1400, hexanol_1300 et hexanol_1400), les revêtements ne sont constitués que d'une seule microstructure de PyC.

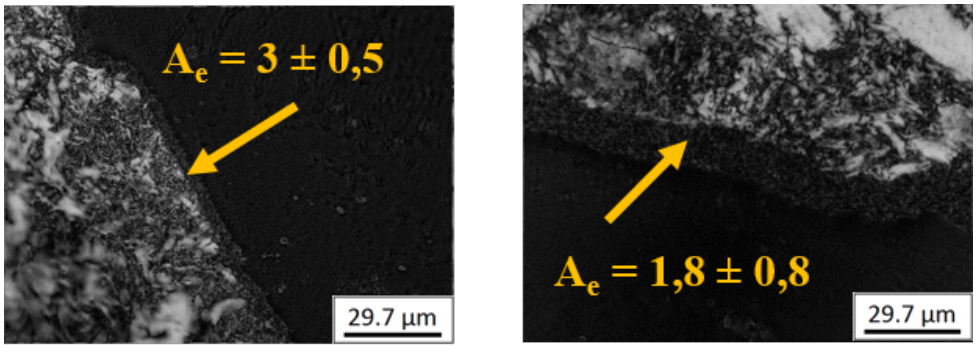


FIGURE D.1 – Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de méthanol à : a) 1300°C et b) 1400°C

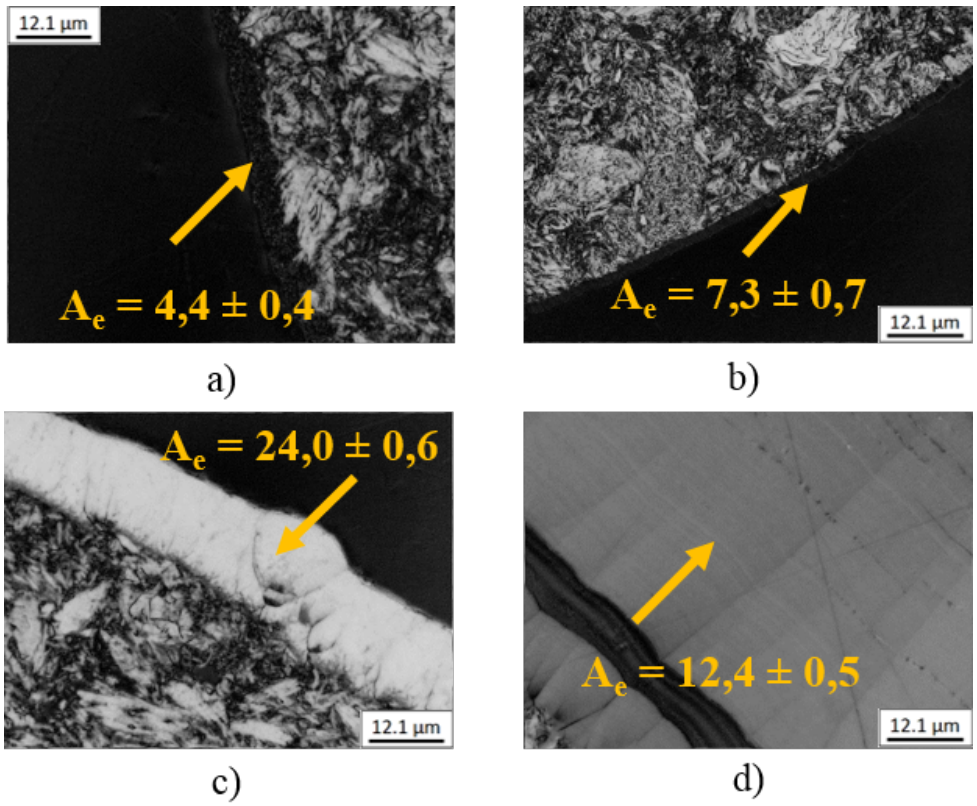


FIGURE D.2 – Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir d'éthanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C

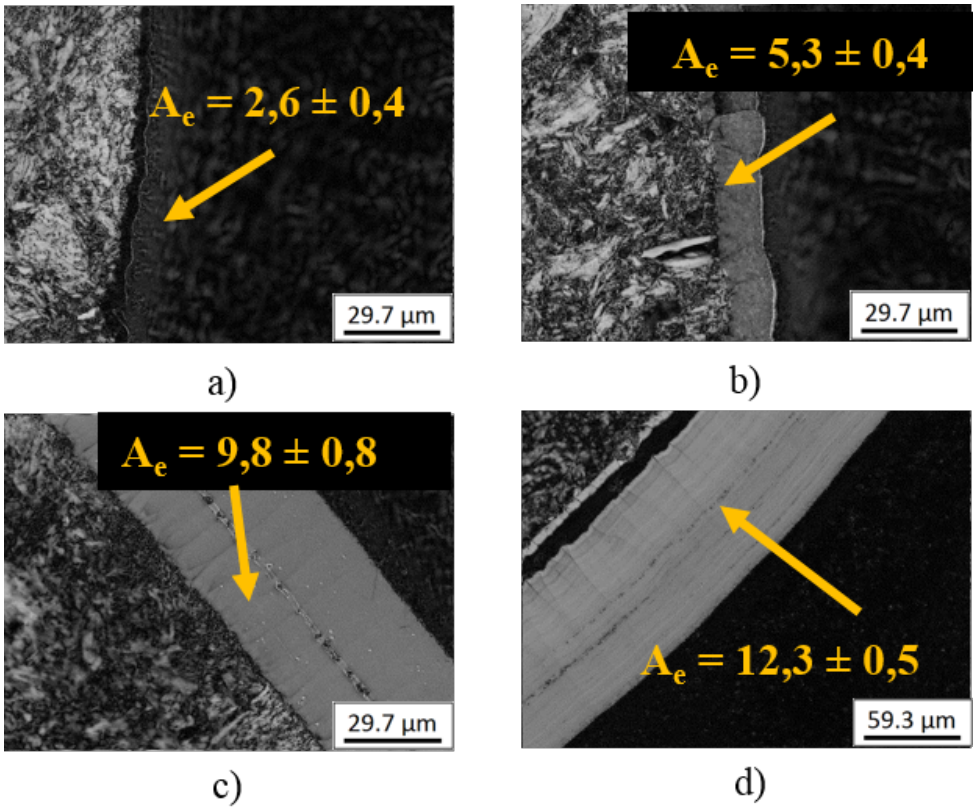


FIGURE D.3 – Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de propanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C

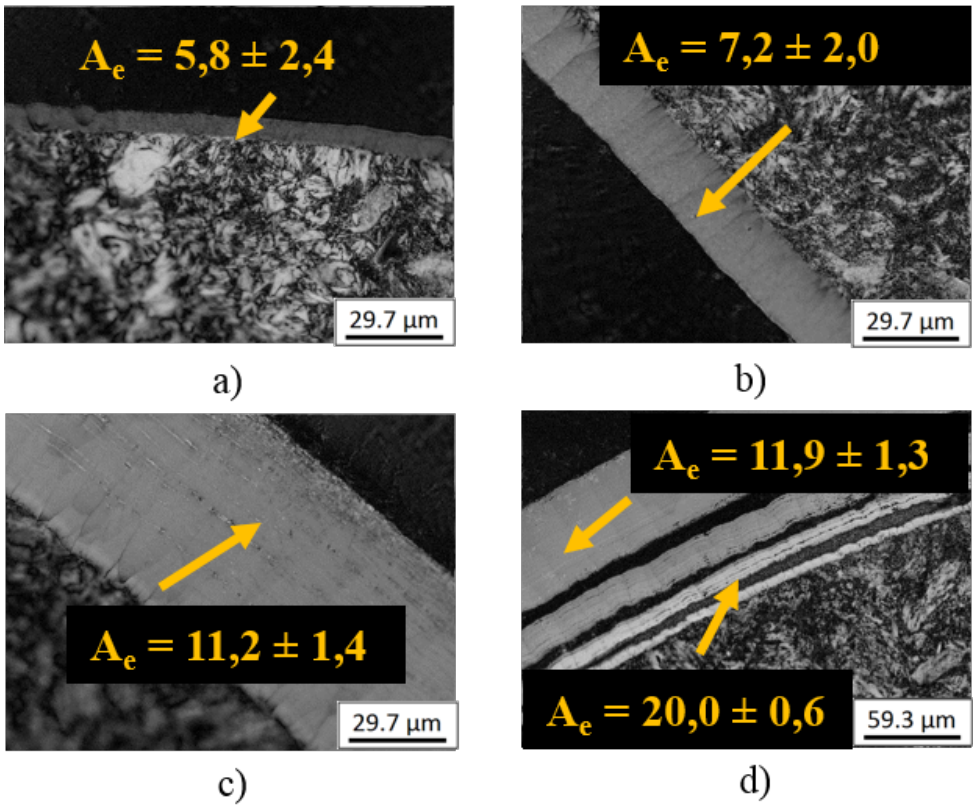


FIGURE D.4 – Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de butanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C

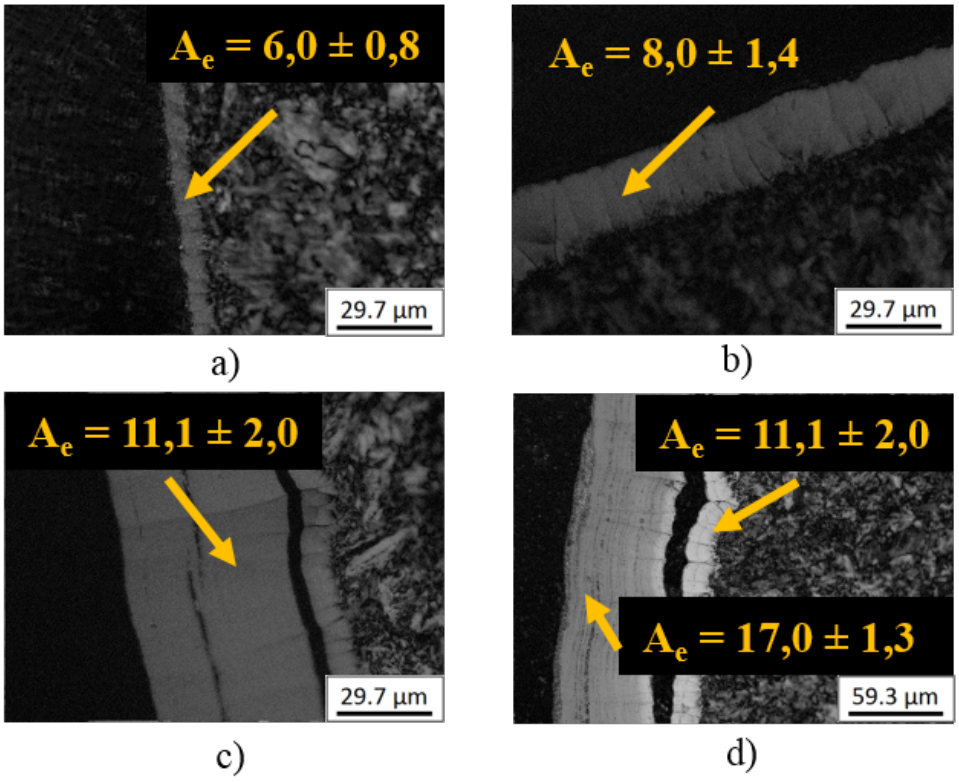


FIGURE D.5 – Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de pentanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C

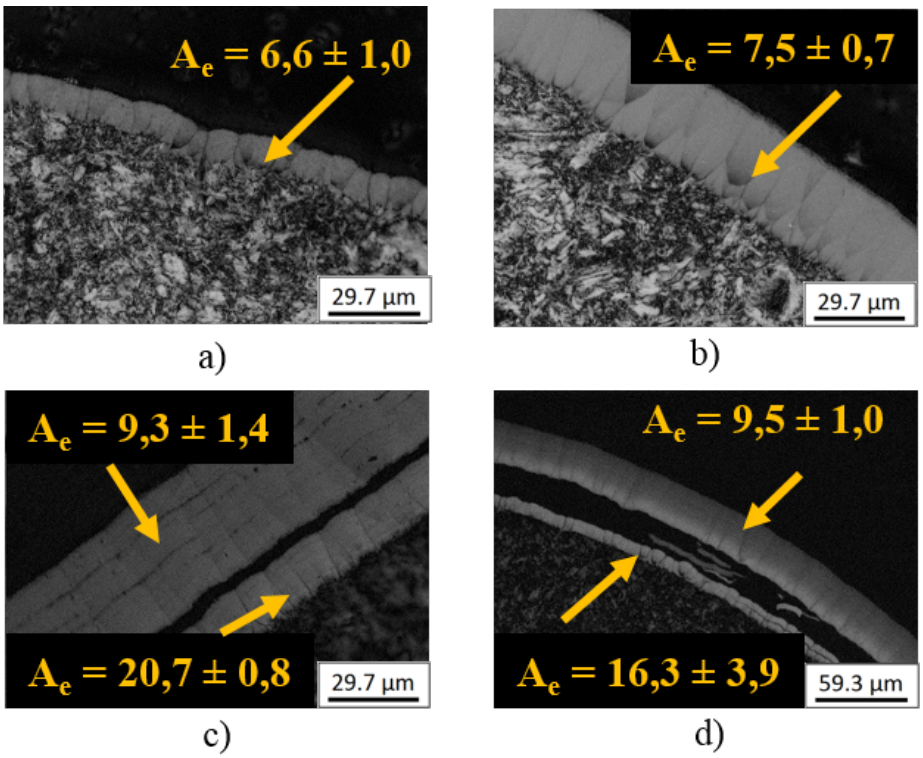


FIGURE D.6 – Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir d'hexanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C

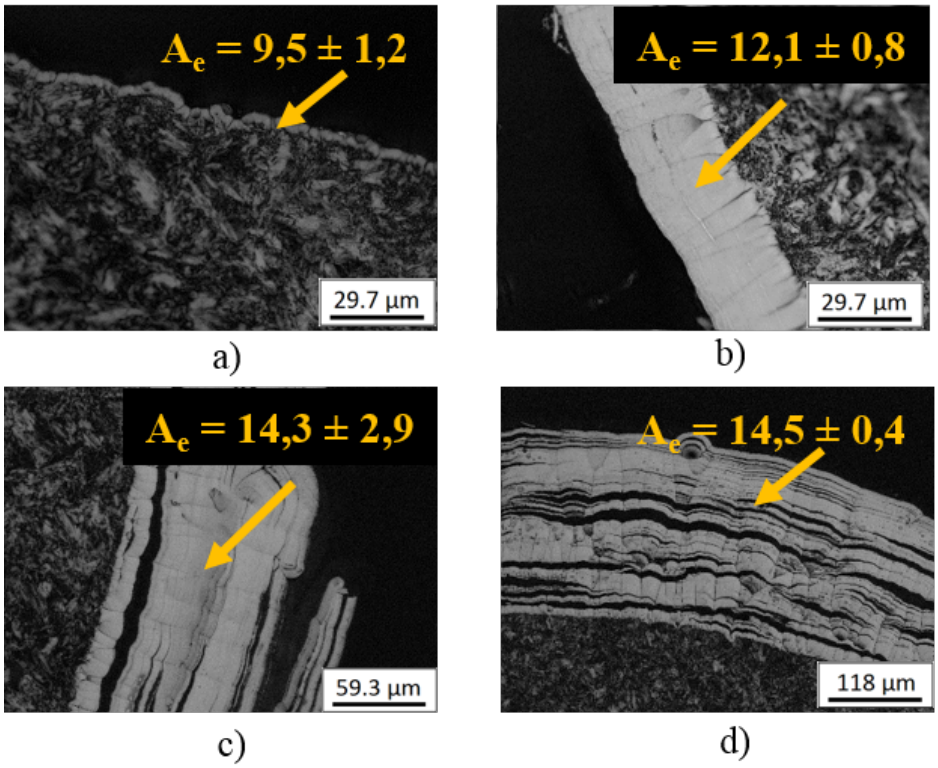


FIGURE D.7 – Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de cyclopentanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C

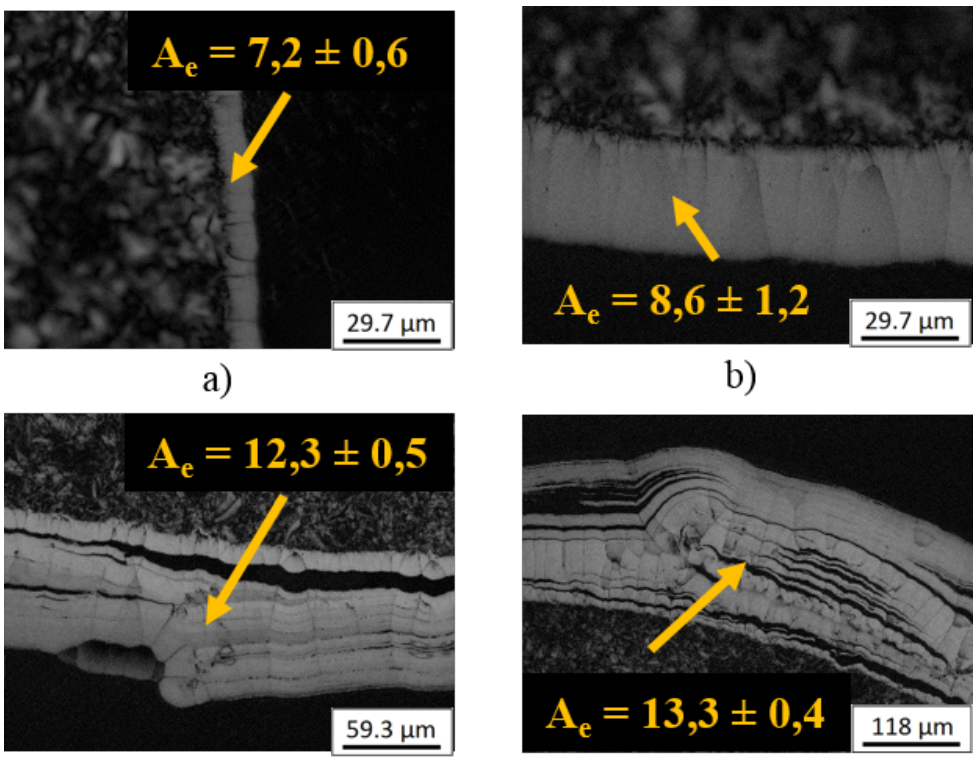


FIGURE D.8 – Cartographie d'anisotropie obtenues pour les dépôts réalisés durant 25 min à partir de cyclohexanol à : a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C et 1400°C

Annexe E

Compléments sur la RMS

Cette annexe présente un exemple de spectre RMS, de fit du spectre ainsi que sa dé-convolution pour chacun des précurseurs utilisés lors de cette thèse (hors méthanol) et pour toutes les températures étudiées.

Cyclohexane

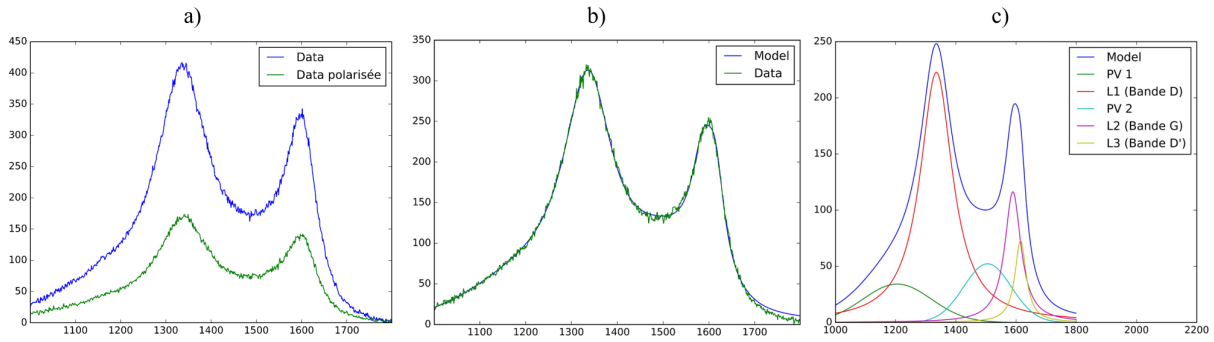


FIGURE E.1 – Dépôt de PyC à 1100°C à partir de cyclohexane a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

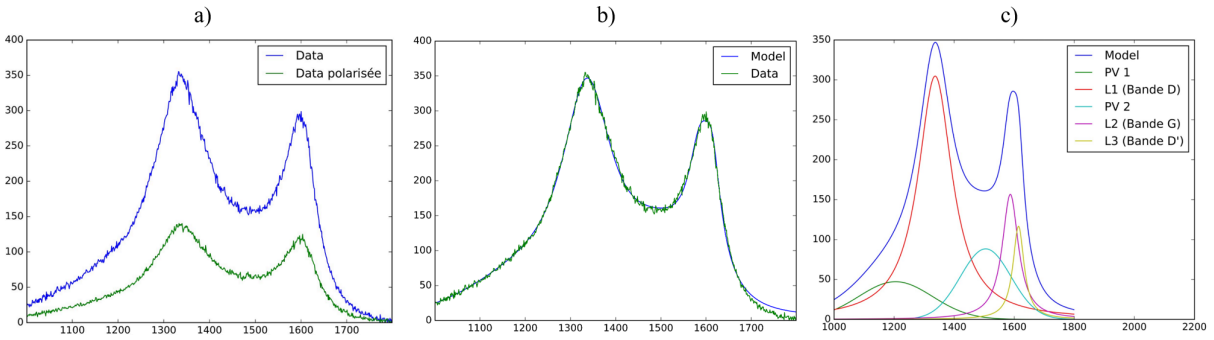


FIGURE E.2 – Dépôt de PyC à 1200°C à partir de cyclohexane a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

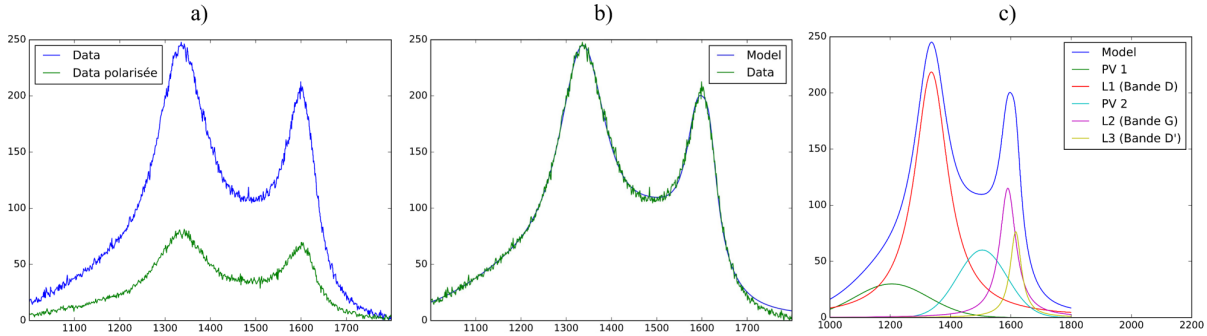


FIGURE E.3 – Dépôt de PyC à 1300°C à partir de cyclohexane a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

Ethanol

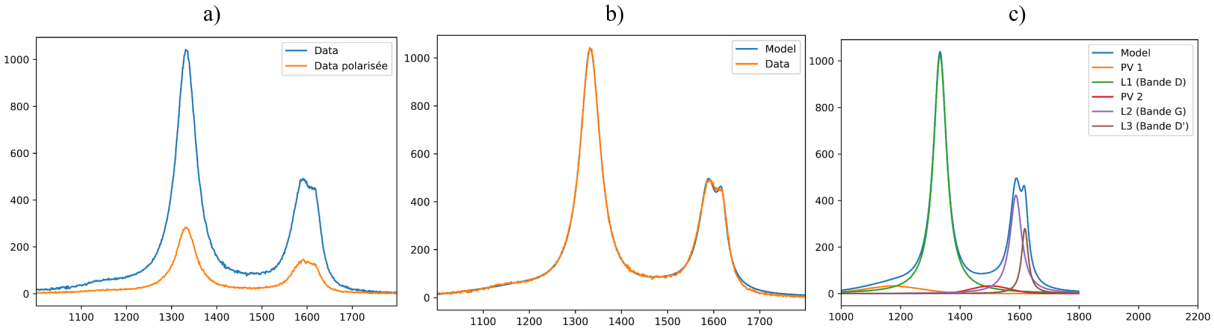


FIGURE E.4 – Dépôt de PyC à 1100°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

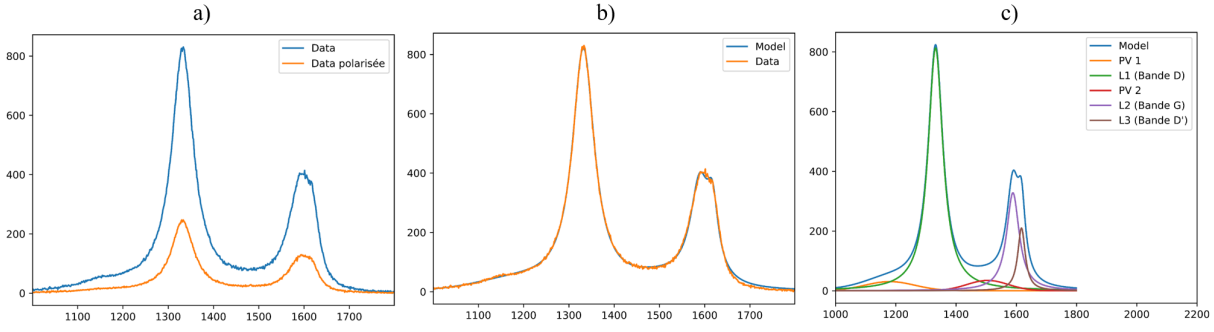


FIGURE E.5 – Dépôt de PyC à 1150°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

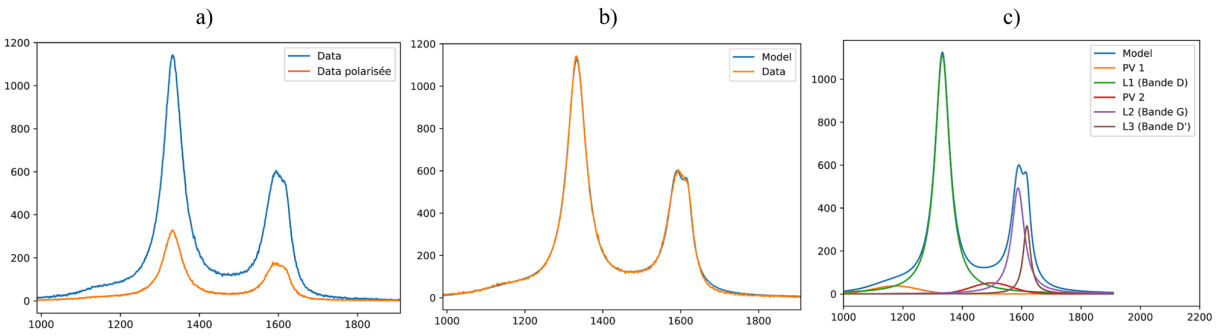


FIGURE E.6 – Dépôt de PyC à 1200°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

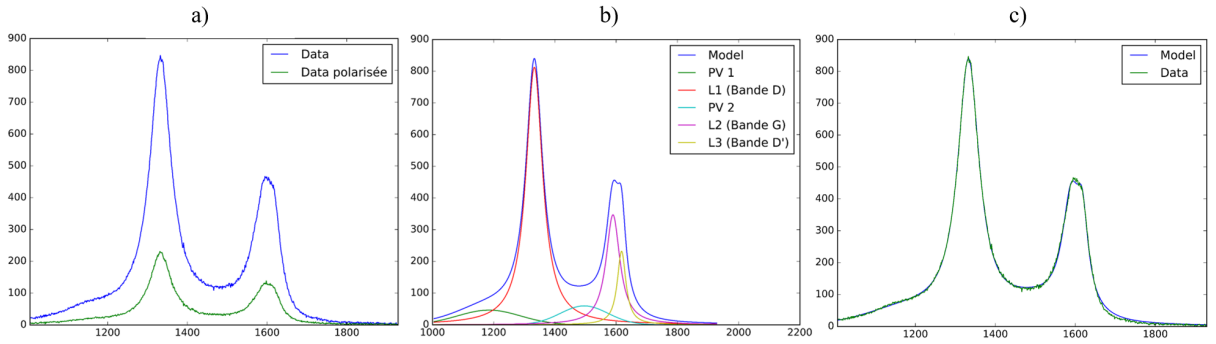


FIGURE E.7 – Dépôt de PyC à 1225°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

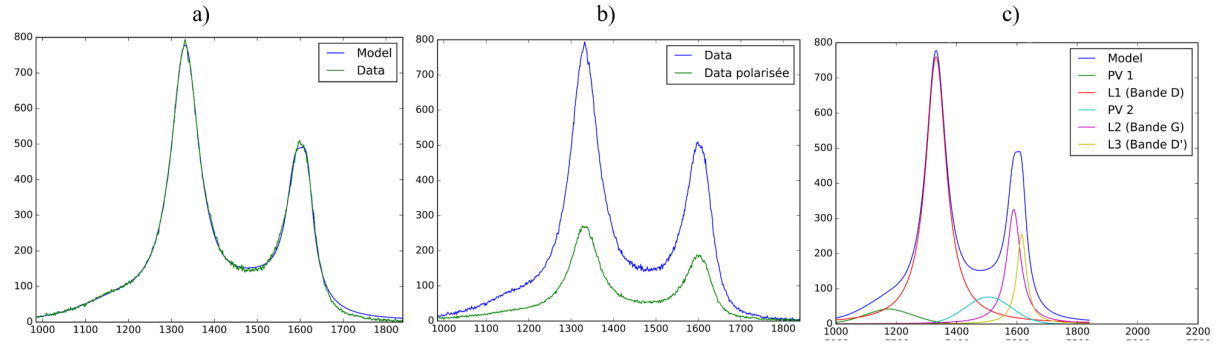


FIGURE E.8 – Dépôt de PyC à 1250°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

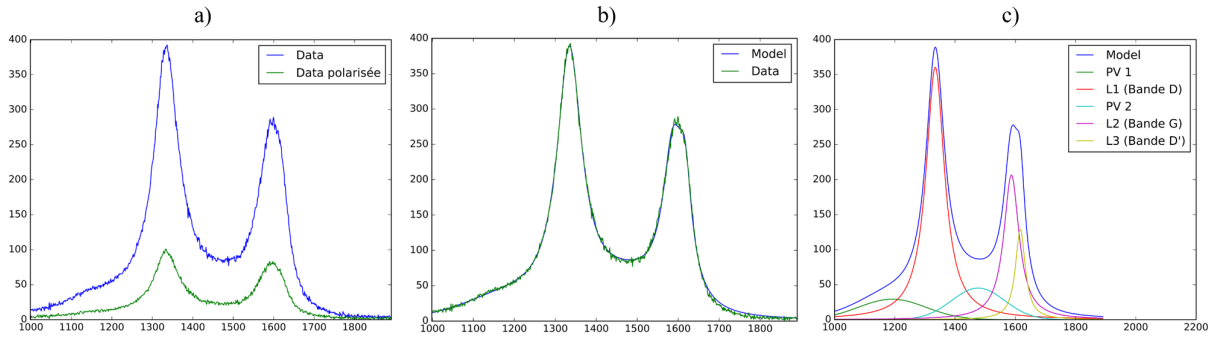


FIGURE E.9 – Dépôt de PyC à 1275°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

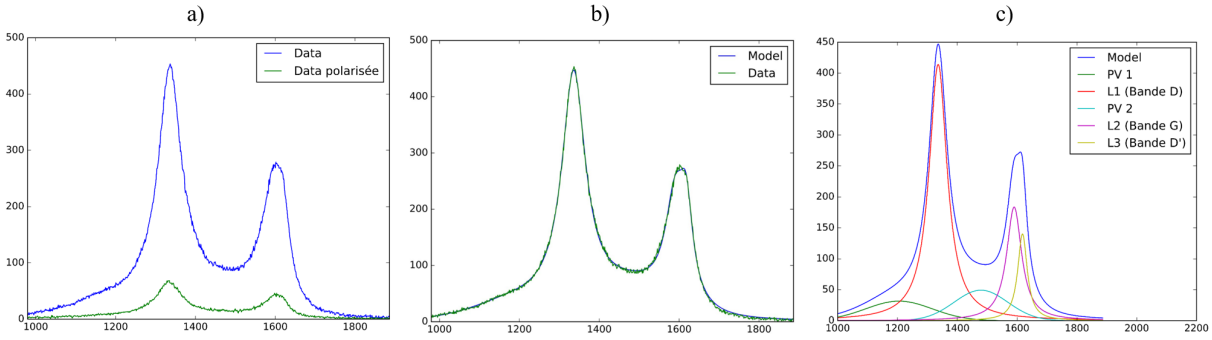


FIGURE E.10 – Dépôt de PyC à 1300°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

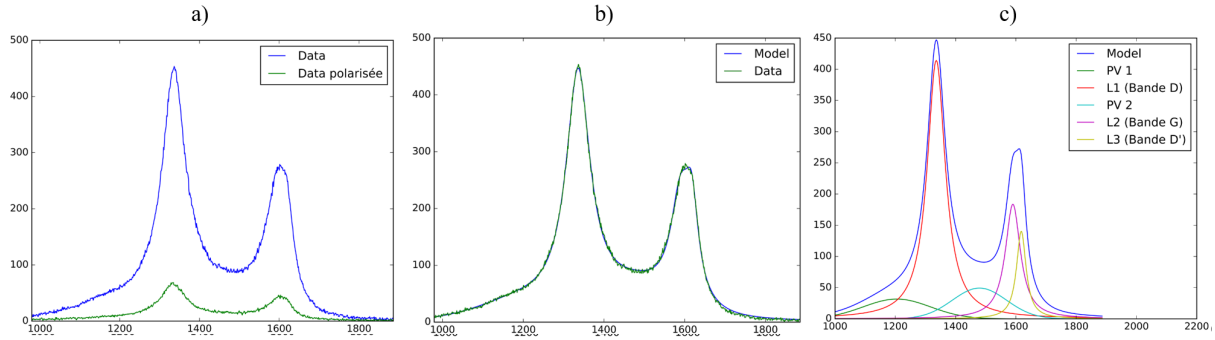


FIGURE E.11 – Dépôt de PyC à 1350°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

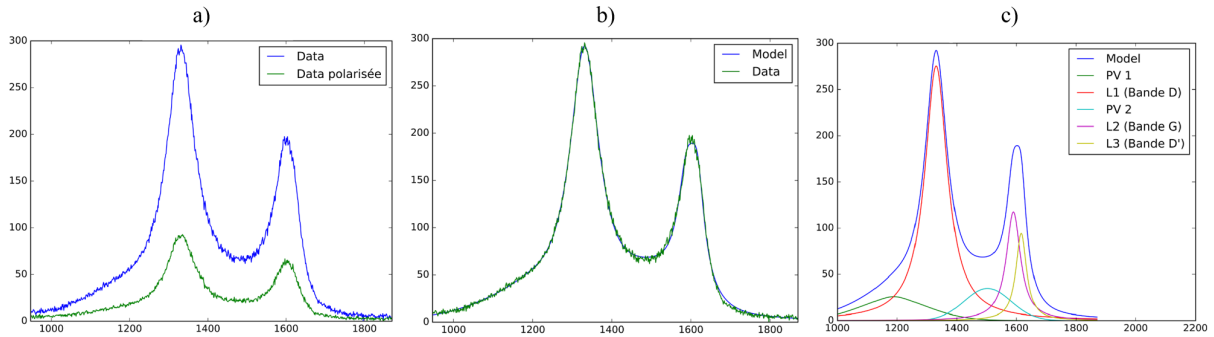


FIGURE E.12 – Dépôt de PyC à 1400°C à partir d'éthanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

Propanol

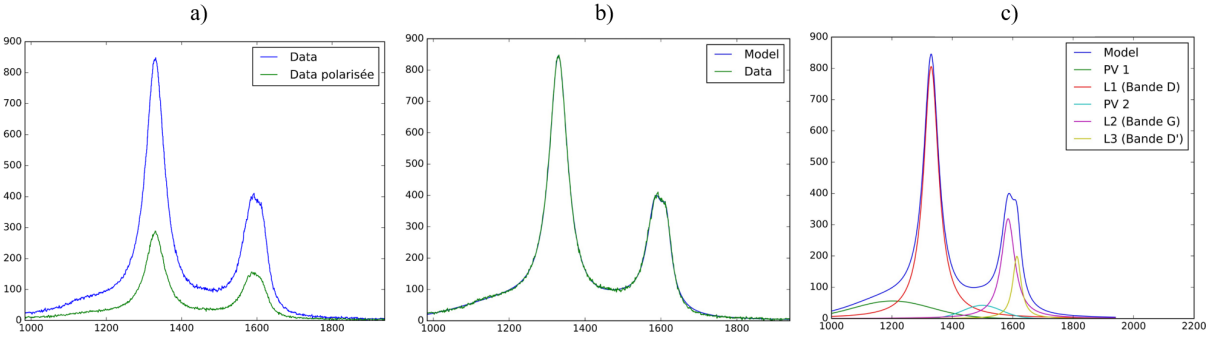


FIGURE E.13 – Dépôt de PyC à 1100°C à partir de propanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

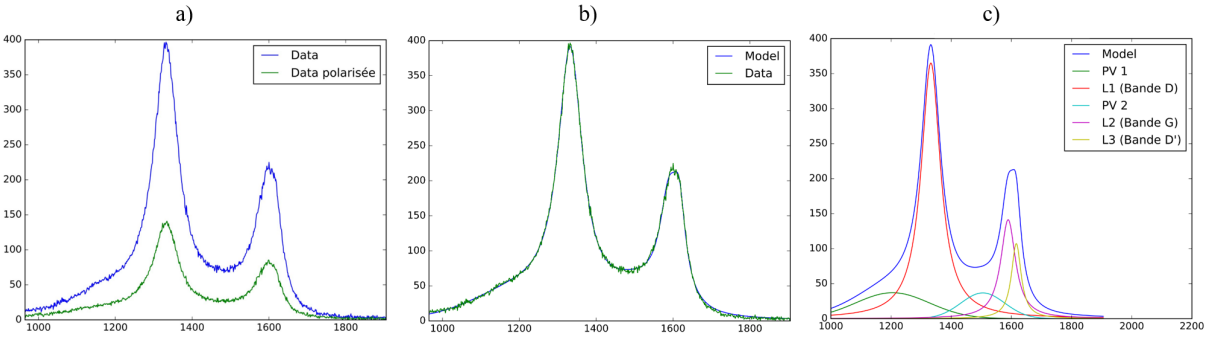


FIGURE E.14 – Dépôt de PyC à 1200°C à partir de propanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

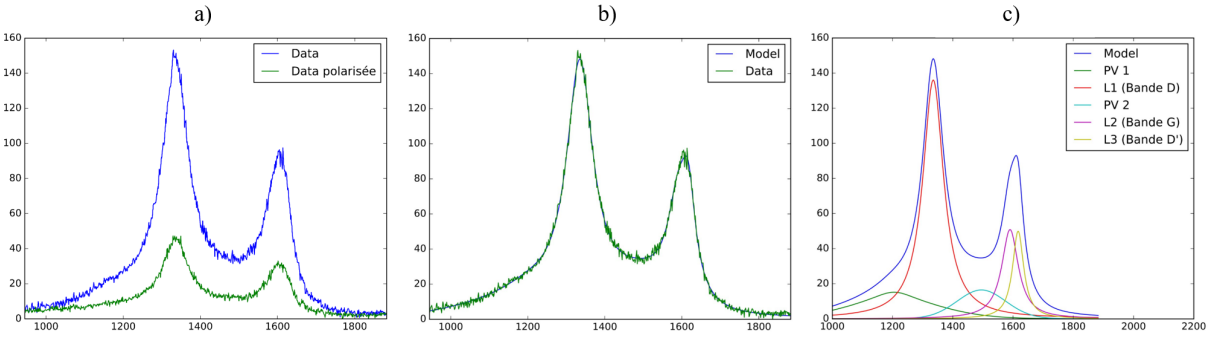


FIGURE E.15 – Dépôt de PyC à 1235°C à partir de propanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

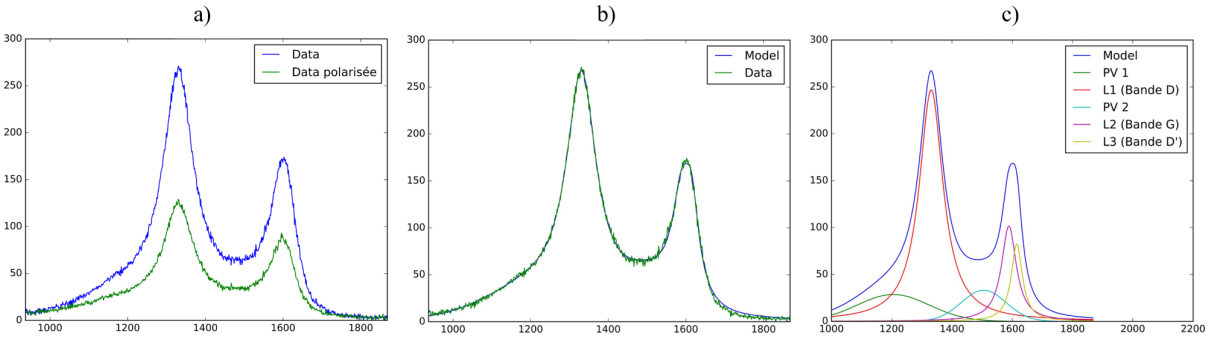


FIGURE E.16 – Dépôt de PyC à 1300°C à partir de propanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

Butanol

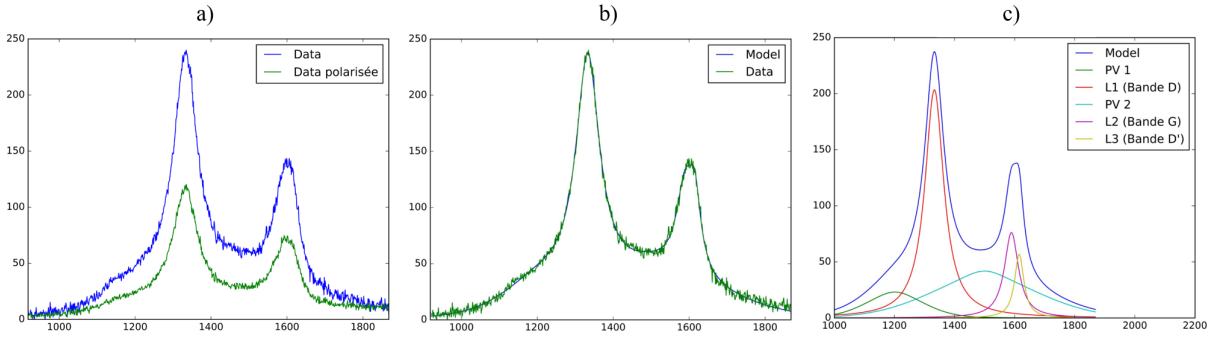


FIGURE E.17 – Dépôt de PyC à 1100°C à partir de butanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

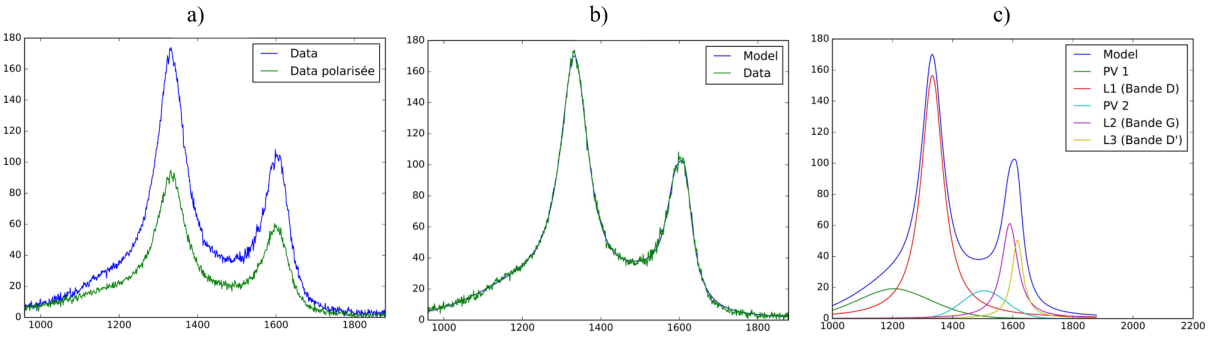


FIGURE E.18 – Dépôt de PyC à 1200°C à partir de butanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

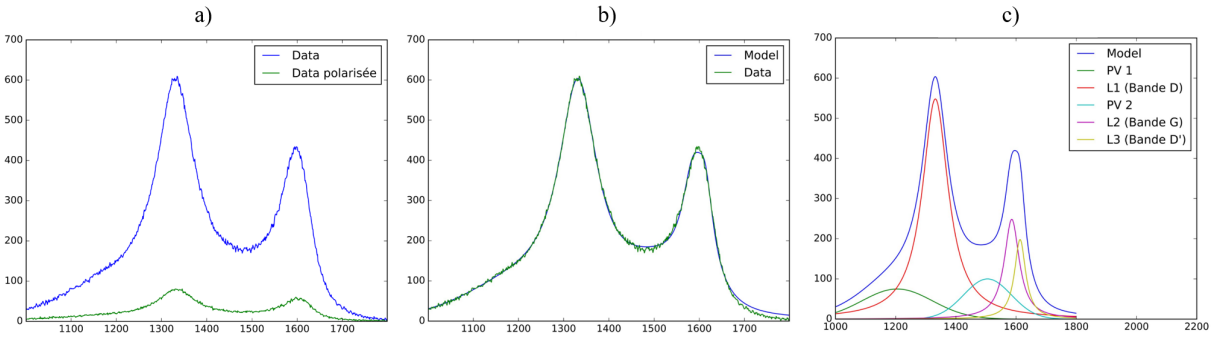


FIGURE E.19 – Dépôt de PyC à 1300°C à partir de butanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

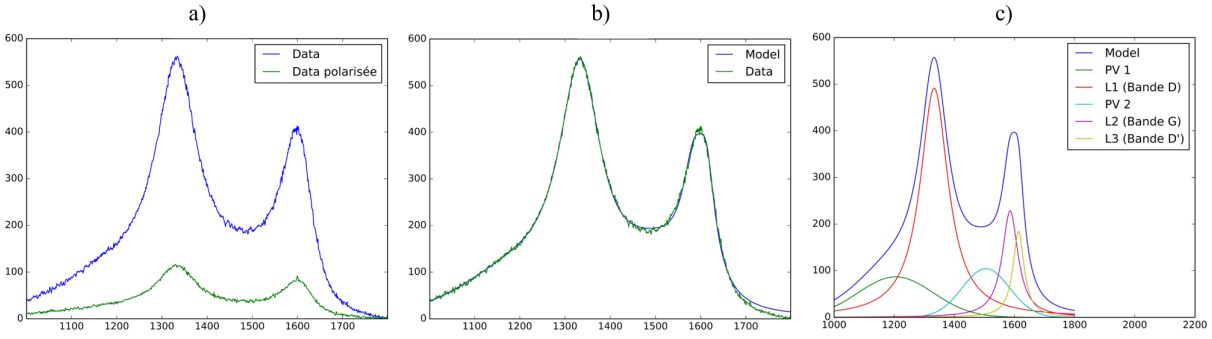


FIGURE E.20 – Dépôt de PyC à 1400°C à partir de butanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

Pentanol

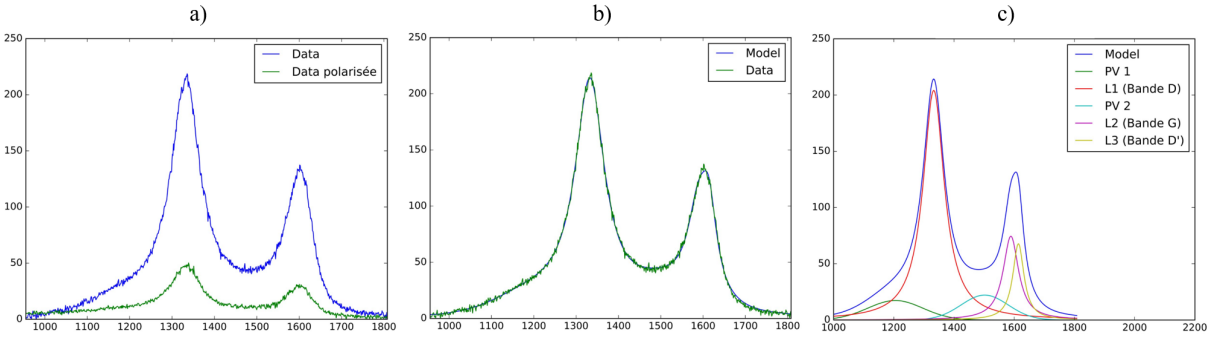


FIGURE E.21 – Dépôt de PyC à 1100°C à partir du pentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

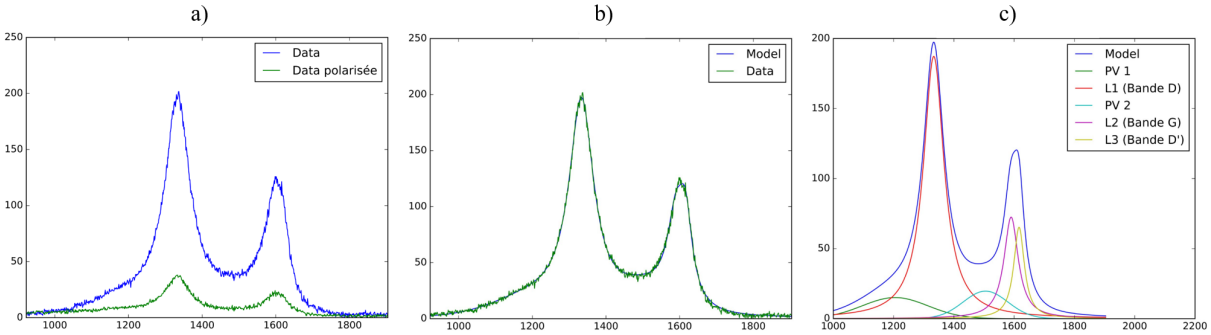


FIGURE E.22 – Dépôt de PyC à 1200°C à partir de pentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

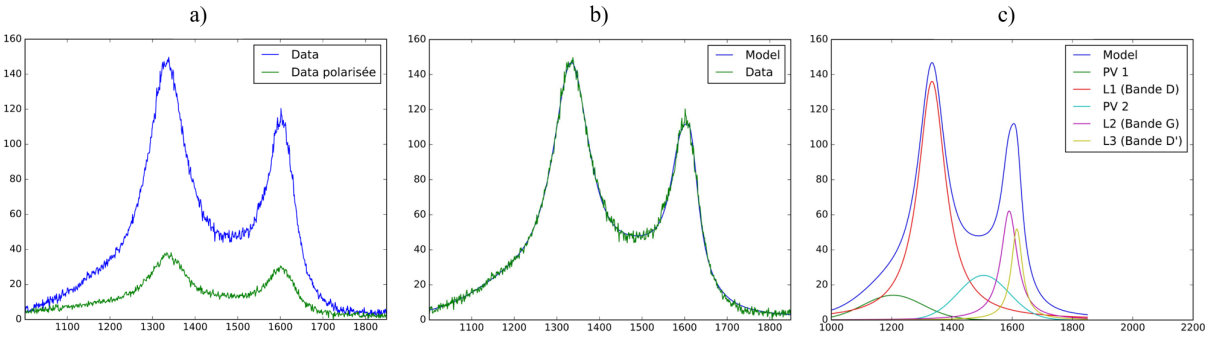


FIGURE E.23 – Dépôt de PyC à 1300°C à partir de pentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

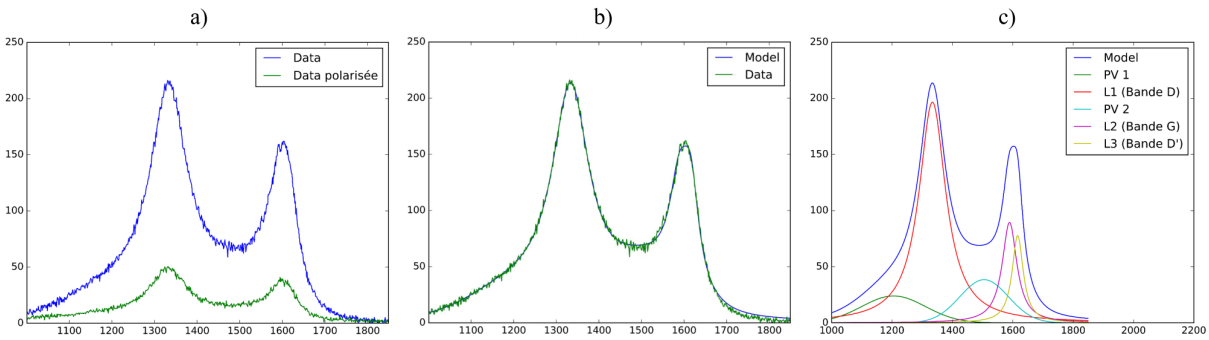


FIGURE E.24 – Dépôt de PyC à 1400°C à partir de pentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

Hexanol

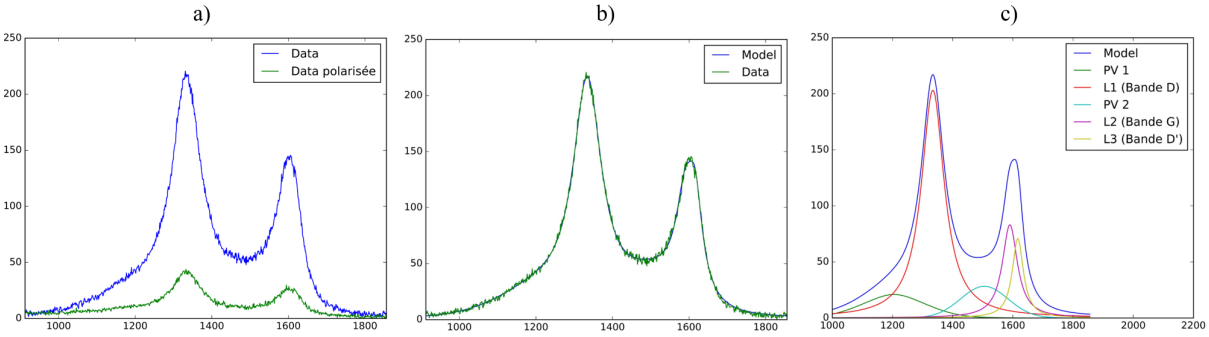


FIGURE E.25 – Dépôt de PyC à 1100°C à partir d'hexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

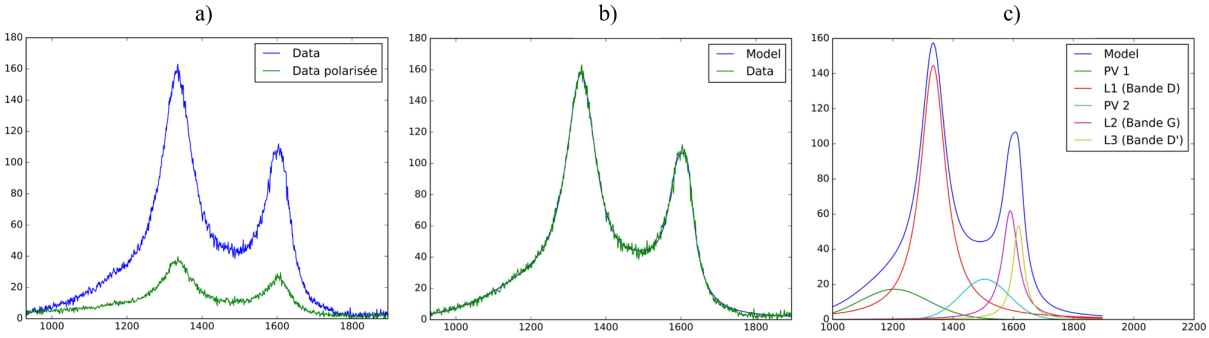


FIGURE E.26 – Dépôt de PyC à 1200°C à partir d'hexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

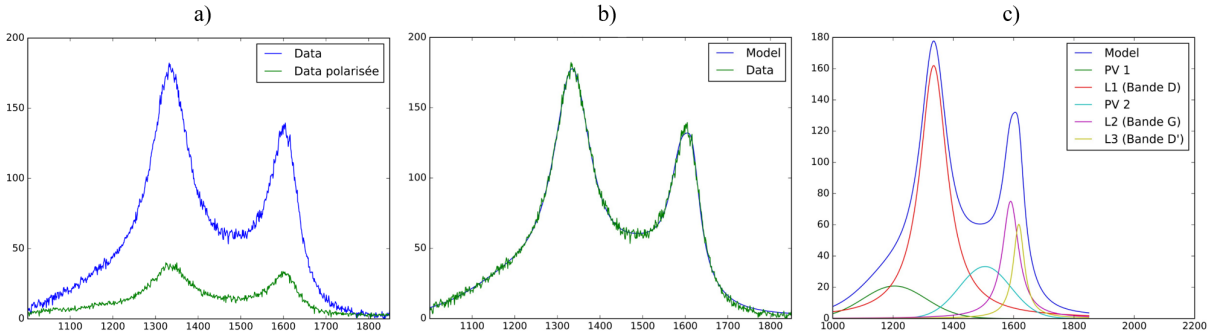


FIGURE E.27 – Dépôt de PyC à 1300°C à partir d'hexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

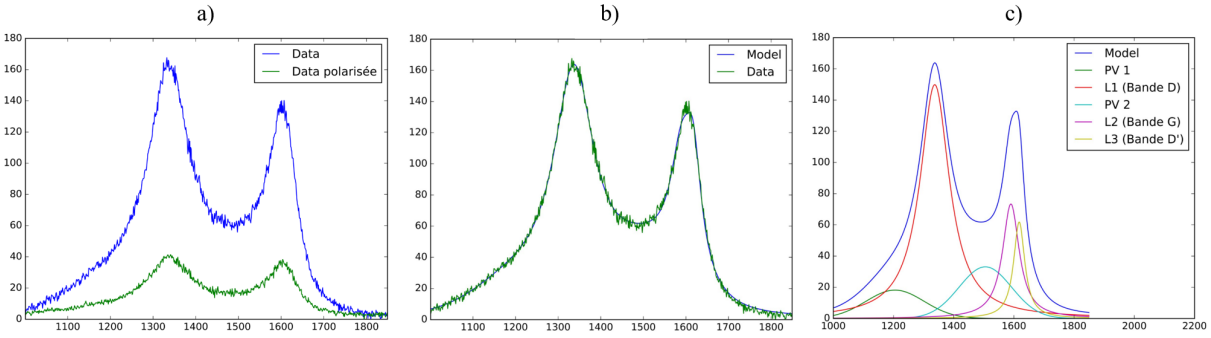


FIGURE E.28 – Dépôt de PyC à 1400°C à partir d'hexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

Cyclopentanol

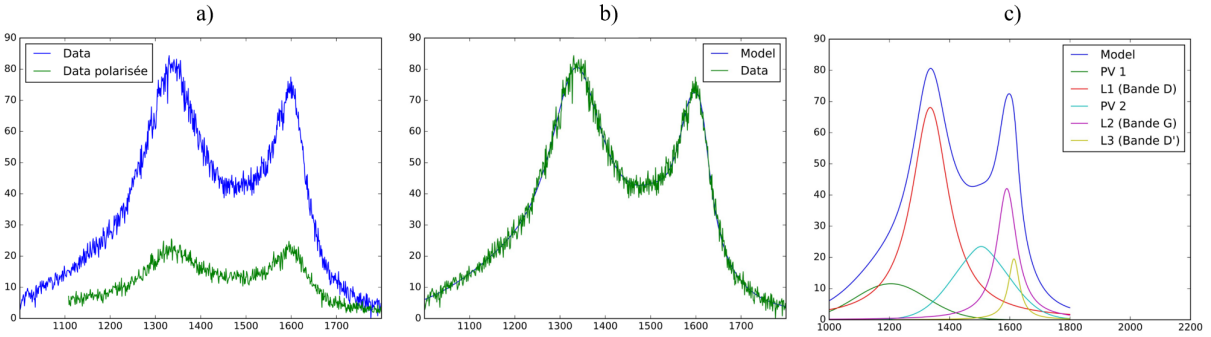


FIGURE E.29 – Dépôt de PyC à 1100°C à partir de cyclopentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

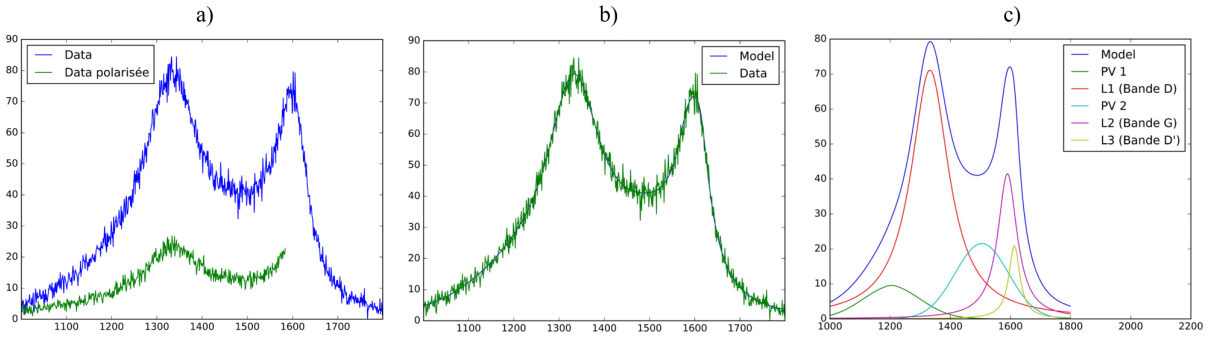


FIGURE E.30 – Dépôt de PyC à 1200°C à partir de cyclopentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

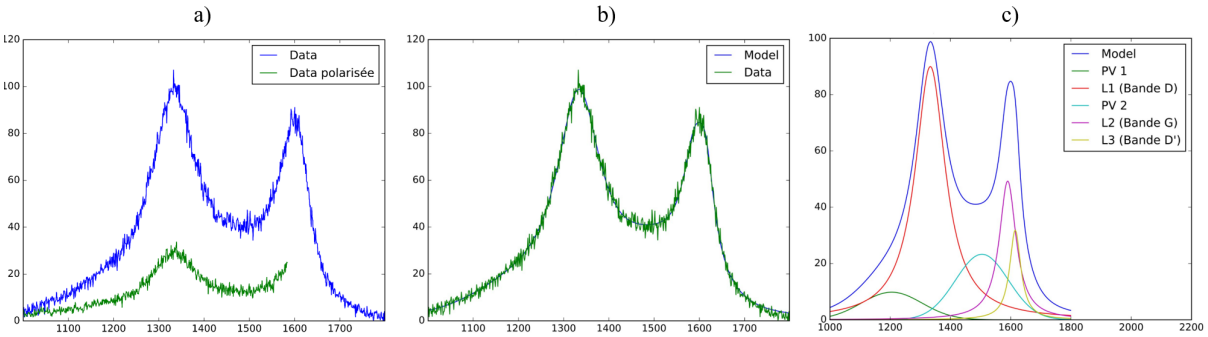


FIGURE E.31 – Dépôt de PyC à 1300°C à partir de cyclopentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

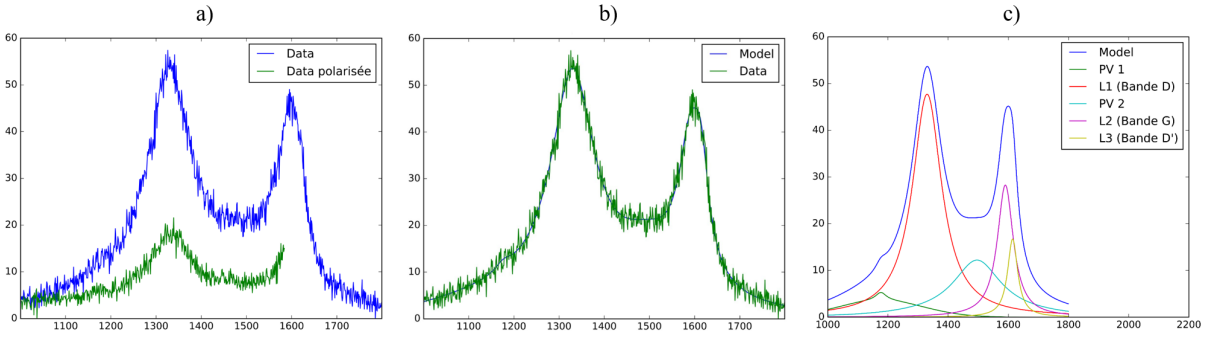


FIGURE E.32 – Dépôt de PyC à 1400°C à partir de cyclopentanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

Cyclohexanol

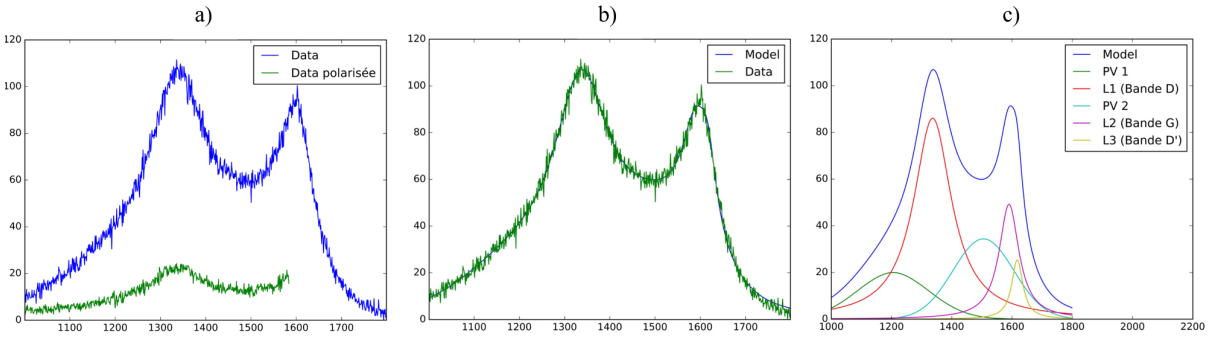


FIGURE E.33 – Dépôt de PyC à 1100°C à partir de cyclohexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

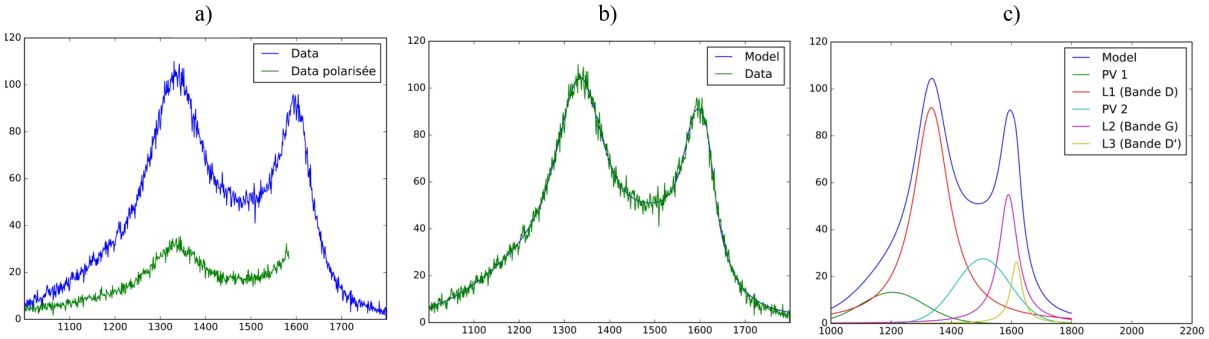


FIGURE E.34 – Dépôt de PyC à 1200°C à partir de cyclohexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

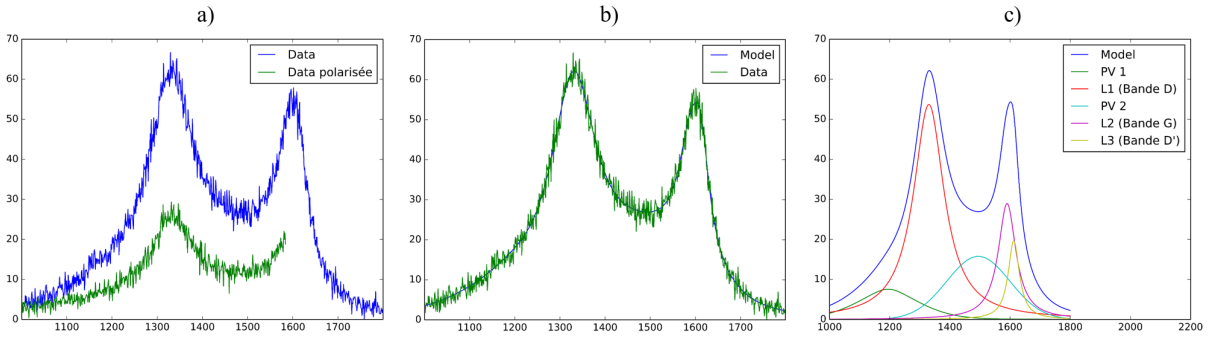


FIGURE E.35 – Dépôt de PyC à 1300°C à partir de cyclohexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

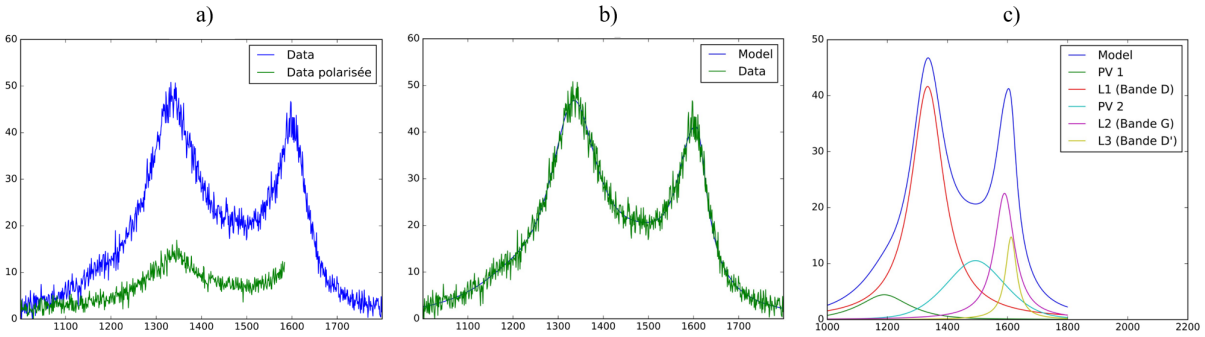


FIGURE E.36 – Dépôt de PyC à 1400°C à partir de cyclohexanol a) Spectres RMS avec et sans polariseur, b) Fit du spectre RMS sans polariseur et c) dé-convolution du spectre RMS sans polariseur

Annexe F

Compléments sur l'analyse des résidus liqudes lors des expériences de caléfaction à partir d'alcools

Cette annexe présente les tableaux de compositions chimiques des résidus liquides ainsi que les tableaux listant les traces des composés détectés pour la totalité des alcools analyses. Pour rappel, seule les expériences ayant durée 25 min ont été analysées.

TABLEAU F.1 – Composition chimique du résidus liquide obtenus avec le propanol

Température	Molécules détectées	%
1100°C	Méthanol	0,15
	Ethanol	0,27
	Propyl ester	0,29
	Butanol	0,07
	Propanol	97,2
	Dipropylacetate	1,51
	Dipropoxypropane	0,34
	Ethane diol	0,08
1200°C	Méthanol	0,09
	Ethanol	0,31
	Propyl ester	0,32
	Butanol	0,07
	Propanol	98,07
	Dipropylacetate	0,82
	Dipropoxypropane	0,23
	Ethane diol	0,04
	Acide acétique	0,04
1235°C	Ethanol	0,27
	Acique acétique	0,28
	Butanol	97,95
	Dipropylacetate	1,11
	Dipropoxypropane	0,29
1300°C	Méthanol	0,07
	Ethanol	0,28
	Propyl ester	0,28
	Butanol	0,07
	Propanol	97,95
	Dipropylacetate	0,62
	Dipropoxypropane	0,16
	Acid acetic	0,05
	Buten-1-ol	0,05
	Styrène	0,12
	Propane, 1-(1-methylethoxy)	0,08
	Propyl benzène	0,07
1400°C	Méthanol	0,08
	Ethanol	0,26
	Propyl ester	0,26
	Butanol	0,06
	Propanol	97,14
	Dipropylacetate	0,85
	Dipropoxypropane	0,15
	Styrène	0,16
	Propane, 1-(1-methylethoxy)	0,16
	Propyl benzène	0,14
	Benzène	0,09
	Naphtalène	0,36

TABLEAU F.2 – Traces détectées dans les résidus liquides obtenus avec le propanol

Température	Molécules détectées
1100°C	Benzène Propanol 2 propen-1-ol Butanol Butyl ester Benzène 2-propenyl Butène 1-4 diol Naphthalène Phényl éthyl alcool
1200°C	Benzène 1 propanol 2 methyl 2 propen-1-ol Ethyl benzène Butanol 3 -buten-1-ol Butyl ester Styrène 4, penten-1-ol Indène 2-Butène 1-4 diol
1235°C	Benzène Pentanone Dipropoxypropane Styrène 3-penten-1-ol Butane, 1.1-dibutoxy Acide acétique Indène Naphthalène, 1,2 dihydro Ethanol, 2(2-éthenyloxy)éthoxy) Naphthalène
1300°C	Benzène 1 propanol 2 methyl 2 propen-1-ol Ethyl benzène Butanol Ethane diol Naphtalène
1400°C	2 propen-1-ol Ethyl benzène 3 -buten-1-ol Acide acétique Benzène-1-prononyl Naphthalène, 1,2 dihydro Phényl éthyl alcool Biphenyl Accenaphtylène

TABLEAU F.3 – Composition chimique du résidus liquide obtenus avec le butanol

Température	Molécules détectées	%
1100°C	Méthanol	0,04
	Ethanol	0,1
	Benzène	0,07
	Propanol	0,06
	Toluène	0,06
	Butyl ester	0,2
	1 propanol, 2methyl	0,03
	2 propen-1-ol	0,05
	Butanol	97,97
	3-buten-1-ol	0,03
	Butyl ester	0,04
	Dérivé butanol	0,33
	Styrène	0,17
	Phenylethyne	0,14
	1,1 dibutoxybutane	0,09
	Indène	0,14
	Ethane diol	0,04
	Naphtalene	0,43
1200°C	Méthanol	0,06
	Ethanol	0,16
	Benzène	0,04
	Butyl ester	0,02
	Propanol	0,1
	Toluène	0,04
	Butyl ester	0,27
	1 propanol, 2methyl	0,03
	2 propen-1-ol	0,07
	Butanol	98,07
	3-buten-1-ol	0,04
	Butyl ester	0,04
	Dérivé butanol	0,62
	Styrène	0,05
	Dérivé (méthane di tert butoxy)	0,03
	Phényléthyne	0,02
	1,1 dibutoxybutane	0,21
	Indène	0,02
	Ethane diol	0,05
	Naphtalene	0,2

Température	Molécules détectées	%
1300°C	Méthanol	0,04
	Ethanol	0,15
	Benzène	0,06
	Propanol	0,05
	Toluène	0,05
	Butyl ester	0,24
	1 propanol, 2methyl	0,03
	2 propen-1-ol	0,06
	Butanol	97,54
	3-buten-1-ol	0,04
	Butyl ester	0,05
	Dérivé butanol	0,4
	Styrène	0,12
	Phényléthyne	0,06
	Artefact	0,64
	1,1 dibutoxybutane	0,11
	Indène	0,08
	Ethane diol	0,05
	Naphtalene	0,23
1400°C	Butanal	3,64
	Ethanol	4,3
	Propanol	6,1
	Butyl ester	6,96
	1 propanol, 2methyl	7,25
	2 propen-1-ol	7,74
	Butanol	8,56
	3-buten-1-ol	9,17
	Butyl ester	10,6
	Dérivé butanol	10,85
	Dérivé (méthane di tert butoxy)	12,24
	1,1 dibutoxybutane	13,64
	Ethane diol	16,56

TABLEAU F.4 – Traces détectées dans les résidus liquides obtenus avec le butanol

Température	Molécules détectées
1100°C	Butanal Ethyl benzène 2-buten-1-ol 3-penten-1-ol 4-penten-1-ol 3-penten-1-ol Benzène, 2-propenyl 3 butoxy-2.4-diméthyl-1-pentène 2 butoxyéthyl acétate Benzène, 1-propynil Acide acetique Propane,1.1-(éthylidenebis(oxy)) bis(2méthyl) Indène Naphthalene, 1.2-dihydro 1.2 éthane diol Butane,1.1-(methylenebis(oxy))bis methane, dibutoxy- Naphthalene, 1.2-dihydro Acide propionique, 3 butoxy Naphthalène, 2-methyl Phényl éthyl alcool Biphenyl Accénaphtylène
1200°C	Butanal Ethyl benzène 2-buten-1-ol Benzène, 1-éthyl 2-méthyl 3-penten-1-ol Propane di-ter butoxy 4-penten-1-ol 3 penten-1-ol Benzène, 2-propényl Benzène, 2-propényl Benzène 1-éthenyl-3-éthyl 3 butoxy-2.4-diméthyl-1-pentène 2 butoxyéthyl acétate Benzène, 1-propynil Acide acetique Benzène, 1-butynyl Propane,1.1-(éthylidenebis(oxy)) bis(2méthyl) Benzène, 1-propynil 2- butène -1.4-diol Tri-sec-butyl ester Naphthalene, 1.2-dihydro 4-phenylbut-3-ene-1-yne Ethanol, 2-(2-(ethenyloxy)ethoxy)- Naphthalene Propionique acide, 3 butoxy Naphthalene, 2-methyl Phenyl éthyl alcool Phénol, Biphenyl Accenaphthene Biphenylene Accenaphtylene

Température	Molécules détectées
1300°C	Butanal Butyl ester Ethyl benzène 2-buten-1-ol Benzène, 1-ethyl 2-methyl 3-penten-1-ol Propane di-ter butoxy Benzène, 2-propényl 3 butoxy-2.4-diméthyl-1-pentène 2 butoxyethyl acétate Benzène, 1-propynil Acide acetique Benzène, 1-butynyl Propane,1.1-(éthylidenebis(oxy)) bis(2méthyl) 2- butène -1.4-diol Butane,1.1-(methylenebis(oxy))bis Naphthalène, 1.2-dihydro 4-phenylbut-3-ene-1-yne Ethanol, 2-(2-(éthenyloxy)éthoxy) Acide propanoïc, 3 butoxy Naphthalène, 2-méthyl Phényl éthyl alcool Phénol Biphényl Accenaphthene Biphényl Biphénylène Accenaphtylene
1400°C	Benzène Butyl ester Toluène Ethyl benzène 3-buten-1-ol 2-buten-1-ol 2-buten-1-ol Styrène 3-penten-1-ol 4-penten-1-ol 3 penten-1-ol Benzène, 2-propenyl 2 butoxyéthyl acétate Benzène, 1-propynil Acide acetique Propane,1.1-(éthylidenebis(oxy)) bis(2méthyl) Indène Butane,1.1-(methylenebis(oxy))bis Naphthalène Acide propionique, 3 butoxy Naphthalène, 2-méthyl Phényl éthyl alcool

TABLEAU F.5 – Composition chimique du résidu liquide obtenu avec le pentanol

Température	Molécules détectées	%	Température	Molécules détectées	%
1100°C	Cyclopentanone	0,2	1300°C	Pentanol	99,04
	Cyclopentanol	0,22		Cyclohexenol	0,29
	pentanol	99,58		Naphtalène	0,67
1200°C	Pentanol	99,48	1400°C	Cyclopentanone	0,18
	Cyclohexenol	0,16		Cyclopentanol	0,19
	Naphtalène	0,36		pentanol	98,7
				Naphtalène	0,93

TABLEAU F.6 – Traces détectées dans les résidus liquides obtenus avec le pentanol

Température	Molécules détectées
1100°C	Cyclopentadiene
	Benzène
	Pentanone
	Pentanal
	Toluène
	Allylacetone
	Cyclopentanone
	Cyclopentanol, acetate
	Styrène
	1,4-Pentadien-3-ol
	Cyclopentenone
	Acetic acid
	Benzene, 1-propynyl- ou indene
	Naphthalene, 1,2-dihydro-
	Naphthalène
	1,1-Bicyclopentyl-2-ol
	Biphénylène ou Acénaphthylène
	4 espèces non identifiées
1200°C	Cyclopentadiene
	Benzène
	Pentanone
	Pentanal
	Toluène
	Allylacetone
	Cyclopentanone
	Cyclopentanol, acetate
	Styrène
	1,4-Pentadien-3-ol
	Cyclopentenone
	Acetic acid
	Benzene, 1-propynyl- ou indene
	Naphthalene, 1,2-dihydro-
	Naphthalène
	1,1-Bicyclopentyl-2-ol
	Biphénylène ou Acénaphthylène
	2 espèces non identifiées

Température	Molécules détectées
1300°C	Cyclopentadiene
	Benzène
	Pentanone
	Pentanal
	Toluène
	Allylacetone
	Cyclopentanone
	Cyclopentanol, acetate
	Styrène
	1,4-Pentadien-3-ol
	Cyclopentenone
	Acetic acid
	Benzene, 1-propynyl- ou indene
	Naphthalene, 1,2-dihydro-
	Naphthalène
	1,1-Bicyclopentyl-2-ol
	Biphénylène ou Acénaphthylène
	3 espèces non identifiées
1400°C	Cyclopentadiene
	Benzène
	Pentanone
	Pentanal
	Toluène
	Allylacetone
	Cyclopentanone
	Cyclopentanol, acetate
	Styrène
	1,4-Pentadien-3-ol
	Cyclopentenone
	Acetic acid
	Benzene, 1-propynyl- ou indene
	Naphthalene, 1,2-dihydro-
	Naphthalène
	1,1-Bicyclopentyl-2-ol
	Biphénylène ou Acénaphthylène
	4 espèces non identifiées

TABLEAU F.7 – Composition chimique du résidu liquide obtenu avec l'hexanol

Température	Molécules détectées	%	Température	Molécules détectées	%
1100°C	Cyclohexanone Benzène Hexanol	0,24 0,3 99,46	1300°C	Cyclohexanone Benzène Hexanol Cyclohexyl esther Naphtalène	0,22 0,34 99,02 0,1 0,22
1200°C	Cyclohexanone Benzène Hexanol Cyclohexyl ether Naphtalène	0,2 0,33 99,29 0,09 0,1	1400°C	Cyclohexanone Benzène Hexanol Naphtalène	0,21 0,35 99,1 0,34

TABLEAU F.8 – Traces détectées dans les résidus liquides obtenus avec le hexanol

Température	Molécules détectées
1100°C	Cyclohexène 1,3-Cyclopentadiene, 5-méthyl- Ethanol Benzène Toluène Hexanal Ethylbenzène Butoxy-2-hexène Styrène Cyclohexanone Benzène, propenyl- Phenyléthyne Bicyclohexyl Dérive Cyclohexen-2-one Acétic acid Cyclohexen-3-ol Cyclohexenol Indène Cyclohexyl ester 2-Furanol,tetrahydro-2-methyl Cyclohexyl ether Naphthalène, 1,2-dihydro- 9 espèces non identifiées
1200°C	Cyclohexène 1,3-Cyclopentadiene, 5-méthyl- Ethanol Benzène Toluène Hexanal Ethylbenzène Butoxy-2-hexène Styrène Cyclohexanone Benzène, propenyl- Phenyléthyne Bicyclohexyl Dérive Cyclohexen-2-one Acétic acid Cyclohexen-3-ol Cyclohexenol Indène Cyclohexyl ester 2-Furanol, tetrahydro-2-methyl Cyclohexyl ether Naphthalène, 1,2-dihydro- 9 espèces non identifiées

Température	Molécules détectées
1300°C	Cyclohexène 1,3-Cyclopentadiene, 5-méthyl- Ethanol Benzène Toluène Hexanal Ethylbenzène Butoxy-2-hexène Styrène Cyclohexanone Benzène, propenyl- Phenyléthyne Bicyclohexyl Dérive Cyclohexen-2-one Acétic acid Cyclohexen-3-ol Cyclohexenol Indène Cyclohexyl ester 2-Furanol, tetrahydro-2-methyl Cyclohexyl ether Naphthalène, 1,2-dihydro- 8 espèces non identifiées
1400°C	Cyclohexène 1,3-Cyclopentadiene, 5-méthyl- Ethanol Benzène Toluène Hexanal Ethylbenzène Butoxy-2-hexène Styrène Cyclohexanone Benzène, propenyl- Phenyléthyne Bicyclohexyl Dérive Cyclohexen-2-one Acétic acid Cyclohexen-3-ol Cyclohexenol Indène Cyclohexyl ester 2-Furanol, tetrahydro-2-methyl Cyclohexyl ether Naphthalène, 1,2-dihydro- 8 espèces non identifiées

Annexe G

Élaboration en une seule étape de revêtements à microstructure multi-séquencés

La partie III.2.3.2 montre que quatre microstrutures différentes peuvent être déposées en fonction de la température avec l'éthanol. Lors de l'essai de faisabilité, il a été montré qu'elles pouvaient être déposées les unes après les autres au cours de la même expérience. Ainsi, il a été décidé de réaliser deux essais similaires afin de déposer des couches de même épaisseur de chacune des microstructres et cela, en une expérience de caléfaction. Ces deux essais ont pour objectif de montrer le contrôle du procédé et la faisabilité de dépôt multi-séquensés.

F.1) Mise en place expérimentale

Deux essais différents ont été réalisés :

- Essai n°1 : il a pour objectif le dépôt successif de 4 couches de 7μm chacune de PyC A, PyC LS, PyC LR et pour finir de PyC LL.

- Essai n°2 : a pour objectif le dépôt alterné de 5 couches de 5μm chacune de PyC LS, PyC LR, PyC LL, PyC LR et PyC LS.

A l'aide des vitesses de dépôt définies dans le paragraphe III.2.3.1, et des microstructures caractérisées (paragraphe III.2.3.2), il est possible de déterminer les durées de palier nécessaires à chaque température pour obtenir 7 et 5 μm de chacune des microstructures. Le Tableau G.1 rassemble les durées et températures nécessaires à la réalisation de ces essais.

TABLEAU G.1 – Paramètres expérimentaux utilisés pour les essais multi-séquencés 1 et 2

Essai n°1

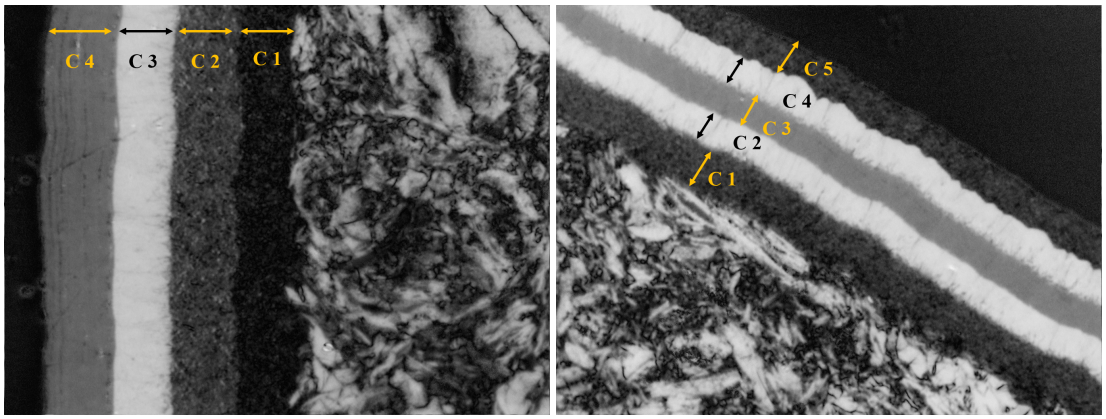
Température (°C)	Temps
1100	49 min 24 s
1200	19 min 6 s
1300	7 min 54 s
1400	2 min 12s

Essai n°2

Température (°C)	Temps
1200	19 min 39 s
1300	5 min 39 s
1400	1 min 35 s
1300	5 min 39 s
1200	19 min 39 s

F.2) Caractérisation microsturcturale de ces deux essais

La Figure G.1 montre les cartographies d'anisotropie obtenues pour les deux essais multi-séquencés.



(a) Cartographie d'anisotropie de l'essai n°1 (b) Cartographie d'anisotropie de l'essai n°2

FIGURE G.1 – Cartographie d'anisotropie des essais multi-séquencés 1 et 2

La Figure G.1 a) montre le dépôt de quatre couches bien distinctes possédant des A_e différents dont les épaisseurs sont d'environ $\approx 7\mu$m. Les écarts observés peuvent être liés au temps de changement de température entre chaque palier et à la transition entre 2 mécanismes de dépôt différents. La durée de dépôt de la couche 4 ayant durée approximativement 30s de plus que le temps voulu, ceci explique l'écart de 2 μm observé.

La Figure G.1 b) montre quant à elle, le dépôt de 5 couches possédant des A_e différents et donc des microstructure différentes. Les épaisseurs déposées sont approximativement égales à 5μm.

Le Tableau G.2 rassemble les valeurs des épaisseurs et des A_e pour toutes les couches des deux essais multi-séquencés.

TABLEAU G.2 – Tableau récapitulant les épaisseurs de chaque couche ainsi que l'angle d'extinction pour chacun des deux essais multi-séquencés

Essai n°1

Couche	e (μm)	A_e (°)	Microstructure
C 1	7,3 ± 0,30	≤ 2	A
C 2	8,2 ± 0,30	5,04 ± 0,2	LS
C 3	7,36 ± 0,06	21,8 ± 0,5	LR
C 4	9,02 ± 1,56	9 ± 0,4	LL

Essai n°2

Couche	e (μm)	A_e (°)	Microstructure
C 1	5,7 ± 0,25	4,48 ± 0,4	LS
C 2	4,39 ± 0,21	23,2 ± 1	LR
C 3	3,99 ± 0,24	11,72 ± 0,7	LL
C 4	4,22 ± 0,30	23,1 ± 0,6	LR
C 5	3,85 ± 1,56	4,25 ± 0,4	LS

En conclusion, les deux essais montrent que l'utilisation de l'éthanol comme précurseur de PyC permet un bon contrôle du procédé de caléfaction et la réalisation en une étape de dépôt multi-séquencés d'épaisseur contrôlées. Ces résultats ont permis le dépôt, en octobre 2017, d'un brevet intitulé "Modulation de la cristallographie d'un dépôt de carbone pyrolytique par caléfaction d'un alcool ou polyalcool" (A. Delehouzé, **A. Lorriaux**, L. Maillé, P. David).

Références bibliographiques

[Acare_2001] : http ://www.acare4europe.org/sites/acare4europe.org/files/document/Vision%202020_0.pdf (Vu en juin 2018)

[Abri_2012] : A. Abri, M.G. Assadi, S. Pourreza, *A mild and highly efficient method for the preparation of Silyl Ethers using $Fe(HSO_4)_3/Et_3N$ by chlorosilanes*, Journal of the Chinese Chemistry Society, 59, 1449-1454, **2012**

[Adams_1984] :D. Adams, D.F. Williams, *The response of bone to carbon-carbon composites*, Biomaterials, 5, 59-64, **1984**

[Aghsaee_2015] : M. Aghsaee, D. Nativel, M. Bozkurt, M. Fikri, N. Chaumeix, C. Schulz, *Experimental study of the kinetics of ethanol pyrolysis and oxidation behind reflected shock waves and in laminar flames*, Proceedings of the Combustion Institute, 35, 393–400, **2015**

[Ahmed_1984] : S. Ahmed, M.H. Back, *The role of the surface complex in the kinetics of the reaction of oxygen with carbon*, Carbon, 33, 513-524, **1985**

[Anma_2001] : H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Warashina, Y. Hatanaka, *Low temperature deposition of SiC thin films on polymer surface by plasma CVD*, Applied Surface Science, 175-176, 484-489, **2001**

[Apollo] : https ://www.hq.nasa.gov/alsj/CSM25_Apollo_Manufacturing_pp245-252.pdf (Vu en juin 2018)

[Arnal_2017] : S. Arnal, *Influence de la microstructure sur la tenue à la corrosion des barrière environnementale (EBC) et évaluation de nouvelles EBCs*, Thèse, Université de Bordeaux, **04/12/2017**

[Awad_2008] : Y. Awad, S. Allen, M. Davies, A. Gaumond, M. A. El Khakani, R. Smirani, *Method for forming a film on a substrate*, Patent n° WO 2008/104059 A1, **2008**

[Awasthi_1988] : S. Awasthi, J.L. Wood, *Carbon/carbon composite materials for aircraft brakes*, Proc Ceram Eng Sci, 1, 553-560, **1988**

[Azizi_2004] : N. Azizi, M.R. Saïdi, *Novel and efficient method for the silylation of hydroxyl groups with hexamethyldisilazane (HMDS) under Solvent-Free and neutral conditions*, Organometallics, 23 (6), 1457-1458, **2004**

[Baea_2013] : J.C. Baea , K.Y. Choa, D. H. Yoonb, S. S. Baekc, J. K. Parkc, J. I. Kimd, D. W. Imd, D. H. Riue, *Highly efficient densification of carbon fiber-reinforced SiC-matrix composites by melting*

infiltration and pyrolysis using polycarbosilane, Ceramics International, 39, 5623-5629, **2013**

[Baccile_2009] : N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Structural Characterization of Hydrothermal Carbon Spheres by Advanced Solid-State MAS 13C NMR Investigations*, Journal of Physical Chemistry C 113, 22, 9644-9654, **2009**

[Banhart_2011] : F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *Structural Defects in Graphene*, ACS Nano, 5 (1), 26-41,**2011**

[Beaugrand_2000] : S. Beaugrand, *Etude du procédé de densification rapide par caléfaction pour l'élaboration de composites carbone/carbone*, Thèse, Université d'Orléans, **2000**

[Bertrand_1998] : S. Bertrand, *Amélioration de la durée de vie de composites SiC/Sic à interphases nanoséquencées (PyC/SiC)n et (BN/SiC)n*, Thèse, Université de Bordeaux 1, N° 1927 **1998**

[Bertrand_1999] : S. Bertrand, O. Boisron, R. Pailler, J. Lamon, R.R. Naslain, $(PyC/SiC)_n$ and $(BN/SiC)_n$ Nanoscale-Multilayered Interphases by Pressure Pulsed-CVI, Key Engineering Materials, 164-165, 357-360, **1999**

[Billaud_1991] : : F. Billaud, M. Duret, K. Elyahyaoui, F. Baronnet, *A shock tube study of the decomposition of cyclohexane and 1-hexene*, Industrail and Engineering Chemistry Research, 30, 1469-1478, **1991**

[Blanco_2003] : C. Blanco, E. Casal, M. Granda, R. Menéndez, *Influence of fibre–matrix interface on the fracture behaviour of carbon-carbon composites*, Journal of the European Ceramic Society, 23, 2857-2866, **2003**

[Blum_2005] : Y. D. Blum, D.B. MacQueen, H.J. Kleebe, *Synthesis and characterization of carbon-enriched silicon oxycarbides*, Journal of the European Ceramic Society, 25, 143–149, **2015**

[Bourrat_1986] : X. Bourrat, A. Oberlin, J. C. Escalier, *Microtexture and structure of semi-cokes and cokes*, Fuel, 65 (11), 1490-1500, **1986**

[Bourrat_2000] : X.Bourrat , B. Trouvat, G.Limousin, G. L. Vignoles, F.Doux, P*Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarised light*, Journal of Materterials Research, 15 (1), 92–101, **2000**

[Bourrat_2006] : X. Bourrat, J.-M. Vallerot, F. Langlais, G. L. Vignoles, *La croissance des pyrocarbones*, L'Actualité Chimique, Société chimique de France, 295-296, 1-5, **2006**

[Boutard_CEA] : J-L. Boutard, B. Bonin, C. Cappelaere, *Les matériaux du nucléaire : Modélisation et simulation des matériaux de structure*, document CEA : http ://www.cea.fr/Documents/monographies/monographie-materiaux-du-nucleaire-intro.pdf (Vu en juin 2018)

[Brequel_1999] : H. Brequel, J. Parmentier, G.D. Sorarù, L. Schiffini , S. Enzo, *Study of the phase separation in amorphous silicon oxycarbide glasses under heat treatment*, NanoStructured Materials, 11, (6), 721-731, **1999**

[Brewer_1999] : C. Brewer, D.R. Bujalsky, V.E. Parent, K. Su, A. Zank, *Insights into the oxidation chemistry of SiOC ceramics derived from silsesquioxanes*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 14, 49–68, **1999**

[Bruneton_1997(1)] : E. Bruneton, B. Narcy, A. Oberlin, *Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process I : synthesis and physico-chemical data*, Carbon, 35, 1593-1598, **1997**

[Bruneton_1997(2)] : E. Bruneton, B. Narcy, A. Oberlin, *Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process II : structural and textural characterizations*, Carbon, 35, 1599-1611, **1997**

[Buckley_1993] : J.D Buckley, et D.D Edie, *Chapter 1 - Carbon-Carbon Overview*, Carbon-Carbon Materials and Composites, 1-17. Elsevier Inc, **1993**

[Cançado_2006] : L.G Cançaco, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N Coelho, R. Magalhaes- Paniago, M.A Pimenta, *General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy*, Applied Physics Letters. 88 (16), 163106, **2006**

[Chang_1991] : H. Chang, A. J. Bard, *Observation and characterization by scanning tunneling microscopy of structures generated by cleaving highly oriented pyrolytic graphite*, Langmuir, 7 (6), 1143-1153, 1991

[Charron_2017] : M. Charron, *Modélisation basée images du comportement thermomécanique de composite C/C*, Thèse, Université de Bordeaux, **27/09/2017**

[Christin_2002] : F. Christin, *Design, fabrication, and application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites*, Advanced Engineering Materials, 4, (12), **2002**

[Chung_2008] : G.S. Chung, K.S. Kim, *Raman scattering of polycrystalline 3C-SiC film deposited on AlN buffer layer by using CVD with HMDS*, Microelectronics Journal, 39, 1405-1407, **2008**

[Cluzel_1998] : C.Cluzel et P. Ladevèze, *4D Carbon / Carbon Composite Materials*, Composites Science and Technology, 5, 701-708, **1998**

[Coraux_2008] : J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Structural coherency of graphene on Ir(111)*, NanoLetters, 8 (2), 565-570, **2008**

[Cordelaire_2000] : J. Cordelair, P. Greil, *Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 20, 1947-1957, **2000**

[Coraux_2008] : J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Structural coherency of graphene on Ir(111)*, NanoLetters, 8 (2), 565-570, **2008**

[Corriu_1995] : R.J. Corriu, D. Leclercq, P.H Muttin, A. Vioux, ^{29}*Si nuclear magnetic resonance study of the structure of silicon oxycarbide glasses derived from ornosilicon precursors*, Journal of Materials Science, 30, 2313-2318, **1995**

[Crocker_1990] : P. Crocker, B. McEnaney, *Oxidation and fracture of a woven 2D carbone/carbone composite*, Carbon, 29, 881-885, **1991**

[Darbois-Texier] : B. Darbois-Texier, G. Dupeux, G. Lagubeau, M. Le Merrer, K. Piroird, D. Soto, C. Clanet, D. Quéré, *La caléfaction* : https ://www.refletsdelaphysique.fr/articles/refdp/pdf/2013/05/refdp201337p12.pdf (Vu en juin 2018)

[David_1995] : P. David, B. Narcy, J.D. Lulewicz, F. Ravel and S. Schulmann, *Elaboration of Ceramic Composites by Rapid Densification*, (US Air Force), proc. 10th International Conference on Composite Materials, Vol IV, 611-616, **1995**

[David_2007] : P. David, J. Blein, C. Robin-Brosse, Internationale Conference on Composites Materials (ICCM16), Kyoto, **2007** (http ://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM16proceedings/contents/pdf/WedH/WeHA1-03sp_davidp222770p.pdf)

[David_2012] : P. David, J. Blein, Y. Pierre, *Composites SiC/SiC pour les réacteurs de 4ième génération*, Rapport de synthèse des travaux 2011 menés par la DAM, **2012**

[Dekeyrel_2010] : A. Dekeyrel, *Mise au point d'un procédé rapide de composites Carbone/Carbone hautes densités*, thèse, Université de Bordeaux, **2010**

[Delcamp_2008] : A. Delcamps, *Protection de fibres base SiC pour composites à matrice céramique*, Thèse, Université de Bordeaux, N° 3729, **2008**

[Delhaes_2002] : P. Delhaes, *Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials*, Carbon, 60, 641-657, **2002**

[De Pauw_2003] : V. De Pauw, B. Reznik, S. Kalhöfer, D. Gerthsen, Z.J. Hu, K.J. Hüttinger, *Texture and nanostructure of pyrocarbon layers deposited on planar substrates in a hot-wall reactor*, Carbon, 41(1), 71-77, **2003**

[Diefendorf_1971] : R. J. Diefendorf, E. W. Tokarsky, *The relationships of structure to properties in graphite fibers*, Air Force Report AFML-TR-72-133, **1971**

[Dong_2002] : G.L. Dong, K.J. Hüttinger, *Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures*, Carbon, 40(14), 2515-2528, **2002**

[Du_2018] : B. Dua, C. Honga, A. Wanga, S. Zhoua, Q. Qub, S. Zhoua, X. Zhanga, *Preparation and structural evolution of SiOC preceramic aerogel during high-temperature treatment*, Ceramics International, 44, 563-570, **2018**

[Duan_2014] : W. Duan, X. Yin, Q. Li, X. Liu, L. Cheng, L. Zhang, *Synthesis and microwave absorption properties of SiC nanowires reinforced SiOC ceramic*, Journal of the European Ceramic Society, 34, 257-266, **2014**

[Duan_2015] :L. Duan, Q. Ma, L. Mei, Z. Chen, *Fabrication and electrochemical performance of*

nanoporous carbon derived from silicon oxycarbide, Microporous Mesoporous Mater., 202, 97-105, **2015**

[Duan_2016] : W. Duan, X. Yin, F. Ye, Q. Li, M. Han, X. Liua, Y. Cai, *Synthesis and EMW absorbing properties of nano SiC modified PDC–SiOC*, J. Mater. Chem. C, 4, 59-62, **2016**

[Duan_2017] : W. Duana, X. Yin, C. Luo, J. Kong, F. Ye, H. Pan, *Microwave-absorption properties of SiOC ceramics derived from novel hyperbranched ferrocene-containing polysiloxane*, Journal of the European Ceramic Society, 37, 2021-2030, **2017**

[Eberling-Fux_2006] : N. Eberling-Fux, *Matériaux composites à matrice nanostructurée dans les systèmes Si-B-C-Ti et Si-B-C-N*, Thèse, Université de Bordeaux 1, N° 3235, **2006**

[Eddie_1998] : D.D Eddie, *The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers*, Carbon, 36, (4), 345-362, **1998**

[Ellis_1950] : R. Ellis, *Method of making electrically conducting glass and articles made therefrom*, U.S. Pat. 2,556,616, **1950**

[Fan_2016] : S. Fan, C. Yang, L. He, Y. Du, W. Krenkel, P. Greil3, N. Travitzky, *Progress of ceramic matrix composites brakes materials for aircraft application*, Reviews on Advance Material Science, 44, 313-325, **2016**

[Fantozzi_2013] : G. Fantozzi, J. C Nièpe, G. Bonnefont, *Les céramiques industrielles : Propriètés, mise en forme et applications, Matériaux et mécanique*, édition Dunod, **2013**

[Feng_2015] : Ju. Feng, Y. Xiao, Y. Jiang, Ji. Feng, *Synthesis, structure, and properties of silicon oxycarbide aerogels derived from tetraethylortosilicate /polydimethylsiloxane*, Ceramics International, 41, 5281-5286, **2015**

[Fillon_2000] : A. Fillion, *Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques*, Thèse, Université Bordeaux 1, N° 2168, **2000**

[Fitzer_1999] : E. Fitzer, L.M. Manocha, *Carbon reinforced and carbon/carbon composites*, Springer, 3-65, **1998**

[Franklin_1950] : R. E. Franklin, *Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons*, Proceedings of the Royal Society London A, 209 (1097), 196-218, **1951**

[Franklin_1951] : R. E. Franklin, *The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon*, Acta Cryst., 3, 107-121, **1950**

[Gass_2008] : M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, A. K. Geim, *Free-standing graphene at atomic resolution*, Nature Nanotechnology, 3 (11), 676-681, **2008**

[Giem_2007] : A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphène, Nature Materials, 6 (3), 183-191, **2007**

[Gerardin_1991] : C. Gérardin, *Caracterisation par resonance magnetique nucleaire de materiaux ceramiques a base de carbure ou carbonitrure de silicium obtenus par voie polymerique*, Thèse, Université Paris 6, **1991**

[Gerardin_1992] : C. Gerardin, M. Henry, F. Taulelle, NMR characterization of silicon carbides and carbonitrides. A method for quantifying the silicon sites and the free carbon phase, Material Research Society Symposium Proceedings, 271, 777-782, **1992**

[Gern_1997] : F. H. Gern, R. Kochendörfer, *Liquid silicon infiltration : description of infiltration dynamics and silicon carbide formation*, Composites Part A, 28A, 355-364, **1997**

[Gillard_2015] : A. P. Gillard, G. Couégnat, O. Caty, A. Allemand, P. Weisbecker, G. L. Vignoles, *A quantitative, space-resolved method for optical anisotropy estimation in bulk carbons*, Carbon, 91, 423–435, **2015**

[Girit_2009] : Ç. Ö. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C.-H. Park, M. F. Crommie, M.L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Graphene at the edge : Stability and dynamics*, Science, 323 (5922), 1705-1708, **2009**

[Goupy_2006] : J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expérience, 3^{ime}*, Livre édition DUNOD, série conception, **2006**

[Greil_1999] : P. Greil, *Near net shape manufacturing of ceramics*, Materials Chemistry and Physics, 61, (1), Pages 64-68, **1999**

[Greil_2000] : P. Greil, P*olymer Derived Engineering Ceramics*, Advanced Engineering Materials, 2, (6), **2002**

[Guette_2002] : A. Guette ; R. Naslain ; R. Pailler ; S. Labruquere ; *"Internal protection of C/C composites by boron-based compounds"*, Journal of the European Ceramic Society, 987-999, **2002**

[Han_1994] : J. C. Han, X. D. He, S. Y. Du, *Oxidation and ablation of 3D carbon-carbon composite at up to 3000°C*, Carbon, 33, 473-478, **1995**

[Hartman_1987] : J.S. Hartman, M.F. Richardson, B.L. Sherriff, B.G. Winsborrow, *Magic Angle Spinning NMR studies of silicon carbide : polytypes, impurities, and highly inefficient Spin-Lattice relaxation*, Journal of the American Chemical Society, 109, 6059-6067, **1987**

[Hashimoto_2004] : A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, *Direct evidence for atomic defects in graphene layers*, Nature, 430 (7002), 870-873, **2004**

[Hopfe_1995] : V. Hopfe, H. Mosebach, M. Erhard. M. Meyer, *In-situ FTIR emission spectroscopy in a technological environment : chemical vapour infiltration (CVI) of SiC composites*, Journal of Molecular Structure, 347, 331-342, **1995**

[Houdayer_1981] : M. Houdayer, J. Spitz, D. Tran Van, *Procédé de densification d'une structure poreuse*, Patent n° 81.22163, **26/11/1981**

[Houdayer_1984] : M. Houdayer, J. Spitz, D. Tran Van, *Process for the densification of a porous structure*, US Patent n°4.472.454, **18/09/1984**

[Hu_2003] : Z.J. Hu , W.G.Zhang, K.J. Hüttinger, B. Reznik,D. Gerthsen, *Influence of pressure, temperature and surface area /volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposited from methane*, Carbon, 41(4), 749-758, **2003**

[Hu_2010] : C. Hu, Y. Sakka, B. Jang, H. Tanaka, T. Nishimura, S. Guo, S. Grasso, *Microstructure and properties of ZrB2-SiC and HfB2-SiC composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) using $TaSi_2$ as sintering aid*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 118 (11), 997-1001, **2010**

[Hun_2011] : N. Hun, *Mécanismes et cinétiques d'oxydation du SiC à hautes températures et faibles pressions d'oxygène ; Application au gainage des réacteurs rapides à gaz*, Thèse, Université de Bordeaux 1, N° ordre 4453, **2011**

[Hüttinger_1999] : K. J. Hüttinger, W. Benzinger, *Chemistry and kinetics of Chemical Vapor Infiltration of Pyrocarbon : VI.Mechanical and structural properties of infiltrated carbon fiber felt*, Carbon, 37, 1311-1322, **1999**

[Ichard_2002] : J.C Ichard, *Composites à matrice céramique à conductivité thermique améliorée*, Thèse, Université de Bordeaux 1, N° 2625, **17 décembre 2002**

[Ionescu_2012] : E. Ionescu, H.J. Kleebe, R. Riedel, *Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs) : preparative approaches and properties*, Chemical Society Reviews, 41, 5032–5052, **2012**

[Jahn_1937] : H. A. Jahn, E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*, Proceedings of the Royal Society London A, 161 (A905), 220-235, **1937**

[Jain_2010] : D. Jain, K. M. Reddy, A. Mukhopadhyay, B. Basu, *Achieving uniform microstructure and superior mechanical properties in ultrafine grained $TiB_2 - TiSi_2$ composites using innovative multi stage spark plasma sintering*, Materials Science and Engineering A, 528, 200-207, **2010**

[Jeong_2008] : B. W. Jeong, J. Ihm, G.-D. Lee, *Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pairs in graphène*, Physical Review B - Condensed Matter And Materials Physics, 78 (16), art. N○ 165403, **2008**

[Jons_1999] : R.Jones, A.Szweda, D.Petrak, *Polymer derived ceramic matrix composites*, Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 30 (4), 569-575, **1999**

[Kadam_2010] : S.T. Kadam, S.S. Kim, *Catalyst-free silylation of alcohols and phenols by promoting HMDS in CH_3NO_2 as solvent*, Green Chem, 12, 94-98, **2010**

[Kadla_2002] : J.F Kadla, S. Kubo, R.A. Venditti, R.D. Gilbert, A.L. Compere, W. Griffith, *Lignin-based carbon fibers for composite fiber application*, Carbon, 40 (15), 2913-2920, **2002**

[Katoh_2010] : Y. Katoh, L. L. Snead, T. Nozawa, S. Kondo, J. T. Busby, *Thermophysical and mechanical properties of near-stoichiometric fiber CVI SiC/SiC composites after neutron irradiation at elevated temperatures*, Journal of Nuclear Materials, 403, 48–61, **2010**,

[Katoh_2014] : Y. Katoh, K. Ozawa, C. Shih, T. Nozawa, R. J. Shinavski, A. Hasegawa, L.L. *Snead, Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications : Properties and irradiation effects*, Journal of Nuclear Materials, 448, 448-476, **2014**

[Kim_2015] : K.J. Kim, J.H. Eom, Y.W. Kim, W.S. Seo, *Electrical conductivity of dense, bulk silicon-oxycarbide ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, 35, 1355-1360, **2015**

[Kleebee_2001] : H.-J. Kleebe, C. Turquat, G.D. Sorarù, *Phase Separation in an SiCO Glass Studied by Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy*, J. Am. Ceram. Soc., 84 (5)] 1073–80, **2001**

[Knibbs_1971] : R.H. Knibbs, *The use of polarized light microscopy in examining the structure of carbon fibres*, Journal of Microscopy, 94 (3), **1971**

[Ko_1989] : F.K Ko, *Preform fiber architecture for ceramic-matrix composites*, American Ceramic Society Bulletin, 68, **1989**

[Kotani_2003] : M. Kotani, T. Inoue, A. Kohyama, Y. Katoh, K. Okamura, *Effect of SiC particle dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer-derived SiC/SiC composite*, Materials Science and Engineering : A, 357 (1–2), Pages 376-385, **2003**

[Kroll_2003] : P. Kroll, *Modelling and simulation of amorphous silicon oxycarbide*, Journal of Materials Chemistry, 13, 1037-1042, **2003**

[Kroll_2005] : P. Kroll, *Modeling the 'free carbon' phase in amorphous silicon oxycarbide*, Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (12–13), 1121-1126, **2005**

[Kroll_2010] : P. Kroll, *Ab-Initio Simulations of Silicon Oxycarbide Ceramics*, Materials Science and Technologie (Ms&T, 10) Glass and optical materials, 156-166, **2010**

[Kroll_2014] : P. Kroll, J.P. Nimmo, *First Principles Calculations and Analysis of ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts in Silicon Oxycarbide Ceramics*, J. Phys. Chem., 118, 29952-29961, **2014**

[Lacoste_2002] : M. Lacoste, A. Lacombe, P.Joyez, R. A Ellis, J. C. Lee, F. M. Payne, *Carbon/Carbon extendible nozzles*, Acta Astronautica, 50 (6), 357-367, **2002**

[Laduye_2016] : G. Laduye, *CVD du carbure de silicium à partir du systèeme SiH_xCl_{4-x}/CyHz/H2 : étude expérimentale et modélisation*, Thèse, Université de Bordeaux, **23/09/2016**

[Laffon_1989] : C. Laffon, A. M. Flank, P. Lagarde, M. Laridjani, R. Hagege, P. Olry, J. Cotteret, J. Dixmier, J. L. Miquel, H. Hommel, A. P. Legrand, *Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods*, Journal of Materials Science, 24

(4), 1503–1512, **1989**

[Lahiri_2010] : J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill, *An extended defect in graphene as a metallic wire*, Nature Nanotechnology, 5 (5), 326-329, **2010**

[Lallemend_2005] : M. Lallemand, *Transfert en changement de phase – Ebullition libre, Chapitre : Transferts thermiques*, Techniques de l'Ingénieur : Réf. BE8235, **2005**

[Langlais_2005] : F. Langlais, H. Le Poche, J. Lavenac, O.Feron, *Multiple experimental investigation for understanding CVD mechanism. Example of laminar pyrocarbon deposition*, Electrochemical Society. Proceedings, PV2005-9, 73-86, **2005**

[Lanfant_2014] : B. Lanfant, *Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone*, Thèse, Université Paris Sud, **24/10/2014**

[Le Coustumer_1993] : P.Le Coustumer, M.Monthioux, A.Oberlin, Understanding Nicalon fibre, Journal of the European Ceramic Society, 11 (2), 95-103, **1993**

[Leidenfrost_1756] : J. G. Leidenfrost, *De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus*, Duisburg, **1756**

[Lee_2003] : H.J. Lee, K.S. Oh, C.K. Choi, *The mechanical properties of the SiOC(–H) composite thin films with a low dielectric constant*, Surface and Coatings Technology, 171, 296-301, **2003**

[Lee_2005] : G.-D. Lee, C. Z. Wang, E. Yoon, N.-M. Hwang, D.-Y. Kim, K. M. Ho, *Diffusion, coalescence, and reconstruction of vacancy defects in graphene layers*, Physical Review Letters, 95 (20), 1-4, **2005**

[Le Poche_2003] : H. Le Poche, *Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse*, Thèse, Université de Bordeaux 1, N° 2657, **2003**

[Le Poche_2005] : H. Le Poche, X. Bourrat, M.-A. Dourges, G.L. Vignoles, F. Langlais, *Influence of the gas phase maturation on the CVD/CVI process and the micro-texture of laminar pyrocarbon from propane*, Proceedings of the HT-CMC5 congress, M. Singh, R. J. Kerans, E. Lara-Curzio and R. Naslain eds, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 81-86, **2005**

[Liegault_2017] : C. Lièbgaut, *Élaboration de composites à matrice céramique ultra-réfractaire résistants aux très hautes températures sous flux gazeux*, Thèse, Université de Bordeaux, **20/03/2017**

[Liu_1998] : Q. Liu, L.V. Interrante, T. Apple, *Role of precursor molecular structure on the microstructure and high temperature stability of silicon oxycarbide glasses derived from methylene-bridged polycarbosilanes*, Chememistry of Materials, 10, 4047-4054, **1998**

[Liu_2010] : Z. Liu, S. Zhang, H. Li, W. Li, J. Ren, *Preparation of C/C composites using n-butyl alcohol*, Journal of solid rocket technology, **2010**

[Liu_2011] : Z. Liu, S. Zhang, H. Li, W. Li, *Microstructures and mechanical behavior of C/C Composites prepared by ICVI using n-propanol as precursor*, Journal of inorganic materials, **2011**

[Loumagne_1995(1)] : F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, *Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH_3SiCl_3/H_2 gas precursor*, Journal of Crystal Growth, 155, 198-204, **1995**

[Loumagne_1995(2)] : F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, *Reactional mechanisms of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from CH_3SiCl_3/H_2 gas precursor*, Journal of Crystal Growth, Vol. 155, pp. 205-213,**1995**

[Lu_2012] : C. Lu, L. Cheng, C. Zhao, L.Zhang, F. Ye, *Effects of residense time and reaction conditions on the deposition of SiC from methyltrichlorosilane and hydrogen*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 9, 642-649, **2012**

[Luo_2004] : . Luo, T. Liu, J. Li, H. Zhang, Z. Chen, G. Tian, *Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity*, Carbon, 42, 2887-2895,**2004**

[Lusk_2008] : M. T. Lusk, L. D. Carr, *Nanoengineering defect structures on graphène*, Physical Review Letters, 100 (17), art. N° 175503, **2008**

[Ma_2009] : J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, E. Wang, *Stone-Wales defects in graphene and other planar sp^2 -bonded materials*, Physical Review B - Condensed Matter And Materials Physics, 80 (3), art. N○ 033407, **2009**

[Malhotra_2018] : B. D. MalhotraMd, A. Ali, Chapter 7 – *Nanostructured Biomaterials for In Vivo Biosensors*, Nanomaterials for Biosensors, 183-219, **2018**

[Mallet-ladeira_2014] : P. Mallet-Ladeira,P. Puech, P. Weisbecker, G.L. Vignoles, M. Monthioux, *Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2-5 nm range*, Appl. Phys. A, 114(3), 759-763, **2014**

[Massiot_2002] : D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra*, Magnetic Resonance Chemistry, 40, 70-76, **2002**

[Mazo_2012] : M.A. Mazo, A. Nistal, A.C. Caballero, F. Rubio, J. Rubio, J.L. Oteo, *Influence of processing conditions in TEOS/PDMS derived silicon oxycarbide materials. Part 1 : Microstructure and properties*, Journal of the European Ceramic Society, 33, 1195-1205, **2013**

[Mazo_2016] : M.A. Mazo, A. Tamayo, J. Rubio, *Advanced silicon oxycarbide-carbon composites for high temperature resistant friction systems*, Journal of the European Ceramic Society, 36, 2443-2452, **2016**

[Mazo_2017] : M.A. Mazo, A. Tamayo, A.C. Caballero, J. Rubio, *Electrical and thermal response of silicon oxycarbide materials obtained by spark plasma sintering*, Journal of the European Ceramic

Society, 37, 2011-2020, **2017**

[McKee_1986] : D.W. McKee, *Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites*, Carbon, 25, 551-557, **1987**

[Mersen] : https ://www.mersen.com/uploads/tx_mersen/19-nuances-graphite-mersen.pdf

[Meyer_2008] : J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes*, Nano Letters, 8 (11), 3582-3586, **2008**

[Morcos_2008] : R. M. Morcos, A. Navrotsky, T. Varga, *Energetics of SixOyCz Polymer-Derived Ceramics Prepared Under Varying Conditions*, J. Am. Ceram. Soc., 91, 9, 2969-2974, **2008**

[Moyan_2007] : C. Moysan, R. Riedel, R. Harshe, T. Rouxel, F. Augereau, *Mechanical characterization of a polysiloxane-derived SiOC glass*, Journal of the European Ceramic Society, 27, 397-403, **2007**

[Mills_1982] : A. A. Mills, J. D. Fry, *Rate of evaporation of hydrocarbons from hot surface : Nukiyama and Leidenfrost*, European Journal of Physics, 3, 152-154, **1982**

[Muttin_1999] : P. H. Muttin, *Control of the composition and structure of silicon oxycarbide and oxynitride glasses derived from polysiloxane precursors*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 14, 27-38, **1999**

[Narcy_1996] : B. Narcy, *Développement d'un procédé nouveau de densification rapide pour l'élaboration de matériaux composites à matrice céramique*, Thèse, Université de Lyon I, N°032-95, **1996**

[Naslain_2001] : R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel, F. Lamouroux, *Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI*, Solid State Ionics, 41-142, 541-548, **2001**

[Naslain_2003] : R. Naslain, F. Christin, *SiC-Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines*, Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines, 28 (9) 654-658, **2003**

[Naslain_2004] : R. Naslain, *Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors : an overview*, Composites Science and Technology, 64 (2), 155-170, **2004**

[Naslain_2005] : R. Naslain, *SiC-Matrix Composites : Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Application*, International Journal of Applied Ceramic, **2005**

[Ningbo_2015] : N. Liao, B. Zheng, H. Zhou, W. Xue, *Effect of carbon content on the structure and electronic properties of silicon oxycarbide anodes for lithium-ion batteries : a first-principles study*, Journal of Materials Chemistry A, 3, 5067-5071, **2015**

[Noda_1992] : T.Noda, H.Araki, F.Abe, M.Okada, *Microstructure and mechanical properties of CVI carbon fiber/ SiC composites*, Journal of Nuclear Materials, 191–194, Part A, 539-543, **1992**

[Norinaga_2006] : K. Norinaga, O. Deutschmann, K.J. Hüttinger, *Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons*, Carbon, 44(9), 1790–1800, **2006**

[Nukiyama_1966] : S. Nukiyama, *The maximum and minimum values of the heat Q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 9 (12), 1419-1433, **1966**

[Oberlin_1979] : A. Oberlin, *Application of dark-field electron microscopy to carbon study*, Carbon, 17 (1), 7-20, **1979**

[Oberlin_1984] : A. Oberlin, J.Goma, J.N. Rouzaud, *Techniques for studying structures and textures (microtextures) of carbon materials*, J. de Chimie Physique 81 (11-12), 701-710, **1984**

[Opila_1997] : E.J Opila, *Paralinear Oxidation of CVD Sic in Water Vapor*, Journal of the american society, 80 (1) 197-205, **1997**

[Pantano_1999] : C.G Pantano, A.K Singh, H. Zhang, *Silicon Oxycarbide Glasses*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 14, 7-25, **1999**

[Papasouliotis_1998] : G. Papasouliotis, S. Sotirchos, *Hydrogen chloride effects on the CVD of silicon carbide from methyltrichlorosilane, Chemical Vapor Deposition*, 4, 235-246, **1998**

[Parmentier_2000] : J. Parmentier, G.D Sorarù, F. Babonneau, *Influence of the microstructure on the high temperature behaviour of gel-derived SiOC glasses*, Journal of the European Ceramic Society, 21, 817-824, **2001**

[Pasquier_1998] : S.Pasquier, J.Lamon, R.Naslain, *Tensile static fatigue of 2D SiC/SiC composites with multilayered (PyC–SiC)$_n$ interphases at high temperatures in oxidizing atmosphere*, Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 29 (9-10), 1157-1164, **1998**

[Peterson_2000] : P.F Peterson, M. Gutmann, T. Profen, S.J.L. Billinge, *PDFgetN : A userfriendly program to extract the total scattering structure function and the pair distribution function from neutron powder diffraction data*, Appl. Cryst. 33, 1192-1192, **2000**

[Puyoo_2010] : G. Puyoo, G. Chollon, R. Pailler, F. Teyssandier, Description thermodynamique de la phase oxycarbure de silicium, Si-C-O, Conférence Matériaux 2010, 18-22 octobre **2010**

[Puyoo_2012] : G. Puyoo, *Augmentation de la durée de vie de composites à matrice céramique : rôle des fibres Si-C-O et des interphases B-C-N*, Thèse, université de Bordeaux 1, N° 4497, **09/03/2012**

[Quet_2007] : A. Quet, *Composites de friction à matrice céramique : relation composition / structure / comportement tribologique*, Thèse, Université de Bordeaux 1, N° 3512, **2007**

[Ramsdell_1947] : L.S. Ramsdell, *Studies on SiC*, American Mineralogist, 32, 64-82, **1947**

[Reaz_2015] H. Reza, F. Nafiseh, A. Kobra, *Mild and efficient silylation of alcohols under ambient*

and solvent-free conditions with phosphorus pentoxide supported on alumina (P_2O_5/Al_2O_3) as catalyst, Research on Chemical Intermediates, 41(2), 947-954, **2015**

[Renlund_1991] : G.M. Renlund, S. Prochazka, *Silicon oxycarbide glasses : Part II. Structure and properties*, Journal of Materials Research, 6 (12), **1991**

[Rebillat_1998] : F. Rebillat, J. Lamon, R. Naslain, E. Lara-Curzio, M.K. Ferber, T.M. Besmann, *Properties of Multilayered Interphases in SiC/SiC Chemical-Vapor-Infiltrated Composites with "Weak" and "Strong" Interfaces*, Journal of the Americain Ceramic Society, **1998**

[Regiani_2014] : I. Regiani, R.L. Novais, J.J. Sousa Dos Santos, *Differences in Pyrocarbon Matrices Made by Fb-Cvi with Organic Precursors*, Developments in Strategic Materials and Computational Design V, 237-243, **2014**

[Reznik_2002] : B. Reznik, K. J. Hüttinger, *On the terminology for pyrolytic carbon*, Carbon, 40(4), 621–624, **2002**

[Ren_2015] : J. Ren, K. Li, , S. Zhang, X. Yao, S. Tian, Preparation of carbon/carbon composite by pyrolysis of ethanol and methane, *Materials and Design*, 65,174-178, **2015**

[Ren_2016] : J. Ren, K. Li, , S. Zhang, X. Yao, H. Li, *Preparation of high texture three-dimensional braided carbon/carbon composites by pyrolysis of ethanol and methane* , Ceramics International, 2 (42), 2887-2891, **2016**

[Rouxel_1999] : T. Rouxel, G. Massouras, G.D. Sorarù, *High temperature behavior of a gel-derived SiOC Glass : elasticity and viscosity*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 14, 87-94, **1999**

[Rovillain_1999] : D. Rovillain, *Procédé de densification rapide et caractérisation de composites carbone/carbone*, Thèse, Université de Bordeaux 1, N° 2067, **1999**

[Rovillain_2001] : D. Rovillain, M. Trinquecoste, E. Brunetona, A. Derre, P. David, P. Delhae, *Film boiling chemical vapor infiltration : An experimental study on carbon/carbon composite materials*, Carbon, 39, 1355-1365, **2001**

[Rouzaud_1983] : J.-N. Rouzaud, A. Oberlin, C. Beny-Bassez, *Carbon films : Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy)*, Thin Solid Films 105 (1), 75–96, **1983**

[Saha_2006] : A. Saha, R. Raj, D.L. Williamson, *A model for nanodomains in polymer-derived SiOC*, Journal of the Americain Ceramic Society, 90 (2), 578-583, **2006**

[Sasaki_1987] : Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato, K. Okamura, *Raman study of fibers made from polycarbosilane*, Journal of Material Science, 22 (2), 443-448, **1987**

[Sallaberry_2015] : F. Sallaberrya, A. García de Jalóna, F. Zaversky, A. J. Vázquez, A. López-Delgado, A.Tamayo, M. A. Mazo, *Towards standard testing materials for high temperature solar receivers*, Energy Procedia, 69, 532-542, **2015**

[Sauder_2001] : C. Sauder, *Relation microstruture/propriétés à haute température dans les fibres et matrice carbone*, Thèse, Université de Bordeaux 1, N°2477, **20/12/2011**

[Sauder_2005] : C. Sauder, J. Lamon, R. Pailler, *The tensile behavior of carbon fibers at high temperatures up to 2400°C*, Carbon, 42 (4), 715-725, **2005**

[Savage_1993] G. Savage,*Carbon-Carbon composites*, Chapman & Hall Edition, 323-358, **1993**

[Scarmi_2005] : A.Scarmi, G.D.Sorarù, R.Raj, *The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behavior of amorphous silicon oxycarbide above 1273 K* , Journal of Non-Crystalline Solids, 351 (27-29), 2238-2243, **2005**

[Scherrer_1918] : P. Scherrer, *Bestimmung der Gröβ und der inneren Struktur von Kolloidteilchenmittels Röntgenstrahlen*, Gôttinger Nachrichten Math. Phys. 2, 98-100, **1918**

[Schmidt_2017] : M. Schmidt, *Développement de matrice Si-C-(B,N) de composites à renfort fibreux par modification chimique de polycarbosilanes/polysilazanes*, Thèse, Univertité de Montpellier, **27/11/2017**

[Serre_2013] : A. Serre, *Développement du procédé de densification rapide appliqué au carbure de silicium*, Thèse, Université d'Orléan, **2013**

[Shin_2001] : R. Sreeja, B. Swaminathan, A. Painuly, T. V. Sebastian, S. Packirisamy, *Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites*, Materials and Engineering B, Vol. 168, 204-207, **2010**

[Sorarù_1996] : G.D Sorarù, E. Dallapiccola, G. D'Andrea, Mechanical characterization of sol-gel-derived silicon oxycarbide glasses, Journal of the americain society, 78 (9), 2074-80, **1996**

[Sorarù_1999] : G.D. Sorarù, D. Suttor, *High temperature stability of sol-gel-derived SiOC glasses*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 14, 69-74, **1999**

[Sorarù_2002] : G.D. Sorarù, S. Modena, Chemical durability of silicon oxycarbide glasses, Journal of the American Ceramic Society, 85 (6), 1529-36, **2002**

[Sreedhar_2012] : B. Sreedhar, V.S. Rawat, Tetrabutylammonium Bromide : *Effective promoter both in silylation and alkene formation via dehydration of alcohols*, Journal of Applicable Chemistry, 1 (2), 174-181, **2012**

[Sreeja_2010] : R. Sreeja, B. Swaminathan, A. Painuly, T. V. Sebastian, S. Packirisamy, *Allylhydridopolycarbosilane (AHPCS) as matrix resin for C/SiC ceramic matrix composites*, Materials and Engineering B, 168, 204-207, **2010**

[Starr_1988] : T.L. Starr, Deposition kinetics in forced flow / thermal gradient CVI, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 9, 7-8, pp. 803-812, **1998**

[Stone_1989] : A. J. Stone, D. J. Wales, *Theoretical studies of icosahedral C60 and some related*

species, Chemical Physics Letters, 128 (5-6), 501-503, **1986**

[Streitwieser_2006] : D. A. Streitwieser, N. Popovska, H. Gerhard, *Optimization of the ceramization process for the production of three-dimensional biomorphic porous SiC ceramics by chemical vapor infiltration (CVI)*, Journal of the European Ceramic Society, 26 (12), 2381-2387, **2006**

[Sudo_1992] : K. Sudo K. Shimizu, *A new carbon fiber from lignin*, Journal of polymer applied science, 4 (1) **1992**

[Suttor_2005] : D. Suttor, T. Erny, P. Greil H. Goedecke, T. Haug, *Fiber-Reinforced Ceramic-Matrix Composites with a Polysiloxane/Boron-Derived Matrix*, Journal of the Americain Ceramic Society, **2005**

[Suyal_1999] : N. Suyal, D. Hoebbel, M. Mennig, H. Schmidt, A solid state ^{29}Si and ^{13}C NMR study on the synthesis of thin silicon–oxycarbide glass sheets by a sol–gel route, Journal of Materials Chemistry, 9, 3061-3067, **1999**

[Taillet_2014] : B. Taillet, *Procédés alternatifs pour l'élaboration de matériaux composites à matrice céramique*, Thèse, Université de Bordeaux 1, **2014**

[Technique de l'ingénieur PyC_2015] : Vignoles G. L., Weisbecker P., Leyssale J.-M., Jouannigot S., Chollon G., *Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances, Techniques de l'ingénieur*, ref NM3150, **2015**, http ://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/innovations-th10/nanomateriaux-elaboration-proprietes-et-applications-42195210/carbones-pyrolytiques-ou-pyrocarbones-des-materiaux-multiechelles-et-multiperformances-nm3150/

[Terrones_2000] : H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.-C. Charlier, P. M. Ajayan, *New metallic allotropes of planar and tubular carbon*, Physical Review Letters, 84 (8), 1716-1719, **2000**

[Tillu_2004] : V.H. Tillu, V.H. Jadhav, H.B. Borate, R.D. Wakharkar, *Solvent free selective silylation of alcohols, phenols and naphthols with HMDS catalyzed by H-β zeolite*, Arkivoc, (xiv) 83-88, **2004**

[Tong_2012] : Y. Tong, S. Bai, H. Zhang, K. Chen, *C/C–SiC composite prepared by Si–10Zr alloyed melt infiltration*, Ceramics International, 38, 3301-3307, **2012**

[Toyota_2014] : *High efficiency SiC power Semiconductor*, congress Automotive Engineering, 2014 Yokohama, Japon, **20/05/2014**

[Tuinstra_1970] : Tuinstra F., Koenig J. L., *Characterization of graphite fiber surfaces with Raman spectroscopy*, J. Compos. Mater., 4(4), 492-499, **1970**

[Ugeda_2010] : M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, J. M. Gómez-Rodríguez, *Missing atom as a source of carbon magnetism*, Physical Review Letters, 104 (9), art. N○ 096804, **2010**

[Vaβen_1996] : R. Vaβen, A. Kaiser, J. Förster, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *Densification of ulfrafine SiC powders*, Journal of Materials Science, 31, 3623-3637, **1996**

[Vallerot_2004] : J.M. Vallerot, *Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique*,

Thèse, Université Bordeaux 1, N° 2875 **2004**

[Vallerot_2004_2] : J.M Vallerot, G. Chollon, M. Couzi, X. Bourrat, *UV Raman of pyrocarbons, interests in the deconvolution of visible Raman spectra*, Proceedings of the 26th Triennial Conf. on Carbon, Providence, **11-17 July 2004**

[Vallerot_2006] : J.-M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, G. Chollon, *Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques*, Carbon, 44(9), 1833-1844, **2006**

[Varga_2007] : T. Varga, A. Navrotsky, J.L. Moats, R.M. Morcos, *Thermodynamically stable $Si_xO_xC_z$ polymer-like amorphous ceramics*, Journal of the American society, 90 (10), 3213-3219, **2007**

[Verma_1966] : A.A. Verma, P. Krishna, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, Wiley , New York, **1966**

[Vignoles_2004] : G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge, N. Bertrand, *CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors*, Surface and Coatings Technology, 188–189, 241– 249, **2004**

[Vilfayeau_2013] : J. Vilfayeau, *Modélisation numérique du procédé de tissage des renforts fibreux pour matériaux composites*, Thèse, INSA de Lyon, N° 2014ISAL0026 **2013**

[Wang_2006] : J. Wang, J. Qian, G. Qiao, Z.H. Jin, *Improvement of film boiling chemical vapor infiltration processfor fabrication of large size C/C composite*, Materials Letters, 60, 1269-1272, **2006**

[Wang_2012(1)] : Y. Wang, X. Zhu, L. Zhang, L. Cheng, *C/C–SiC–ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with $Si_0 \cdot 87 Zr_0 \cdot 13$ alloy*, Ceramics International, 38 (5), 4337-4343, **2012**

[Wang_2012] : Z. Wang, L. Gao, Y. Ding, B. Wu, H. Zhou, P. He, S. Dong, *Microstructure observation and analysis of 3D carbon fiber reinforced SiC-based composites fabricated through filler enhanced polymer infiltration and pyrolysis*, Ceramics International, Volume 38, Issue 1, Pages 535-540, **2012**

[Warner_2009] : J. H. Warner, M. H. Rümmeli, L. Ge, T. Gemming, B. Montanari, N. M. Harrison, B. Büchner, G. A. D. Briggs, *Structural transformations in graphene studied with high spatial and temporal resolution*, Nature Nanotechnology, 4 (8), 500-504, 2009

[Warren_1941] : B. E. Warren, *X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices*, Physical Reviews, 59(9), 693-698, **1941**

[Watahiki_2003] : T. Watahiki, M. Matsuzaki, T. Oriyama, *A novel and simple method for the silylation of alcohols in DMSO–hexane without a catalyst*, Green Chemistry, 5 ,82-84, **2003**

[Widgeon_2010] : S. J. Widgeon, S. Sen,G. Mera, E. Ionescu, R. Riedel, A. Navrotsky, *^{29}Si and ^{13}C Solid-State NMR Spectroscopic Study of Nanometer-Scale Structure and Mass Fractal Characteristics of Amorphous Polymer Derived Silicon Oxycarbide Ceramics*, Chemistry of Materials, 22, 6221–6228 6221, **2010**

[Wu_2002] : Q. Wu, D. Pan, *A New Cellulose Based Carbon Fiber from a Lyocell Precursor*, Sage journal, 72 (5), **2002**

[Yan_2008] : X. Yan, S. Zhang, H. Li, W. Li, X. Zhang, Carbon/carbon composites prepared by an ethanol pyrolysis, New carbon materials, **2008**

[Zhong_2017] : Q. Zhong, X. Zhang, S. Dong, J. Yang, J. Hu, L. Gao, P. He, H. Zhou, Z. Wang, Y. Ding, *Reactive melt infiltrated C_f/SiC composites with robust matrix derived from novel engineered pyrolytic carbon structure*, Ceramics International, 43 (7), 5832-5836, **2017**

[Ziegler_1999] : G.Ziegler, I.Richter, D.Suttor, *Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix : processing, matrix formation and properties*, Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 30 (4), 411-417, **1999**

[Zou_2010] : L. Zou, N. Wali, J.M Yang, N.P. Bansal, D. Yan, *Microstructural Characterization of a C_f/ZrC Composite Manufactured by Reactive Melt Infiltration*, Applied ceramic technologie, 8 (2), 329-341, **2010**

Élaboration par caléfaction de revêtements carbone, oxycarbure et carbure pour des composites à matrice céramique à vocation aéronautique et nucléaire

L'essor des matériaux composites à matrice céramique dans les domaines de l'aéronautique, du spatial et du nucléaire force le développement de nouveaux matériaux et procédés associés afin de répondre à l'exigence toujours plus poussée de ces secteurs d'activité. La course à la réduction des coûts de fabrication a notamment contribué à ces développements. Dans cet objectif, le LCTS contribue à développer un moyen original et alternatif pour la synthèse d'interphases et de matrices des CMC par densification du renfort fibreux : le procédé dit « de caléfaction ».
Ces travaux de recherche ont pour principal objectif l'étude de précurseurs originaux pour l'élaboration de matériaux pyrocarbone (pyC) et Si-O-C par ce procédé. Ce mémoire s'articule ainsi autour de 2 parties expérimentales que sont i) l'élaboration de revêtements pyC à partir de précurseurs alcools et ii) l'élaboration de revêtements Si-O-C à partir de précurseurs organosilylés.
Les diverses techniques de caractérisation physico-chimique utilisées, couplées aux nombreuses expériences réalisées dans ces travaux ont permis de relier la structure et/ou la composition chimique des revêtements obtenus aux paramètres expérimentaux utilisés (précurseurs, températures et durées d'élaboration). Des conditions optimales de préparation de PyC de très haute qualité à partir d'alcools ont été obtenues. Quant au système Si-O-C, il est montré que la structure et la composition des dépôts dépendent des conditions.

Mots-clés : caléfaction ; revêtement ; PyC ; Si-O-C ; caractérisations

---

Carbon, carbide and oxycarbide coating fabrication by film boiling chemical deposition for ceramic matrix composite for aeronautical and nuclear purposes

The growth of ceramic matrix composite (CMC) in the fields of aeronautic, spatial and nuclear pushes the development of new material and associated processes in order to answer to the tough requirements in this business sectors. Fabrication cost savings, in particular, has helped these improvements. In this aim, the LTCS has contributed to develop an original and alternative device for the synthesis of CMC's interphases and matrices : the "film boiling densification".
This PhD as for key objective the study of original precursors for PyC and Si-O-C fabrication using this process. This manuscript is divided into two experimental parts dedicated to : i) the fabrication of carbon coatings from alcohols and ii) the fabrication of Si-O-C coatings from silylated precursors.
The diverse characterization technics coupled to the numerous experiments permitted to connect the coatings structure and/or the chemical composition to the experimental parameters (precursor, temperature, duration). Optimal conditions were found for the preparation of high quality PyC from alcohols. For Si-O-C system, it is show that structure and chemical composition depends on experimental conditions.

Keywords : film boilong ; coating ; PyC ; Si-O-C ; characterization