HAL
open science

Elaboration de composites céramiques oxyde/oxyde par caléfaction

Clémence Besnard

To cite this version:

Clémence Besnard. Elaboration de composites céramiques oxyde/oxyde par caléfaction. Matériaux. Université de Bordeaux, 2019. Français. NNT : 2019BORD0162 . tel-02351971

HAL Id: tel-02351971

https://theses.hal.science/tel-02351971v1

Submitted on 6 Nov 2019

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

Clémence BESNARD

Ingénieur diplômée de l'École Nationale Supérieure de Chimie, Physique et Biologie (France)
et de l'Université de Bordeaux (France)

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

ÉLABORATION DE COMPOSITES CÉRAMIQUES OXYDE/OXYDE PAR CALÉFACTION

Soutenue le 10 octobre 2019

Devant la commission d'examen formée de :

M.	J-M. HEINTZ, Professeur, ENSCBP- Bordeaux INP, ICMCB	**Président du jury**
Mme	F. ANSART, Professeur, Université de Toulouse 3, CIRIMAT	**Rapporteur**
Mme	S. BONNAMY, Directrice de Recherche, ICMN	**Rapporteur**
M.	P. BELLEVILLE, Directeur de Recherche, CEA Le Ripault	**Examinateur**
M.	R. LUCAS, Maître de conférences, Université de Limoges, IRCER	**Examinateur**
M.	P. DAVID, Ingénieur Chercheur, CEA Le Ripault	**Invité**
M.	J-F. LÉON, Ingénieur - Dirigeant, Galtenco Solutions	**Invité**
Mme	L. MAILLÉ, Maître de conférences, Université de Bordeaux, LCTS	**Directrice de thèse**
M.	A. ALLEMAND, Ingénieur Chercheur, CEA Le Ripault	**Co-encadrant**

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), Unité mixte de Recherche entre le CNRS, le CEA, SAFRAN Ceramics et l'Université de Bordeaux. Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribués à la réussite de ce travail au sein du LCTS.

Dans un premier temps, je tiens à remercier Gérard VIGNOLES, directeur du LCTS durant ces trois années de thèse, grâce à qui j'ai pu postuler à mon stage qui m'a par la suite ouvert les portes du LCTS. Merci pour les nombreux échanges au cours de ces travaux de stage et de thèse.

Mes sincères remerciement aux membres du jury qui ont évalués ce travail. Je tiens à tous les remercier pour leur disponibilité, leur implication et la richesse des discussions : Florence ANSART, Sylvie BONNAMY, Philippe BELLEVILLE, Jean-Marc HEINTZ et Romain LUCAS. Merci à Florence ANSART et à Sylvie BONNAMY qui en tant que rapporteurs ont pris le temps de lire et d'évaluer mon travail. Merci de m'avoir permis d'avoir un avis avisé extérieur sur ces travaux. Je tiens particulièrement à remercier Philippe BELLEVILLE pour son intérêt, son suivi et son implication dans ce travail. Je souhaite remercier Romain LUCAS pour m'avoir ouvert les portes de l'IRCER et permis de réaliser différents essais. Merci pour votre implication, votre disponibilité et d'avoir partagé vos connaissances scientifiques. Je remercie également Jean-Marc HEINTZ pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Merci pour votre disponibilité et vos conseils avisés pendant ma soutenance ainsi que durant mon cursus scolaire.

Bien sûr, j'adresse mes remerciements à mes encadrants de thèse, Laurence MAILLE et Alexandre ALLEMAND sans qui ce travail n'aurait pas eu lieu. Merci pour votre accompagnement tout le long de ce travail et pour m'avoir accordé votre confiance. Je souhaite remercier Patrick DAVID, ingénieur de suivi CEA, pour ces conseils, son suivi et son implication dans ce travail. Merci à Thierry PIQUERO, ingénieur CEA, pour sa gentillesse et ses conseils avisés.

Cette thèse n'aurait pas pu être aussi complète sans l'aide de diverses collaborations en interne au LCTS et avec d'autre laboratoires. Tout d'abord je souhaite remercier la société Galtenco Solutions avec Jean-François LEON et Samuel COUILLAUD, pour leurs disponibilités, leur intérêt et les conseils qu'ils ont pu apporter à ce travail. J'ai eu la chance de réaliser en partie mon stage post-thèse dans leur société. Merci à Jean-François LEON pour son implication lors de ma soutenance de thèse. Je tiens à remercier Christelle ABASLON et Cybille ROSSY de la Platerforme CESAMO sur le campus de Bordeaux pour leur disponibilité et les nombreux échanges réalisés durant cette thèse. J'adresse un grand merci à l'équipe de Placamat, Michel LAHAYE, Michel MARTINEAU et Christine LABRUGERE pour leurs disponibilités et leurs conseils. Même si la caractérisation de mes matériaux ne fut pas un long fleuve tranquille, tout a été bouclé à temps. Je remercie également Jean-Louis LONGUET pour m'avoir permis de caractériser mes échantillons au CEA Le Ripault. Je remercie Fréderic LOUERAT

pour sa disponibilité lors des essais micro-ondes au CRPP. Enfin, je souhaite remercie l'IRCER de Limoges, Romain LUCAS bien sûr, mais aussi les doctorants qui ont eu la gentillesse de me faire un peu place deux journées dans leur laboratoire et pour leur aide.

Concernant le LCTS, je n'aurais pas assez de ce paragraphe pour exprimer ma reconnaissance en vers tout le personnel du laboratoire. Cette thèse ne serait certainement pas ce qu'elle est aujourd'hui sans eux. Dans un premier temps, je souhaiterais remercier sincèrement toutes les permanents qui ont participés de loin ou de près à ce travail. Merci à Julien DANET, roi de la caractérisation, Muriel ALRIVIE et Laurine LAPUYADE pour leur patience, leur disponibilité et les très nombreux échanges qui ont permis l'avancement de ma thèse. Je tiens à remercier chaleureusement et plus spécifiquement Sébastien COUTHURES pour son implication dans ce travail, sa disponibilité et sa très large gamme de compétences qui m'a permis de mener à bien ce travail et mes stagiaires... Je souhaite remercier Georges CHOLLON, Jérôme ROGER, Francis REBILLAT, Bruno DUBROCA, Thierry MALARD, Olivier CATHY et David DAMIANI pour leur disponibilité et leurs conseils. Merci à la team Safran, Hervé PLAISANTIN, Catherine FRANCOIS, Patrick CAZABAT et Arnaud DELEHOUZE pour leur disponibilité. J'adresse mes remerciements plus spécifiquement à Yann LEPETITCORPS, sans vous je ne serais certainement pas resté au LCTS. Merci à Florence CROIZER et Roger FISCHER. Même si je suis souvent venue vous voir pour vous demander de l'argent (beaucoup), c'était pour le bien du « Petit Matériel » et j'espère que vous ne m'en tiendrez pas trop rigueur... Enfin, je souhaite remercier plus globalement l'ensemble des permanents du LCTS qui favorise une bonne ambiance, un travail collectif et de nombreux échanges au sein du laboratoire.

Je souhaite maintenant remercier tous mes camarades du LCTS, stagiaires, post-doc, et surtout doctorants, toutes promos confondues, sans qui le LCTS ne serait pas le LCTS. Je remercie les stagiaires que j'ai pu encadrer au cours de ces travaux et qui m'ont apporté une aide précieuse et mes co-bureaux d'un temps, Lucille et Najet. Merci à la team foot grâce à laquelle je pourrais enfin dire que j'ai pratiqué ce sport. Merci à la team ciné, même si Marie ne fait pas toujours les bons choix. Merci à mes camarades de promos sans qui tout ça aurait été bien moins sympa. Enfin, merci à mes camarades féminines, et parfois masculines, pour ces discussions passionnantes et divertissantes.

Enfin, je voudrais remercier ma famille pour leur soutien. J'espère que vous avez enfin compris mon travail. Et oui Pauline, ce n'est pas vraiment des meubles suédois. Merci à Maël. Bientôt ton tour.

Table des matières

Introduction générale **13**

Chapitre I : Synthèse bibliographique **15**

I. Etat de l'art sur les composites oxyde/oxyde 17

I.1. Les Composites à Matrice Céramique 17
I.2. Les composites oxyde/oxyde usuels 17
I.3. Matrices et renforts fibreux oxydes usuels 18
I.3.1. Les renforts fibreux 18
I.3.2. Les interphases 20
I.3.3. Les matrices 20
I.4. Caractéristiques structurales des composites oxyde/oxyde 21
I.4.1. Structures 21
I.4.2. Propriétés mécaniques 23
I.5. Procédés conventionnels d'élaboration des composites oxyde/oxyde 24

II. Elaboration de matériaux céramiques par caléfaction 27

II.1. Principe 27
II.2. Procédé 28
II.3. Elaboration de matrices et de revêtements céramiques par caléfaction 31
II.3.1. Carbone 31
II.3.2. Carbure de silicium 35
II.3.3. Autres matrices 41
II.4. Avantages et inconvénients du procédé 43
II.5. Amélioration du procédé 43

III. Matériaux de l'étude 45

III.1 La silice 45
III.1.1. Description et propriétés 45
III.1.2. Procédés d'élaboration 46
III.1.3. Applications aux composites 50
III.2 L'aluminosilicate de baryum 51
III.2.1. Système 51
III.2.2. Polymorphisme 52

III.2.3. Propriétés spécifiques 55
III.2.4. Procédés d'élaboration 56
III.2.5. Applications aux composites 60

IV. Positionnement du sujet 62

Chapitre II : Matériel et Méthodes 63

I. Dispositif expérimental 65

I.1. Montage expérimental 65
I.2. Suivis thermiques 67
I.2.1. Méthode n°1 67
I.2.2. Méthode n°2 67
I.3. Préformes 71

II. Précurseurs 74

II.1. Matière première 74
II.2. Précautions d'utilisation 75

III. Techniques de caractérisation 75

III.1. Caractérisations microstructurales 75
III.1.1. Microscope optique 75
III.1.2. Microscope Electronique à Balayage environnemental 76
III.1.3. Microsonde de Castaing 76
III.1.4. Spectroscopie d'électrons induits par rayons X 77
III.1.5. Spectroscopie d'électron Auger 77
III.1.6. Diffraction des rayons X 77
III.1.7. Spectroscopie Raman 77
III.1.8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 78
III.1.9. Résonnance Magnétique Nucléaire 78
III.2. Caractérisations physico-chimiques 79
III.2.1. Mesure de porosité par analyse d'Image 79
III.2.2. Pesée hydrostatique 79
III.2.3. Pycnomètre à hélium 80
III.2.4. Porosimètre à mercure 81
III.3. Caractérisation de la phase liquide 81
III.3.1. Chromatographie en phase gazeuse couplée spectromètre de masse 81

III.3.2. Analyse Thermogravimétrique 82
III.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 82
III.3.4. Tension de surface : Anneau de Du Noüy 82
III.3.5. Thermo-Calc 83

IV. Conclusion Chapitre II 84

Chapitre III : Elaboration d'un système oxyde simple par caléfaction : la silice 85

I. Elaboration de silice à partir du précurseur orthosilicate de tétraéthyle 87

I.1. Introduction 87
I.2. Démarche expérimentale 87
I.3. Mise en place du protocole expérimental 88
I.3.1. Suivis thermiques (méthode n°1) 89
I.3.2. Analyses microstructurales 91
I.3.3. Exploitation des résultats thermiques et microstructuraux 94
I.3.4. Application de la méthode n°2 95
I.4. Elaboration de revêtements 97
I.4.1. Analyses microstructurales 97
I.4.2. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction chimique 102
I.4.3. Traitements thermiques 104
I.5. Elaboration de composites 108
I.5.1. Evolution microstructurale 108
I.5.2. Point optimal d'élaboration 112
I.5.3. Analyses microstructurales 113
I.5.4. Traitements thermiques 116
I.6. Etude des résidus liquides 117
I.7. Confrontation des résultats avec des techniques usuelles d'élaboration 121
I.7.1. Procédé d'élaboration 121
I.7.2. Structure du matériau 123

II. Elaboration de silice à partir du précurseur orthosilicate de tétraméthyle 126

II.1. Introduction 126
II.2. Démarche expérimentale 126
II.3. Elaboration de revêtements 127
II.3.1. Exploitation des résultats cinétiques 127
II.3.2. Analyses microstructurales 129

II.4. Elaboration de composites 131
II.4.1. Evolution microstructurale 131
II.4.2. Analyses microstructurales 132
II.5. Exploitation des résultats expérimentaux et théoriques 133
III. Conclusion Chapitre III 135

Chapitre IV : Elaboration d'aluminosilicate de baryum par caléfaction 137

I. Elaboration d'un système binaire Al_2O_3-SiO_2 par caléfaction 139

I.1. Introduction 139
I.2. Démarche expérimentale 139
I.3. Elaboration du système Al-O 140
I.3.1. Choix du précurseur 140
I.3.2. Résultats expérimentaux 141
I.4. Elaboration du système Al_2O_3-SiO_2 145
I.4.1. Etude préliminaire de la stabilité et de la réactivité du mélange de précurseurs 145
I.4.2. Etude thermodynamique du mélange 151
I.4.3. Elaboration de revêtements 155
I.4.4. Exploitation des résultats expérimentaux et théoriques 159

II. Elaboration d'un système ternaire Al_2O_3-BaO-SiO_2 par caléfaction 162

II.1. Introduction 162
II.2. Démarche expérimentale 162
II.3. Choix du mélange de précurseurs 163
II.3.1. Précurseurs 163
II.3.2. Etude préliminaire de la stabilité et de la réactivité du mélange de précurseurs 164
II.3.3. Etude thermodynamique du mélange 172
II.4. Résultats expérimentaux 177
II.4.1. Elaboration de revêtements 177
II.4.2. Elaboration de composites 181
II.5. Exploitation des résultats expérimentaux et théoriques 194
III. Conclusion Chapitre IV 198

Conclusion générale et Perspectives 201

Bibliographie 207

Annexe 1 : Caractérisations des résistors et des préformes Nextel™312 223

Annexe 2 : Optimisation du suivi thermique expérimental 225

Annexe 3 : Complément des analyses microstructurales des couches élaborées à partir du TEOS 229

Annexe 4 : Chromatogrammes des résidus liquides et molécules associées (TEOS) 230

Annexe 5 : Compléments des analyses FTIR 234

Annexe 6 : Fragments classiques détectés par spectrométrie de masse 239

Annexe 7 : Calculs thermodynamiques complémentaires pour les mélanges binaires et les mélanges ternaires 240

Annexe 8 : Diffractogrammes des revêtements et des matrices élaborés par caléfaction 243

Annexe 9 : Caractérisations microstructurales et chimiques de l'échantillon de référence pour le BAS hexagonale 247

Annexe 10 : Chauffage par induction 248

Sigles et abréviations

- ATSB : Aluminium Tri-Sec Butoxyde
- BAS : AluminoSilicate de Baryum, $BaAl_2Si_2O_8$
- CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives
- CESAMO : Centre d'Étude Structurale et d'Analyse de Molécules Organiques
- DTE : Coefficient de Dilatation Thermique
- CIRIMAT : Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux
- CMR : Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique
- CMC : Composite à Matrice Céramique
- CMM : Composite à Matrice Métallique
- CMO : Composite à Matrice Organique
- CVD : Chemical Vapor Deposition (Dépôt chimique en phase gazeuse)
- CVI : Chemical Vapor Infiltration (Infiltration chimique en phase gazeuse)
- DRX : Diffraction des Rayons X
- EDS : Energy Dispersive Spectroscopy
- FTIR : Fourier Transformed Infra Red (Infra Rouge à transformée de Fourrier)
- GC-MS : Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse)
- HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
- HF : Haute Fréquence
- HP : Hot Pressing
- ICMCB : Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
- ICMN : Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures
- IRCER : Institut de Recherche sur les Céramiques
- ISM : Institut des Sciences Moléculaires
- Iso_Ba : Isopropoxyde de Baryum dissous dans l'isopropanol (20%m/v)
- LCTS : Laboratoire des Composites ThermoStructuraux
- MEB : Microscope Électronique à Balayage
- MO : Microscopie Optique
- MTS : MéthylTrichloroSilane
- ONERA : Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales
- PLACAMAT : Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux
- PyC : Pyrocarbone
- PyC ISO : Pyrocarbone Isotrope
- PyC LL : Pyrocarbone Laminaire Lisse

- PyC LR : Pyrocarbone Laminaire Rugueux
- PyC LRe : Pyrocarbone Laminaire Régénéré
- RMF : Reverse Match Factor
- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
- SPS : Spark Plasma Sintering
- TEOS : TétraEthyle OrthoSilicate
- TMOS : TétraMéthyle OrthoSilicate
- WIC : Weak Interface Composites
- WMC : Weak Matrix Composites
- XPS : X-ray Photoelectron Spectrometry (spectrométrie photoélectronique X)

Introduction générale

Les évolutions des matériaux dans le cadre des applications pour le spatial, l'aéronautique et le nucléaire sont un challenge permanent. Ces évolutions sont liées entre autres au développement de nouvelles techniques d'élaboration qui permettent d'obtenir des matériaux de plus en plus performants. Les matériaux développés doivent répondre aux attentes particulières de ces domaines telles que la légèreté, la résistance mécanique sous atmosphère corrosive et oxydante et la stabilité chimique à haute température.

Durant ces dernières décennies, de nombreuses études ont porté sur le développement de superalliages métalliques. Or, ces matériaux possèdent une température d'utilisation maximale généralement inférieure à 1300°C et une masse volumique élevée. Ils ne peuvent donc pas être utilisés pour des applications à très haute température où la masse est un enjeu crucial. A partir de ces exigences, les Composites à Matrice Céramique (CMC) ont été envisagés. Les particularités principales de ces composites étudiés au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, LCTS (UMR 5801), sont leur faible densité et leur thermostabilité. Leur principal inconvénient reste le comportement fragile des céramiques monolithiques. Cependant, l'assemblage fibre/matrice céramique rend le matériau tolérant à l'endommagement. Les constituants des CMC les plus utilisés sont le carbure de silicium (SiC), le carbone (C) et le nitrure de bore (BN).

Une famille de CMC jusqu'à présent peu étudiée mais qui depuis plusieurs années connaît un regain d'intérêt est la famille des CMC oxyde/oxyde. En effet, l'amélioration des propriétés mécaniques de ces composites ainsi que la stabilité des fibres oxydes lors des procédés de mise en forme ont permis de relancer les recherches académiques et surtout industrielles. Leur particularité est leur stabilité sous atmosphère oxydante à haute température. A contrario, le nitrure de bore s'oxyde à partir de 1000°C par exemple. Les oxydes les plus utilisés sont la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3) et la mullite ($3Al_2O_3$ - $2SiO_2$). Les fibres alumine, mullite et silice de type Nextel^{TM} commercialisées par la société 3M sont les fibres les plus courantes industriellement. Certains oxydes ternaires tels que l'aluminosilicate de baryum ($BaAl_2Si_2O_8$) intéressent plus particulièrement le Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA). En plus des propriétés caractéristiques aux oxydes citées précédemment, ce composé ternaire possède des propriétés physico-chimiques et plus particulièrement diélectriques qui le rendent intéressant pour des applications dans le domaine de l'électronique et de l'électromagnétisme sous environnement extrême.

Un des freins à l'utilisation des composites oxyde/oxyde est resté longtemps lié aux techniques d'élaboration utilisées. Elles comportent souvent de nombreuses étapes engendrant un temps long d'élaboration et une possible détérioration des propriétés du composite. Par exemple, les techniques les

plus utilisées sont la voie sol-gel et la voie des pré-imprégnés. Ces dernières comportent des étapes successives de séchage, de calcination ou encore de frittage qui engendrent des fissures de retrait au sein du composite.

Dans l'objectif de diminuer les étapes d'élaboration, les recherches se focalisent sur le développement d'un procédé rapide de mise en forme de composites oxyde/oxyde. Un des procédés qui a retenu l'attention du CEA est le procédé rapide de caléfaction. Cette technique originale est déjà utilisée pour réaliser des CMC tels que des C_f/C, C_f/SiO_2 et C_f/SiC à partir d'un précurseur liquide. Cependant, la faisabilité d'élaborer des composites oxyde/oxyde n'a jamais été étudiée.

Cette thèse a pour objectif l'élaboration de composites céramiques oxyde/oxyde par caléfaction. Dans ce cadre, l'élaboration d'oxyde telle que des matrices silice (SiO_2) a été réalisée. L'objectif final de ce travail est l'élaboration du système ternaire aluminosilicate de baryum (BaO - $2SiO_2$ - Al_2O_3) par ce procédé. Pour répondre à cette problématique, ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- **Le Chapitre I** est consacré à une synthèse bibliographique. Il va permettre la mise en place du sujet ainsi que des différents objectifs et problématiques abordés dans ce travail. Dans un premier temps, les composites oxyde/oxyde sur lesquels porte l'étude seront présentés. Dans un second temps, le procédé de caléfaction sera décrit ainsi que les différents travaux déjà réalisés à partir de ce procédé. Enfin, une troisième partie se focalisera sur les matériaux de l'étude : la silice et l'aluminosilicate de baryum. Le positionnement du sujet sera également présenté dans ce Chapitre.
- **Le Chapitre II** introduit les différents moyens expérimentaux utilisés durant cette thèse. Le montage expérimental, les suivis thermiques, les substrats denses, les préformes fibreuses ainsi que les précurseurs utilisés seront présentés. Cette partie permettra de mettre en avant les paramètres expérimentaux importants. Les techniques de caractérisation microstructurale, chromatographique et physique utilisées dans ce travail seront énoncées et décrites.
- **Le Chapitre III** se focalise sur la faisabilité d'élaborer un composite oxyde/oxyde par caléfaction. L'élaboration d'un système Si-O sera décrit. Plusieurs précurseurs seront envisagés tels que l'orthosilicate de tétraéthyle et l'orthosilicate de tétraméthyle. Cette étude permettra de comparer le procédé de caléfaction à d'autres procédés utilisés pour élaborer de la silice.
- **Le Chapitre IV** présente les résultats obtenus pour l'élaboration de systèmes oxydes complexes. Dans un premier temps, des systèmes binaires tels que la mullite ($3Al_2O_3$ - $2SiO_2$) seront étudiés. Dans un second temps, l'élaboration du système ternaire aluminosilicate de baryum sera envisagé.

Ce manuscrit s'achèvera par une conclusion générale qui permettra de mettre en avant les résultats importants de la thèse ainsi que les contributions technologiques apportées au procédé de caléfaction. Des perspectives seront ensuite proposées en vue de futurs projets.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une synthèse bibliographique. Dans un premier temps, un état de l'art sur les composites oxyde/oxyde permettra de définir les matériaux considérés, leurs applications et les procédés d'élaboration usuels. La description des avantages et inconvénients de ces procédés permettra d'introduire le procédé utilisé durant cette thèse : la caléfaction. Les descriptions du principe théorique et du procédé de caléfaction seront réalisées. L'étude des différents travaux réalisés permettra de faire un état de l'art de l'ensemble des matériaux élaborés par caléfaction. Enfin, une dernière partie se focalisera sur les deux matériaux principaux de l'étude : la silice et l'aluminosilicate de baryum. Ce chapitre sera conclu par le positionnement du sujet.

I. Etat de l'art sur les composites oxyde/oxyde

La première partie du premier chapitre de cette thèse se focalise sur les Composites à Matrice Céramique (CMC) oxyde/oxyde. Les critères de choix de ces composites ainsi que leur structure seront présentés. Un état de l'art des différentes fibres et matrices utilisées dans la littérature sera réalisé.

I.1. Les Composites à Matrice Céramique

Un matériau composite est constitué d'un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles. La particularité de ce matériau est l'addition des propriétés des constituants qui le forment, permettant ainsi l'obtention d'un matériau aux propriétés ciblées. Ces composites sont généralement constitués de deux éléments : une matrice et un renfort fibreux. Le renfort fibreux assure les propriétés mécaniques du composite ; la matrice la cohésion du matériau, la protection du renfort et la répartition des sollicitations. Dans certains cas, une interphase fibre/matrice est ajoutée à l'édifice. Elle possède différents rôles comme protéger la fibre, contrôler la liaison interfaciale ou encore améliorer la compatibilité fibre/matrice. Il existe trois principales familles de matériaux composites : les Composites à Matrice Organique (CMO), les Composites à Matrice Métallique (CMM) et les Composites à Matrice Céramique (CMC) [1]. Dans ce manuscrit, les composites seront définis de la manière suivante : composition des fibres/composition de la matrice.

Les CMC sont des matériaux dits thermostructuraux qui possèdent une faible densité, une très bonne résistance aux chocs thermiques, une bonne inertie chimique et des bonnes propriétés mécaniques à haute température [2]. D'autre part, ils résistent à des conditions extrêmes d'utilisation (haute température, forte contrainte, atmosphère corrosive…). Grâce à toutes ces spécificités, ils sont employés dans les domaines de l'aéronautique, du spatial et du nucléaire. Ils sont constitués dans la plupart des cas d'un assemblage matrice céramique, renforts céramiques et interphase. Alors que la céramique monolithique possède un comportement de type fragile, dans le cas du composite, l'assemblage fibre/matrice rend le matériau tolérant à l'endommagement. Les matrices les plus courantes sont composées de carbure de silicium ou de carbone. Les renforts sont sous forme de préformes tissées ou de wiskers composés de SiC, d'alumine ou de carbone. Les interphases sont généralement en pyrocarbone (PyC), en nitrure de bore (BN) ou en nitrure de silicium (Si_3N_4) [1]. Dans le cas de ces travaux, ce sont les CMC qui ont été étudiés et plus spécifiquement les CMC oxyde/oxyde.

I.2. Les composites oxyde/oxyde usuels

Lors de l'utilisation des CMC dans les applications citées précédemment, les matériaux sont soumis à l'oxydation. Ce phénomène entraîne l'altération rapide du composite et sa ruine prématurée. Afin de pallier ce problème, l'utilisation des composites oxyde/oxyde a été envisagée [2]–[5]. Ces composites ont la particularité d'être stables sous air jusqu'à 1200°C et de posséder une faible densité. Ils sont donc adaptés pour des pièces à grande durée de vie et peu sollicitées mécaniquement à cause de

leur ténacité. Ils ont vocation par exemple à remplacer dans certains cas les composites SiC/SiC qui sont moins stables sous atmosphère oxydante et plus coûteux. Pour certaines applications, une couche d'oxyde vient revêtir directement les composites SiC/SiC ou certaines pièces métalliques pour éviter toute corrosion et oxydation de la pièce [6]–[10].

Les composites oxyde/oxyde ont cependant des propriétés mécaniques moins intéressantes que les CMC non oxydes. Ils possèdent généralement une résistance au fluage moins élevée que les CMC à base de carbure de silicium, une rupture sous critique non maîtrisable et une conductivité thermique faible [11], [12]. Afin de pouvoir exploiter au mieux leurs propriétés, il faut développer une structure composite qui permet l'obtention d'un matériau aux propriétés mécaniques proches de celles des CMC non oxydes, c'est-à-dire un matériau tolérant aux dommages et peu sensible aux défauts [13].

Généralement, ce sont des matrices constituées d'alumine (Al_2O_3), d'alumine-silice (Al_2O_3 – SiO_2) ou d'alumine-mullite (Al_2O_3 – $3Al_2O_3\,2SiO_2$) qui sont utilisées [4], [14]. Les renforts sont dans la plupart des cas des fibres d'alumine ou d'aluminosilicate. Dans la partie suivante, les matériaux utilisés pour les trois composants du CMC oxyde/oxyde sont présentés plus spécifiquement : matrice, renfort fibreux et interphase.

D'autre part, en plus de leurs propriétés structurales, les composites oxyde/oxyde possèdent des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et diélectriques intéressantes [8], [9], [15]–[18]. Par exemple, la mullite est utilisée comme matériau de fenêtre dans le domaine du moyen infrarouge [15]. Sa permittivité relative de 6,7, son caractère isolant électrique et sa faible dilation thermique (4.10^{-6} /°C) rendent la mullite intéressante pour des applications dans l'électronique [15]. Un mélange d'oxyde tel que le système ternaire aluminosilicate de baryum ($BaAl_2Si_2O_8$) combine un ensemble de propriétés électroniques, magnétiques, mécaniques et de résistance à haute température qui rendent ce type de matériau intéressant dans de nombreux domaines [18]. Les propriétés électriques dépendent principalement de la présence d'impuretés au sein de l'oxyde.

I.3. Matrices et renforts fibreux oxydes usuels

I.3.1. Les renforts fibreux

Les renforts fibreux oxydes se présentent sous forme de fibres oxydes tissées ou de fibres courtes. Ces préformes doivent rester chimiquement et physiquement stables lors de leur utilisation mais aussi lors de la mise en forme du composite oxyde/oxyde, particulièrement lorsqu'un frittage à haute température est réalisé. Les éléments principaux de ces renforts oxydes sont par exemple l'alumine, la silice ou encore la zircone. Les renforts les plus courants d'après la littérature sont les fibres Nextel™ commercialisées par la société 3M [13], [19], [20]. Le Tableau I. 1 résume leurs propriétés. Les fibres composées essentiellement d'alumine comme les fibres Nextel™610 présentent de bonnes propriétés mécaniques avec une très bonne résistance mécanique (2800 MPa) [21]. Cependant, à cause de la

possible croissance granulaire de l'alumine à haute température, leur température maximale d'utilisation est seulement d'environ 1000°C [21]. Dans l'objectif d'augmenter cette température d'utilisation, ce sont les fibres alumine/mullite et alumine/mullite/silice qui sont utilisées. La mullite, plus résistante au fluage et moins dense que l'alumine, va accroître la stabilité des fibres à haute température. La silice, quant à elle, moins réfractaire que l'alumine, permet lors de son utilisation de diminuer la température de mise en forme des fibres. Lors du frittage par exemple, les particules de silice permettent de lier entre elles, les particules d'alumine en évitant une croissance granulaire trop importante. Les fibres Nextel™720, composées d'alumine et de mullite, représentent un bon compromis avec une bonne résistance à la rupture (1940 MPa), une bonne résistance au fluage jusqu'au 1200°C et une température d'utilisation de l'ordre de 1150°C [13], [20]. La mullite permet de diminuer la densité totale et la dilatation thermique de la fibre, comparée à l'utilisation des fibres Nextel™610 constituées uniquement d'alumine.

Concernant les domaines d'application de ces fibres oxydes, ils dépendent de leurs propriétés chimiques et physiques. Dans la littérature, les renforts étudiés sont de type bidimensionnel. Les fibres Nextel™720 et Nextel™610 sont utilisées comme préformes dans les composites à matrice céramique, métallique ou encore polymère [19]. Les fibres Nextel™610 seront préférées pour l'optimisation des propriétés mécaniques du CMC oxyde/oxyde alors que les fibres Nextel™720 pour des applications à très haute température. Les fibres Nextel™440 et Nextel™312, quant à elles, répondent à des besoins plus spécifiques comme par exemple pour des applications d'isolation électrique à très haute température ou encore comme préformes constituant les blindages thermiques dans les domaines de l'aérospatial et de l'aéronautique [19].

Tableau I. 1 : Propriétés des fibres oxydes les plus utilisées [21], [22]

Propriétés	**Nextel™720**	**Nextel™610**	**Nextel™440**	**Nextel™312**
Composition chimique (%massique)	85 Al_2O_3 – 15 SiO_2	>99 Al_2O_3	70 Al_2O_3 – 28 SiO_2 – 2 B_2O_3	62,5 Al_2O_3 – 24,5 SiO_2 – 13 B_2O_3
Phase cristalline	α- Al_2O_3 + mullite	α- Al_2O_3	γ- Al_2O_3 + mullite + silice amorphe	γ- Al_2O_3 + silice amorphe
Point de fusion	1800°C	2000°C	1800°C	1800°C
Diamètre fil	10-12 µm	10-12 µm	10-12 µm	8-12 µm
Densité	3,4	3,9	3,05	2,8
Coefficient de dilatation thermique, CDT (100-1100°C)	6 ppm/°C	8 ppm/°C	5 ppm/°C	3 ppm/°C
Résistance à la rupture	1940 MPa	2800 MPa	1840 MPa	1630 MPa
Module de traction	250 GPa	370 GPa	190 GPa	150 GPa
Température maximale d'utilisation	1150°C	1000°C	1300°C	1200°C

I.3.2. Les interphases

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques d'un CMC, une interphase de faible épaisseur vient revêtir les fibres. Cette interphase est nécessaire pour éviter la rupture fragile du composite et améliorer sa résistance à l'endommagement [3], [23]. Cette dernière permet la déviation des fissures matricielles et le déchaussement des fibres de la matrice. Ce revêtement est généralement composé de carbone ou de nitrure de bore pour les CMC [2], [24]. Pour l'élaboration de composites oxyde/oxyde, la faible résistance à l'oxydation de ces interphases ne permet pas leur utilisation [2]. C'est pourquoi ce sont généralement de la monazite ($LaPO_4$), de la scheelite ($CaWO_4$), de l'hibonite ($CaAl_2O_{19}$) ou encore une interphase poreuse composée de zircone et d'yttrium qui sont utilisées pour les CMC oxyde/oxyde [2], [3], [21], [25], [26]. La monazite présente un avantage non négligeable puisqu'elle est stable chimiquement vis-à-vis de la plupart des autres oxydes et possède une température de fusion supérieure à 2000°C [23]. Des interphases poreuses (zircone) ou fugitives (carbone) peuvent être aussi utilisées [11], [23].

I.3.3. Les matrices

Les matrices des composites oxyde/oxyde peuvent être de différentes compositions chimiques selon l'application visée. Comme pour les fibres, elles sont majoritairement constituées d'alumine, de silice, de mullite mais aussi d'un système ternaire tel que l'aluminosilicate de baryum [2], [11], [13], [14], [27]. Leurs principales particularités sont leur stabilité chimique dans un environnement oxydant à haute température et leur faible densité (3,9 pour l'alumine type corundum; 3,2 pour la mullite) [28]. D'autre part, ces oxydes sont aussi stables chimiquement vis-à-vis des fibres oxydes présentées. En revanche, les matrices sont considérées comme fragiles mécaniquement.

L'alumine (Al_2O_3) fritte à des températures ne dépassant pas 1400°C. Cette caractéristique lui permet d'être utilisée avec la plupart des fibres oxydes citées précédemment. Cet oxyde est isolant électrique et thermique, stable chimiquement et thermiquement et il possède des propriétés mécaniques satisfaisantes. De plus, il est abondant commercialement [29]. A l'heure actuelle, c'est une des matrices les plus courantes pour les matériaux développés par l'ONERA ou COI Ceramics® par exemple [11]. La mullite ($3Al_2O_3$ - $2SiO_2$) possède des propriétés intéressantes telles qu'un faible coefficient de dilatation thermique, une bonne résistance au fluage et une bonne résistance aux chocs thermiques [15], [20], [28]. Sa faible cinétique de frittage jusqu'à 1300°C, lui confère une stabilité microstructurale et mécanique pour des applications à très haute température [14], [15], [28]. En revanche, cette faible cinétique est un inconvénient lors du frittage. La mullite possède une meilleure résistance au fluage que l'alumine à haute température [20]. Le Tableau I. 2 regroupe les principales propriétés de ces deux matrices.

Tableau I. 2 : Propriétés thermomécaniques de la mullite et de l'alumine [28], [30]

Propriétés		Alumine (corundum)	Mullite
Température de fusion (°C)		2050°C	1830°C
Densité		3,96	3,32
CTD(10^{-6}°C^{-1}) (20-1400°C)		9	4,5
Résistance électrique (Ohm.cm)	**Température ambiante**	1.10^{14}	1.10^{13}
	900°C	$2,5.10^{6}$	
	1000°C		1.10^{6}
Conductivité thermique (kcal.m^{-1} h^{-1} °C^{-1})	**20°C**	26	6
	1400°C	4	3
Ténacité, MPa.m$^{1/2}$		4,5	2,5
Résistance MPa		500	200

Pour accroître les propriétés physiques et mécaniques du composite, les matrices sont généralement composées d'un mélange de plusieurs oxydes ou d'un système ternaire. Comme pour les fibres, la cinétique de frittage de l'alumine va permettre par exemple, une fois insérée dans une matrice de mullite, de diminuer le temps de frittage de la matrice [3], [11], [12], [31]. La mullite seule ne peut pas être utilisée en tant que matrice au vu de sa faible cinétique de frittage à haute température et des températures d'utilisation des fibres oxydes. Les particules d'alumine vont agir comme des ponts qui vont venir densifier la matrice entre les particules de mullite [3], [11]. Les « glass » céramiques tels que des systèmes du type aluminosilicate de baryum vont présenter une température de fusion très élevée et des propriétés électriques intéressantes pour des applications à très haute température [27].

I.4. Caractéristiques structurales des composites oxyde/oxyde

I.4.1. Structures

Dans le cas des CMC oxyde/oxyde, il existe deux types de configurations structurales pouvant améliorer la tolérance aux dommages du composite et favoriser la dissipation de l'énergie [13], [23]. L'objectif de ces structures est de conférer au composite final des propriétés mécaniques proches de celles des CMC non oxydes. Deux schémas récapitulatifs des deux configurations structurales sont présentés Figure I. 1 [13].

La première configuration est la « Weak Interface Composites », WIC : une interphase faible, c'est à dire peu résistante et de faible dureté, est rajoutée entre la fibre et la matrice [3], [13]. La fonction de cette interphase est la même que celle citée auparavant. Dans le cas des oxydes, les interphases utilisées sont celles présentées précédemment [21]. Par exemple, un revêtement de $LaPO_4$ sur des fibres Nextel™610 dans une matrice d'alumine permet d'augmenter le déformation à la rupture et améliore la réponse au fluage du composite [14]. Le dépôt de l'interphase se fait généralement par mouillage dans

un précurseur suivi d'un traitement thermique à température élevée ou par réactions chimiques in-situ entre les fibres et la matrice [13]. Cette élaboration d'interphase présente l'inconvénient de rajouter une étape coûteuse à la mise en forme du composite. De plus, l'interphase n'est généralement pas homogène, ce qui peut dégrader les propriétés mécaniques du composite. Il est d'autre part difficile de trouver la bonne interphase, c'est à dire stable thermo-chimiquement avec les fibres oxydes et la matrice oxyde, résistante à l'oxydation à haute température et de faible ténacité [13].

La deuxième configuration possible est la « Weak Matrix Composites » ou « Porous Matrix Concept », WMC [3], [5], [13], [32]. Dans cette configuration, la dissipation de l'énergie de fissuration a lieu dans la matrice poreuse, il n'y plus d'interphase entre la fibre et la matrice. Le procédé est donc généralement moins coûteux que le WIC. Dans ce cas, le contrôle de la porosité interne à la matrice permet la déviation des fissures matricielles [3]. Ce phénomène est dû à la faible résistance à la rupture des porosités. La matrice devient « une zone tampon » multifissurée protégeant les fibres les unes des autres. Le contrôle du taux de porosité est le facteur important du système. Théoriquement, une réduction de la porosité au sein de la matrice permet d'avoir un taux de matrice plus important et donc d'augmenter la résistance et la dureté du composite. Cependant, un taux de matrice trop important augmente la fragilité du composite et donc diminue sa tolérance aux dommages [3]. Généralement pour que cette configuration soit efficace, il faut que le taux de porosité matricielle soit entre 30%vol et 40%vol [14], [21]. La porosité doit être inférieure à 100 nm, répartie de façon homogène et stable dans le temps [13], [21]. L'obtention de cette porosité contrôlée dépend principalement des paramètres de l'élaboration et des constituants. Par exemple, les composites de type WHIPOX™ (Wound Highly Porous Oxide Ceramic Composite) Nextel™ 610/alumine, développés par le German Aerospace Center (DLR), possèdent un pourcentage matricielle de porosité de l'ordre de 46% [33], [34]. L'inconvénient de cette configuration est la perméabilité du composite vis-à-vis de l'environnement extérieur. Il serait intéressant de développer une matrice à gradient de porosité homogène, c'est-à-dire dense à la surface et poreuse uniformément au centre du composite.

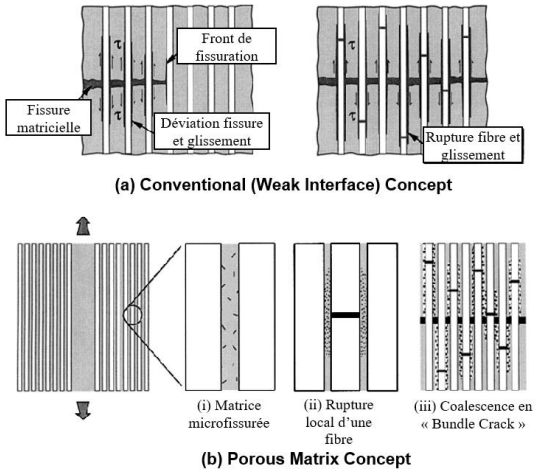


Figure I. 1 : Schémas des deux configurations structurales des composites oxyde/oxyde : a) Weak Interface Composites (WIC) b) Porous Matrix Composites ou Weak Matrix Composites (WMC) [13]

Dans certains cas, il est possible de combiner ces deux structures. Le composite est à la fois poreux et constitué d'une interphase fibre/matrice [21]. Ces composites sont plus résistants à l'endommagement et moins fragiles [24], [35].

I.4.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des composites oxyde/oxyde dépendent de plusieurs facteurs tels que la composition chimique de la matrice, la composition et le type de structure de la préforme ou encore la structure globale du composite. Par exemple, il est plus intéressant d'utiliser des composés cristallins qu'amorphes à cause de la transition vitreuse à haute température et de la tenue au fluage [2], [20]. Les composites oxyde/oxyde sont généralement utilisés comme pièces de structure peu sollicitées mécaniquement. Dans la plupart des cas, quel que soit l'assemblage fibre/matrice, la résistance à la traction et la rigidité du composite diminue avec la température, du fait des températures maximales d'utilisation des fibres [33]. Les fibres Nextel™610 sont les plus adaptées à cause de leurs propriétés mécaniques citées précédemment. De même, une matrice composée de mullite seule possèdera des modules inférieurs à une matrice composée de mullite et d'alumine. Par exemple comme le montre la Figure I. 2, pour deux composites Nextel™610/mullite et Nextel™720/mullite de porosité équivalente (23% et 25%) et de fraction volumique de fibres équivalente (48% et 45%), le composite Nextel™610/mullite possède un module plus élevé [5]. Comparés aux travaux de Levi et al.[12] et Carelli et al. [36], les légères différences de réponse en traction sont dues aux différences microstructurales des matrices composées de mullite.

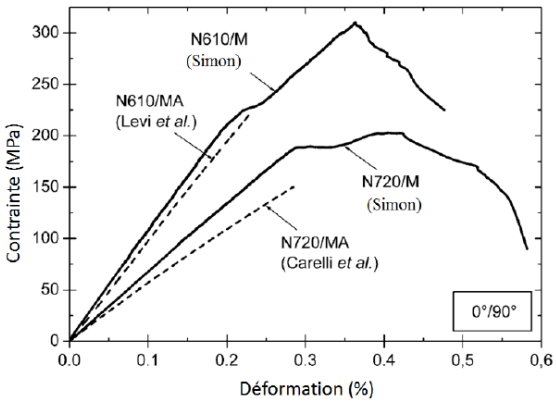


Figure I. 2 : Courbes contrainte-déformation de composites Nextel™610/mullite et Nextel™720/mullite (MA : Mullite-Alumine ; M : Mullite) [5]

I.5. Procédés conventionnels d'élaboration des composites oxyde/oxyde

Différents procédés d'élaboration sont actuellement utilisés pour réaliser des composites CMC et particulièrement oxyde/oxyde avec ou sans interphase. Lors de l'élaboration, il faut réussir à densifier le matériau ou à maîtriser la porosité de la matrice sans détériorer les fibres. Il faut donc bien choisir les conditions expérimentales (température et pression) ainsi que les différentes espèces chimiques présentes lors du processus.

Le procédé le plus courant d'élaboration de CMC est le procédé CVI, « Chemical Vapor Infiltration » [37], [38]. Durant ce processus, la densification de la préforme se fait par infiltration et décomposition thermique de précurseurs gazeux. L'avantage principal de cette technique est le nombre important de précurseurs qu'il est possible d'utiliser et de combiner dans les proportions stœchiométriques souhaitées. Les inconvénients principaux sont la durée de densification de la préforme qui se compte en heures, le coût associé ainsi que la compétition entre la réaction gazeuse et la diffusion des gaz vers le substrat [37]. Cette technique peut être améliorée grâce à des mécanismes de gradients thermiques ou de flux forcés [37]. Sur la Figure I. 3 sont présentés les principaux types de réacteurs CVI à chauffage par induction HF [39]. Pour l'élaboration d'oxyde, cette technique reste peu utilisée. Elle est utilisée principalement pour réaliser des dépôts oxydes et non des composites. Par exemples, l'alumine peut être élaborée à partir du précurseur trichlorure d'aluminium [40]–[43]. La silice a été réalisée à partir du méthyltrichlorosilane (MTS) mélangé à H_2 et CO_2 ou encore à partir l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) [40], [41], [43]. Avec cette technique, il est possible de réaliser des co-dépôts aluminosilicate [44].

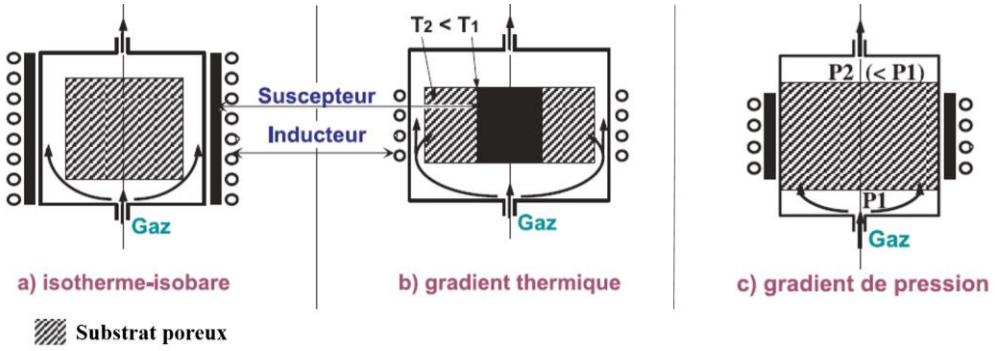


Figure I. 3 : Les principaux types de réacteurs CVI par chauffage inductif HF [39]

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration courante de CMC oxyde/oxyde. Un précurseur liquide alcoxyde est imprégné dans une préforme fibreuse afin de former un réseau polymérique d'oxyde de type gel par hydrolyse et polycondensation [2], [14], [45]. Le tout après séchage et traitement thermique permet d'obtenir le composite souhaité. Lors de ce procédé, le retrait lors du séchage est très important et engendre donc des contraintes au sein du composite [21]. Pour l'élaboration d'alumine et

de silice, ce sont principalement l'aluminium tri-sec butoxyde et le TEOS qui sont respectivement utilisés [14].

Une autre technique d'élaboration est l'immersion des fibres oxydes dans une suspension de poudre suivie par une pyrolyse du mélange poudre-solvant et un frittage [13], [21], [31], [46], [47]. La consolidation par frittage peut se faire par les techniques courantes du type pressage à chaud (HP) ou frittage sans pression [11]. Par exemple, le frittage de la mullite se fait à une température supérieure à 1300°C. Dans ce cas, le solvant, dans lequel sont dispersées les poudres, joue le rôle de vecteur. Il est possible de réaliser l'infiltration de la préforme sous pression. Dans certains cas, des éléments d'addition avant le frittage sont ajoutés dans la poudre, tel que l'alumine pour augmenter la cinétique de frittage de la mullite [12]. Mattoni et al. ont élaboré un composite Nextel™720/ 80%mullite-20%alumine à matrice poreuse par cette technique [3]. Les composites oxyde/oxyde WHIPOX™ sont élaborés par cette technique [33].

L'élaboration de pré-imprégnés est une autre technique de mise en forme de composites oxyde/oxyde. Cette technique, principalement utilisée pour élaborer des composites à matrice organique, consiste à immerger les fibres dans une suspension pré-céramique contenant la matrice puis à calciner et fritter l'ensemble [13]. Il est possible de réaliser un moulage sous vide lors de la pré-imprégnation [14]. Ce procédé est utilisé par COI Ceramics® pour mettre en forme des composites Nextel™720/alumine [11] et par l'ONERA pour élaborer un composite Nextel™610/alumine avec 25% de porosité [14]. Des composites Nextel™610/mullite-silice UMOX™ utilisés par EADS Innovation Works/Airbus Group Innovations sont généralement élaborés par cette technique à partir du mélange d'une poudre de mullite et d'un polysiloxane [11], [33]. L'avantage principal de cette technique réside dans sa première étape qui permet d'imprégner des systèmes de formes complexes.

D'autres procédés sont utilisés tels que le « reactive bonding », l'oxydation d'un métal, la voie colloïdale ou encore l'évaporation/condensation sous atmosphère réactive [5], [14]. Par exemple, l'oxydation d'un mélange Al/Al_2O_3/polysiloxane permet l'élaboration d'une matrice Al_2O_3-mullite [2]. L'ONERA a développé une technique en deux étapes [14], [48]. La première étape de ce processus consiste à la pré-imprégnation à 50% d'une préforme oxyde par une suspension. La deuxième étape de type sol-gel permet le comblement des porosités résiduelles et des fissures apparues lors du retrait.

Quant à l'élaboration de l'interphase sur les préformes oxydes, elle est généralement réalisée par immersion des fibres dans une suspension de poudre ou dans un précurseur liquide de la céramique sélectionnée et par voie sol-gel suivi par un traitement thermique [13], [49].

Dans la plupart des techniques citées ci-dessus, une étape dans le processus d'élaboration telle que le séchage, la pyrolyse ou le frittage provoque un retrait de la matrice. Ces phénomènes engendrent des contraintes qu'il faut réussir à déterminer et à contrôler pour éviter la formation de fissures dans la matrice. Afin d'éviter l'accumulation des étapes d'élaboration et des contraintes, une technique originale

et rapide de densification développée par le CEA permettrait l'élaboration d'un composite oxyde/oxyde: la caléfaction. La partie suivante se focalise plus spécifiquement sur ce procédé d'élaboration.

Grâce à leur faible coût d'élaboration, à leurs propriétés physiques et à leurs stabilités mécaniques et chimiques sous environnement corrosif et oxydant à haute température, les composites oxyde/oxyde semblent être de bons candidats pour remplacer les CMC non oxydes du type SiC/SiC pour des applications structurales à haute température. Actuellement, ces composites sont élaborés à partir de procédés conventionnels longs. Ils nécessitent plusieurs jours d'élaboration et généralement plusieurs étapes de synthèse qui peuvent altérer le composite. Des températures de frittage trop élevées ou des séchages trop rapides peuvent par exemple détériorer les fibres ou la matrice, ceux qui dégradent les propriétés mécaniques et physiques du matériau. Afin d'éviter les détériorations du composite, le procédé d'élaboration caléfaction est utilisé durant cette thèse.

II. Elaboration de matériaux céramiques par caléfaction

La deuxième partie de ce chapitre a pour objectif la présentation du procédé original d'élaboration utilisé durant cette thèse : la caléfaction. Une définition du principe de caléfaction sera proposée. Un état de l'art des différents matériaux élaborés par caléfaction sera réalisé permettant ensuite la mise en avant des avantages et inconvénients de ce procédé. Les améliorations apportées au procédé initial seront présentées. En conclusion de cette partie seront énumérés les principaux phénomènes physiques et chimiques à prendre en compte pour une compréhension complète du procédé de caléfaction.

II.1. Principe

La caléfaction est un phénomène décrivant l'évolution sous forme de petites sphères d'un liquide lorsqu'il est placé sur une surface fortement chauffée Figure I. 4. Ce phénomène a été observé pour la première fois par Hermann Boerhaave en 1734 [50] et exploité par Leidenfrost quelques années plus tard [51]. Plus spécifiquement, lors de la mise en contact d'un liquide avec une surface qui est à une température bien supérieure à la température d'ébullition de ce liquide, le liquide évolue sous forme de petites sphères qui lévitent au-dessus de la surface chaude. Cette observation est due à la formation locale d'une fine couche de vapeur entre le solide et le liquide qui vient isoler thermiquement les deux éléments. Le film de vapeur qui possède une mauvaise conductivité thermique empêche l'évacuation de la chaleur et donc l'évaporation rapide du liquide : le liquide s'évapore lentement et lévite au-dessus de la plaque chaude [52], [53].

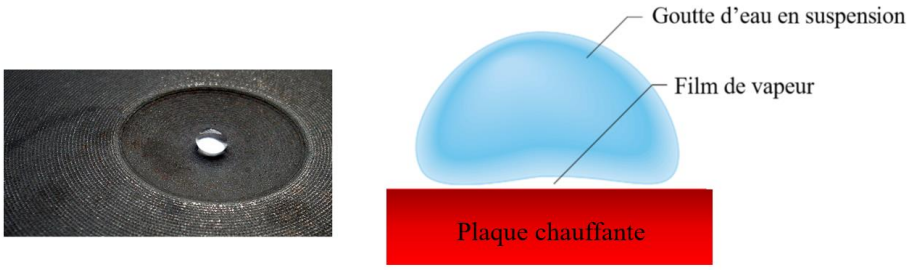


Figure I. 4 : Lévitation d'une goutte d'eau sur une plaque chauffante [54]

Ce mécanisme est confirmé par Nukiyama en 1934 qui a classifié les différents régimes d'ébullition de l'eau à pression atmosphérique représentés Figure I. 5 [55]. Un fil chauffé électriquement est plongé dans un liquide maintenu à une température constante T. La densité de flux thermique q est mesurée par l'intermédiaire du courant et de la tension aux bornes du fil. ΔT_{Sat} est la différence entre la température du fil et la température du liquide maintenue à saturation (100°C à 10^5 Pa pour l'eau). Une augmentation progressive de l'intensité et donc de la température du fil permet d'obtenir l'évolution du

flux en fonction de ΔT_{Sat}. Le phénomène de caléfaction caractérisé par une ébullition en film autour du fil apparaît au point D à la « température de Leidenfrost ».

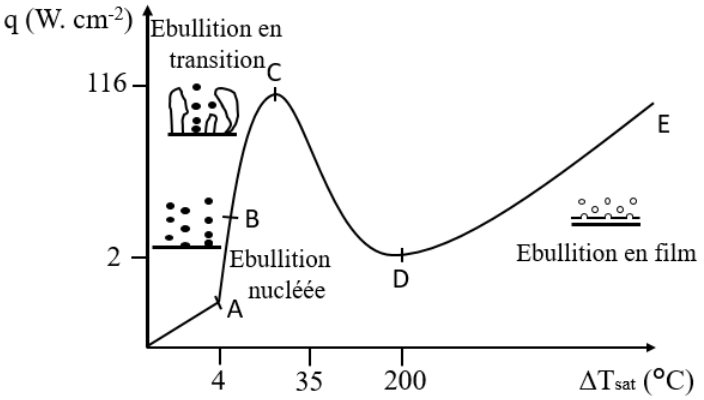


Figure I. 5 : Classification des régimes d'ébullition de l'eau dans la courbe de Nukiyama : densité de flux thermique q (W.cm^{-2}) en fonction de la variation de température ΔT_{Sat} (°C) [55]

II.2. Procédé

A partir du phénomène observé de caléfaction, un procédé d'élaboration a été mis au point par le CEA et breveté en 1982 [56]. Le brevet porte sur l'élaboration de composites C/C par ce procédé. Plus spécifiquement, cette technique permet une densification rapide d'un matériau par l'infiltration d'un gaz à l'intérieur d'une préforme poreuse. Le procédé consiste à plonger la préforme à densifier dans un précurseur liquide. La préforme est fixée sur le système chauffant. Le liquide est chauffé localement proche de la préforme par le système chauffant à une température supérieure à sa température d'ébullition. Un « film de caléfaction » se forme localement entre le précurseur liquide et la surface chaude. Après la décomposition du gaz, un dépôt se forme par l'intermédiaire de réactions hétérogènes entre le gaz et la préforme poreuse, densifiant ainsi le composite final.

Deux types de chauffages sont décrits dans la littérature : le chauffage inductif et le chauffage résistif par effet Joule [57]–[61]. Les préformes sont respectivement fixées sur un suscepteur ou un résistor. La contrainte technique principale est de chauffer le substrat. Il est donc nécessaire d'utiliser des éléments qui peuvent coupler par induction ou suffisamment chauffer par effet Joule. Généralement, ce sont des résistors en carbone qui sont utilisés autour desquels sont fixées les fibres à densifier pour le chauffage par effet Joule. En revanche, avec un système inductif, le choix du suscepteur est plus large et il est possible de densifier des pièces de plus grandes dimensions. Un schéma d'un réacteur utilisé en caléfaction par chauffage inductif est présenté Figure I. 6 [62]. Le réfrigérant permet la recondensation des vapeurs non décomposées thermiquement. Le suivi thermique est réalisé par l'intermédiaire de thermocouples placés à l'intérieur du suscepteur et directement dans la préforme. Dans certains cas le suivi thermique peut se faire grâce à un pyromètre [57], [59].

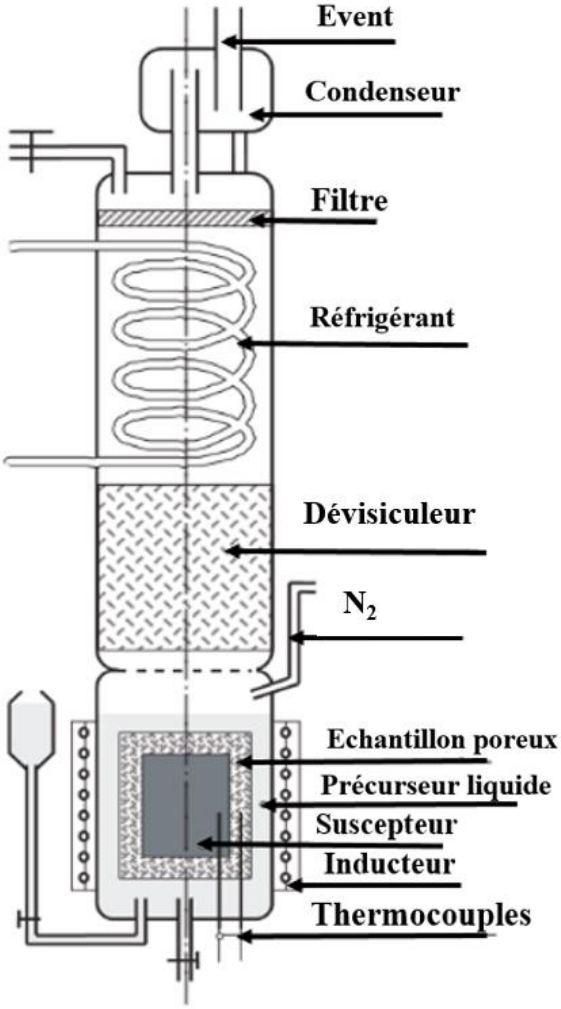


Figure I. 6 : Schéma du principe d'un réacteur de densification rapide par caléfaction [62]

Dans ce procédé, le système chauffant se trouve au centre d'un réacteur aux parois froides [39]. Lors de la chauffe, un gradient thermique d'une centaine de degrés Celsius par millimètre se crée au sein du système Figure I. 7 [60]. Ce gradient thermique radial engendre une densification de la préforme de la zone chaude ($T_{ébullition} < T$), proche du substrat, vers la zone froide du système ($T=T_{ébullition}$) Figure I. 8. Ce phénomène dépend de nombreux paramètres tels que des conductivités thermiques de la préforme, du matériau déposé ainsi que du temps de manipulation. Il permet le comblement rapide des porosités au fur et à mesure de la réaction et la densification rapide en un seul cycle de la préforme contrairement à la CVI classique par exemple. Les thermocouples placés à l'intérieur de la préforme permettent de suivre l'avancement au cours du temps du front de densification [63]. Le temps de manipulation est fortement diminué par rapport aux techniques classiques d'élaboration de CMC telles que le procédé CVI ou la voie sol-gel. L'insertion du système chauffant à l'intérieur du réservoir de précurseur liquide permet l'apport en continu des réactifs. Cependant, les précurseurs évoluent en fonction du temps suite à l'évaporation du liquide et à la décomposition du gaz.

La caléfaction peut être considérée comme un procédé de CVI à fort gradient thermique et à flux pulsé [37], [59]. Les avantages principaux de ce procédé sont la formation locale d'un gradient thermique important et la faible distance que le précurseur doit parcourir sous sa forme gazeuse pour atteindre la zone de densification. Cette faible distance favorise des cinétiques rapides et diminue la probabilité de réactions parasites.

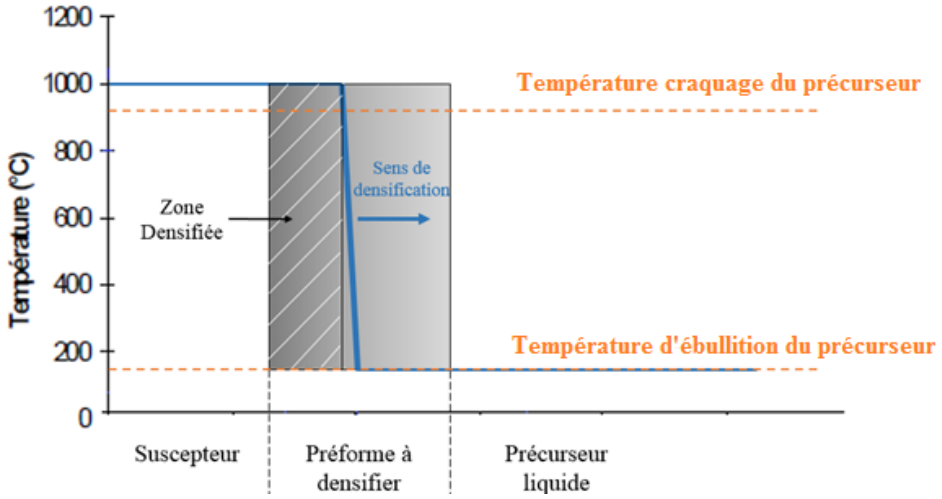


Figure I. 7 : Représentation schématique du gradient thermique et du front de densification en caléfaction [37]

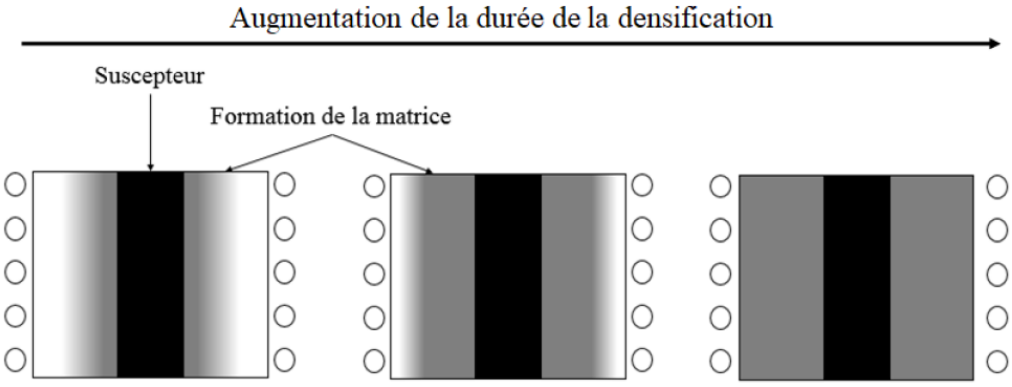


Figure I. 8 : Formation de la matrice au cours d'une expérience de caléfaction [59]

Des travaux menés par le CEA ont permis le dépôt de plusieurs brevets pour l'élaboration de CMC non oxydes par caléfaction. Les brevets portent sur l'élaboration de nitrure de bore ou de carbone à partir de précurseurs originaux [64]–[66]. Plusieurs thèses en France ont porté sur ce procédé et seront détaillées dans la partie suivante [57]–[61]. La société américaine TEXTRON a exploité sous licence ce procédé à partir de 1988 et a déposé des brevets portant sur l'élaboration de composites C/C par caléfaction à partir du couplage d'un chauffage inductif et d'un chauffage résistif [67], [68].

II.3. Elaboration de matrices et de revêtements céramiques par caléfaction

L'utilisation d'un précurseur liquide à température ambiante et à pression atmosphérique permet d'élaborer une grande variété de matériaux par caléfaction. Cette partie se focalise sur les matériaux obtenus par le procédé de caléfaction avant cette thèse.

II.3.1. Carbone

La majeure partie des travaux réalisés en caléfaction se focalisent sur l'élaboration de pyrocarbone à partir d'hydrocarbures [57]–[60], [69]. Les pyrocarbones sont des matériaux non cristallins dits « carbones de structure turbostratique ». Ces derniers présentent des défauts par rapport à la structure cristalline du graphite. Cependant dans certains cas, après traitement thermique à haute température, autour de 2000°C, certains de ces pyrocarbones évoluent vers une structure proche de celle du graphite : ce sont des pyrocarbones graphitisables. Il existe alors différentes variétés de pyrocarbone avec différentes propriétés thermiques et mécaniques [62], [70]. Les principaux types sont répertoriés dans le Tableau I. 3. Dans les travaux cités ci-dessous, c'est le pyrocarbone Laminaire Rugeux (LR) qui est souhaité car il est graphitisable et de faible densité.

Tableau I. 3 : Propriétés des principaux pyrocarbones (L : Laminaire) [70]

Types de pyrocarbone	Lisse (LL)	Rugueux (LR)	Regénéré (LRe)	Sombre (LS)	Isotrope (ISO)
Aptitude à la graphitisation	Partiellement	Oui	Oui	Non	Non
Densité	1,7-1,9	2,0-2,1	2,05-2,15	1,7-1,9	1,7-1,9

Précurseur cyclohexane

Le premier document brevetant le procédé de caléfaction revendique l'utilisation de l'hydrocarbure cyclohexane (C_6H_{12}) pour l'élaboration d'un composite C/C [56]. Les premiers travaux se sont focalisés sur l'utilisation de ce précurseur en caléfaction pour densifier un feutre de carbone [58], [60], [61], [63], [71]. Deux conclusions principales peuvent être tirées de ces travaux. L'augmentation de la température lors de l'utilisation du cyclohexane permet l'augmentation de la vitesse de densification ainsi qu'un meilleur rendement (Figure I. 9 a)). L'augmentation de la pression lors de l'utilisation du cyclohexane permet l'augmentation de la vitesse de densification (Figure I. 9 b)).

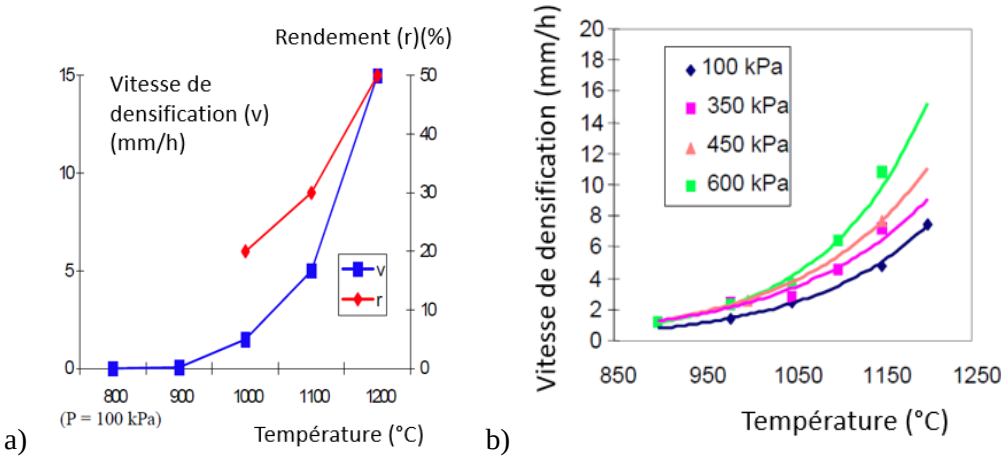


Figure I. 9 : a) Evolution de la vitesse de densification (mm/h) et du rendement (%) en fonction de la température(°C) pour l'élaboration de carbone à partir du cyclohexane par caléfaction b) Evolution de la vitesse de densification (mm/h) en fonction de la température (°C) pour l'élaboration de carbone à partir du cyclohexane par caléfaction sous différentes pressions [61]

Les microstructures de pyrocarbone obtenues varient en fonction de la température d'élaboration. Deux grandes tendances se dessinent à pression atmosphérique [60], [63], [71]. Entre 900°C et 1200°C, du pyrocarbone LR est obtenu Figure I. 10. Dans certains cas, des fissures sont visibles au sein de la matrice. Une diminution contrôlée de la température permet de limiter les fissurations matricielles [71].

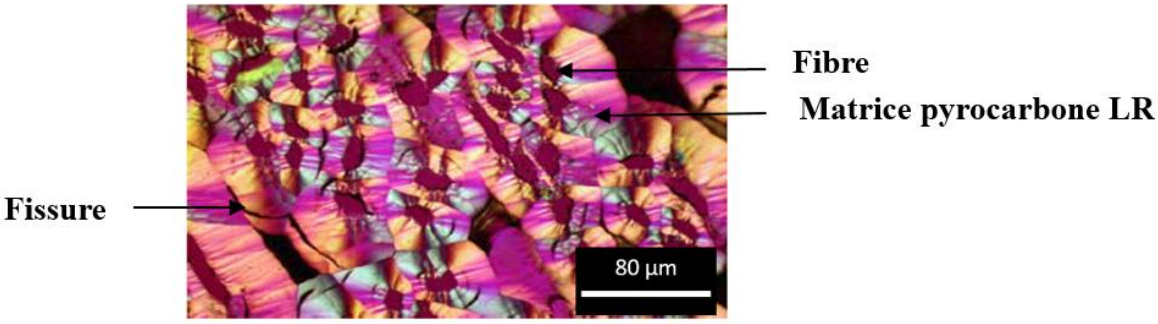


Figure I. 10 : Analyse au microscope optique à lumière polarisée d'un échantillon de feutre de carbone densifié à partir du cyclohexane par caléfaction à 1000°C [37]

Entre 1250°C et 1350°C, la matrice élaborée est hétérogène. Autour d'une même fibre, plusieurs types de pyrocarbones isotropes et anisotropes peuvent être obtenus. D'autre part, dans cette gamme de température, plus la température augmente, plus la matrice est poreuse. A très haute température, seule la zone à l'extérieur de la préforme est densifiée [37].

A partir de toutes ces observations, il semble que les conditions optimales pour élaborer du pyrocarbone LR à partir du cyclohexane et à pression atmosphérique soit 1200°C [60], [71]. La thèse d'A. Lorriaux [57] permet de valider et de compléter les résultats obtenus par D. Rovillain [58] avec le tracé de l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température pour des températures

supérieures à 1200°C (Figure I. 11). Plus la température d'élaboration est élevée, plus la vitesse de dépôt est rapide. A. Lorriaux a montré que la décomposition du cyclohexane en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) à haute température ne favorise pas le dépôt de pyrocarbone LR mais celui du pyrocarbone LRe.

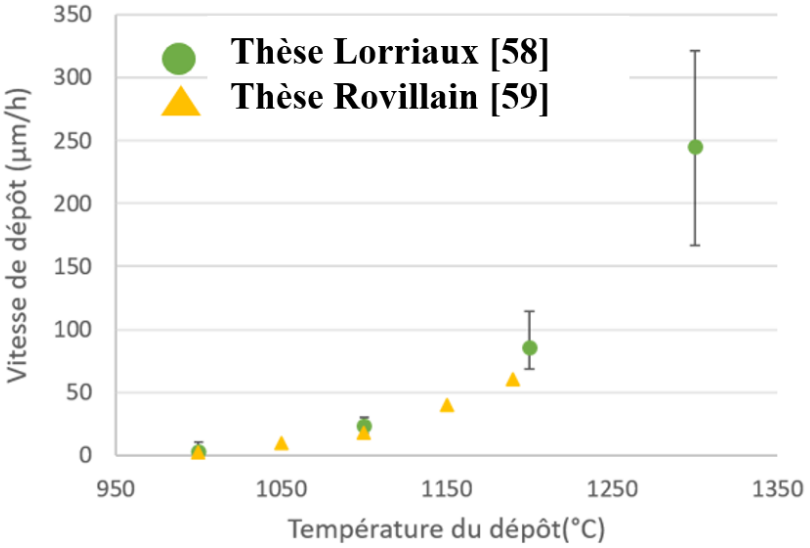


Figure I. 11 : Evolution de la vitesse de dépôt (µm/h) en fonction de la température (°C) pour un dépôt obtenu par caléfaction à partir du cyclohexane [57], [58]

Précurseurs cycliques

A partir des conditions spécifiques de l'élaboration du pyrocarbone LR à partir du cyclohexane et de la large gamme de précurseurs liquides carbonés, d'autres précurseurs proches de la structure du cyclohexane ont été testés. B. Narcy [60] a par exemple évalué l'influence du nombre de carbone et d'hydrogène sur la cinétique du procédé avec l'utilisation de différents précurseurs cycliques. Les résultats cinétiques sont équivalents à ceux obtenus avec le cyclohexane. Pour une molécule cyclique, le ratio atomique C/H n'a pas d'influence sur la cinétique de dépôt. En revanche, pour l'utilisation des précurseurs cycliques tels que le chlorobenzène (ClC_6H_5), le bromobenzène (BrC_6H_5), et le toluène ($CH_3C_6H_5$), les rendements et les cinétiques de dépôt sont améliorés par rapport au cyclohexane [58]. Cette observation est illustrée par l'évolution de la vitesse de dépôt (mm/h) en fonction de la température (°C), représentée Figure I. 12 pour deux précurseurs : le cyclohexane et le bromobenzène. L'atome halogène stabilise le noyau aromatique. Le bromobenzène se décompose moins facilement que le cyclohexane et forme moins d'espèces intermédiaires volatiles. Il y a donc moins des pertes de carbone sous forme gazeuse hors du système [58]. Les microstructures obtenues à partir de ces cycles aromatiques sont moins homogènes que celles obtenues à partir du cyclohexane à température donnée [58]. Les composites obtenus sont moins denses. En revanche, ils sont tous composés de pyrocarbone LR plus ou moins bien organisé entre 900°C et 1150°C. Comme pour le cyclohexane, plus la température augmente, moins la densification est homogène.

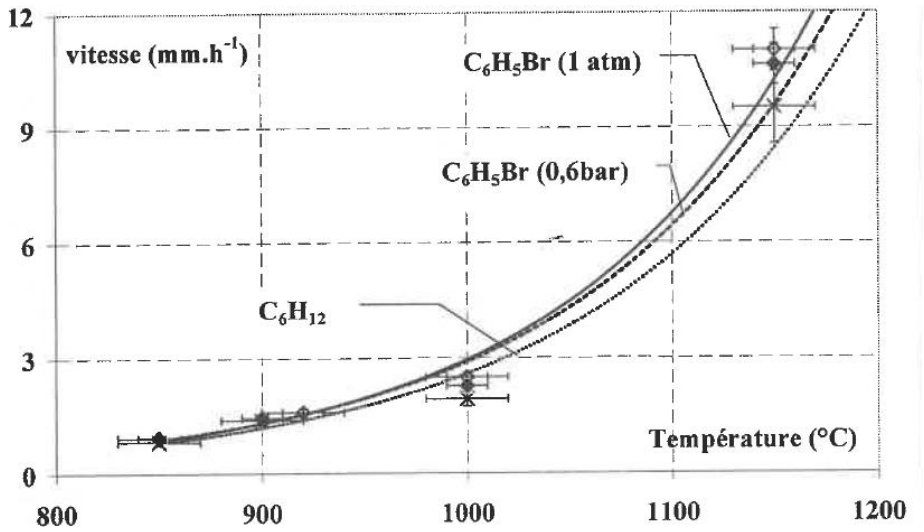


Figure I. 12 : Evolution de la vitesse de dépôt (mm/h) en fonction de la température (°C) pour un dépôt obtenu par caléfaction à partir de différents précurseurs [58]

Les précurseurs cycliques sont de bons candidats à l'élaboration de pyrocarbone LR. L'utilisation de ce type de précurseur pour la caléfaction a été brevetée [65]. Les cinétiques de dépôts sont améliorées pour des cycles comportant un atome halogène. En revanche, les dépôts obtenus sont hétérogènes et moins denses en comparaison des matériaux élaborés à partir du cyclohexane.

Précurseurs aliphatiques

La thèse d'A. Lorriaux [57] s'est focalisée principalement sur l'élaboration de pyrocarbone à partir de molécules aliphatiques : méthanol (CH_3OH), éthanol (CH_3CH_2OH), propanol ($CH_3(CH_2)_2OH$), butanol ($CH_3(CH_2)_3OH$), pentanol ($CH_3(CH_2)_4OH$) et hexanol ($CH_3(CH_2)_5OH$). L'objectif principal est d'évaluer l'influence de l'allongement de la chaîne carbonée sur la microstructure et la cinétique du dépôt obtenu. L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température par caléfaction pour ces molécules témoigne de l'amélioration des cinétiques avec l'augmentation de la taille de la chaîne carbonée et l'augmentation de la température. L'utilisation de l'éthanol en caléfaction a aussi été mis en avant dans les travaux d'Avedisian et al. [72].

Au niveau microstructural, l'éthanol et le propanol permettent d'obtenir du pyrocarbone LR sous certaines conditions : respectivement 1275°C et 1235°C. L'analyse des résidus liquides par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse et l'analyse des résidus gazeux par FTIR permet de valider l'hypothèse émise pour le cyclohexane : les HAP ne favorisent pas l'élaboration de pyrocarbone LR [57].

Le modèle de dépôt de pyrocarbone proposé par A. Lorriaux [57] par caléfaction est résumé dans le Tableau I. 4 :

Tableau I. 4 : Description du modèle de dépôt de pyrocarbone proposé dans la thèse A. Lorriaux [57]

	PyC LS	**PyC LR**	**PyC LL**	**PyC LRe**
Phase gazeuse	Espèces en C_2H_x détectées	Espèces radicalaires mises en jeu $C_3H_5^{\bullet}$	Espèces en C_2H_x détectées	Espèces en C_nH_x détectées
Phase liquide	Faible évolution chimique du précurseur Cette structure est expliquée par la faible température qui ne permet pas l'organisation du dépôt	Faible évolution chimique du précurseur Détection de traces de molécules C_nH_x et de HAP plus lourds	Evolution chimique du précurseur Détection de molécules C_nH_x dès les durées courtes de dépôt + détections de traces de HAP lourds	Forte évolution chimique du précurseur Détection en quantité suffisante de HAP légers et lourds. Dénaturation importante du précurseur initial

Le précurseur utilisé, la température d'élaboration, le type de préforme utilisée ainsi que dans certains cas la valeur de la pression lors des essais ont une influence sur la microstructure et la cinétique du dépôt obtenu. Des dépôts et des matrices aux microstructures contrôlées peuvent être obtenus par caléfaction : porosité, type de pyrocarbone... Les carbones laminaires rugueux et laminaires lisses peuvent être élaborés. En revanche, il est difficile de connaître les réactions chimiques mises en jeu dans ce procédé malgré des analyses des résidus liquides et gazeux.

II.3.2. Carbure de silicium

Précurseur méthyltrichlorosilane

Différents travaux se sont focalisés sur l'élaboration de dépôt et de matrice SiC par caléfaction. Des travaux préliminaires réalisés par David et al. [37], [73] ont mis en avant la faisabilité de l'élaboration de cette matrice à partir du précurseur méthyltrichlorosilane (MTS, CH_3SiCl_3) par caléfaction. Les matériaux obtenus à une température inférieure à 1027°C dans les zones proches du suscepteur possèdent une composition en SiC homogène (Figure I. 13 et Figure I. 14). D'après une analyse chimique, la matrice SiC de la Figure I. 13 possède une proportion atomique Si/C = 0,9 ± 0,2 et elle est composée de SiC sous les formes α et β [37]. Cependant, plus la zone est éloignée du suscepteur, plus la matrice est fissurée et contient du carbone (Figure I. 14). Pour des températures plus élevées (1077°C), un système de multicouches est obtenu Figure I. 15. Dans cette matrice, le pourcentage massique en silicium varie entre 10%mas et 40%mas selon les couches analysées [37].

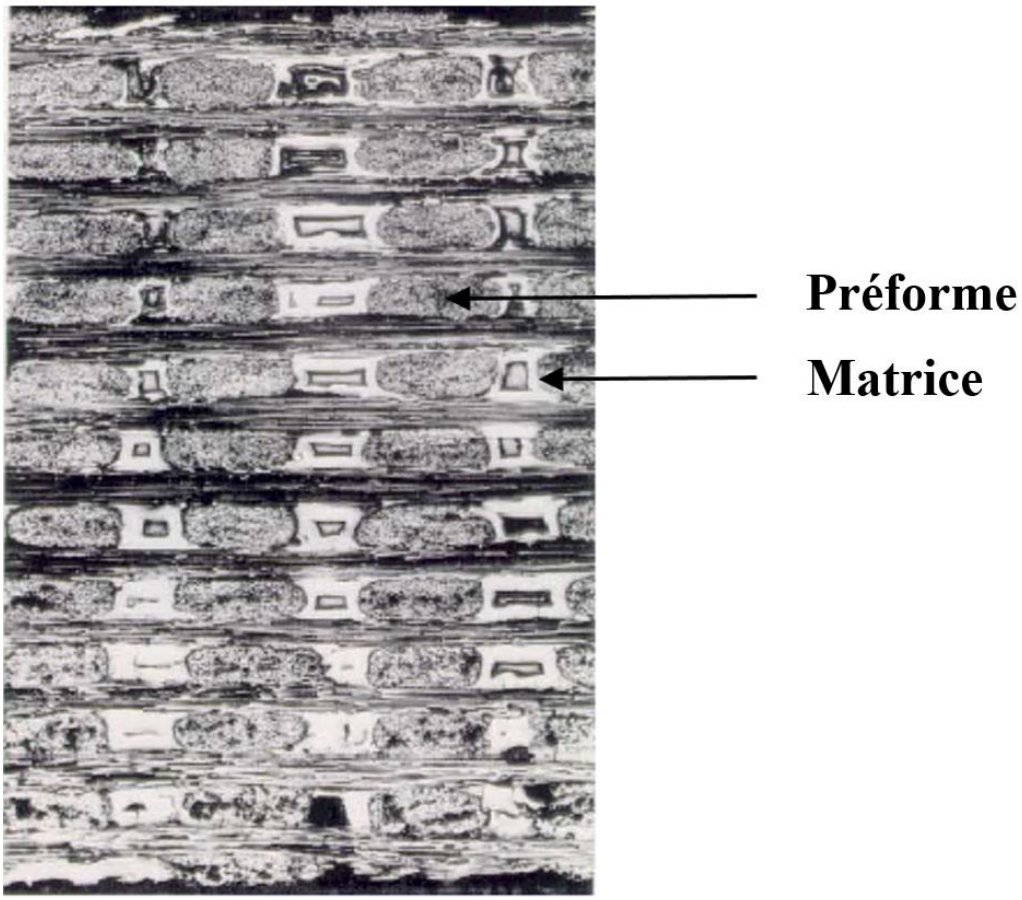


Figure I. 13 : Observation au microscope optique d'un composite SiC/SiC densifié par caléfaction à partir de MTS à 1027°C [37]

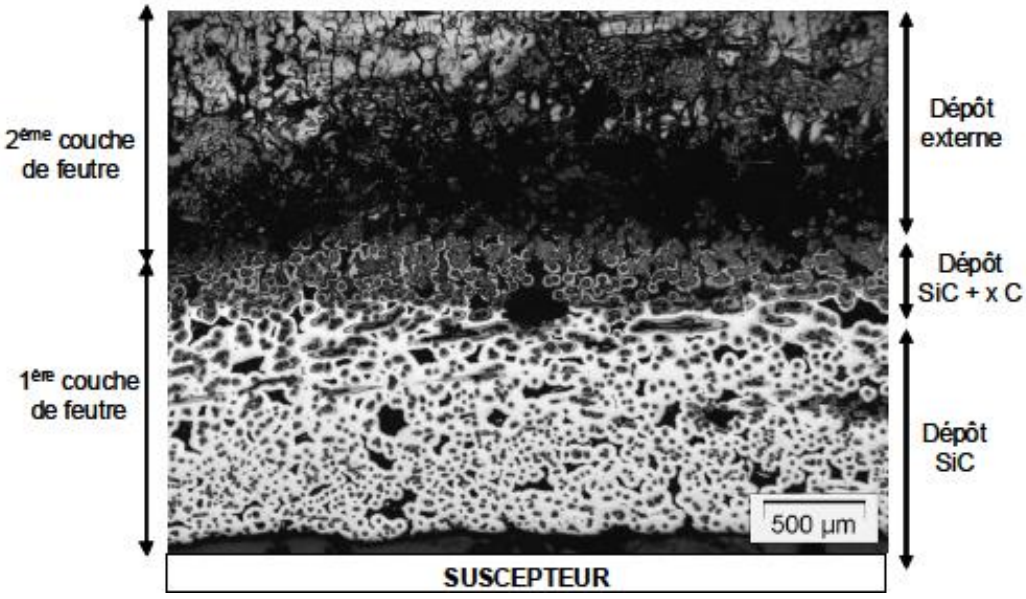


Figure I. 14 : Observation au microscope optique d'une section polie de feutre SiC densifié par caléfaction à partir de MTS élaboré entre 1000°C et 1100°C [73]

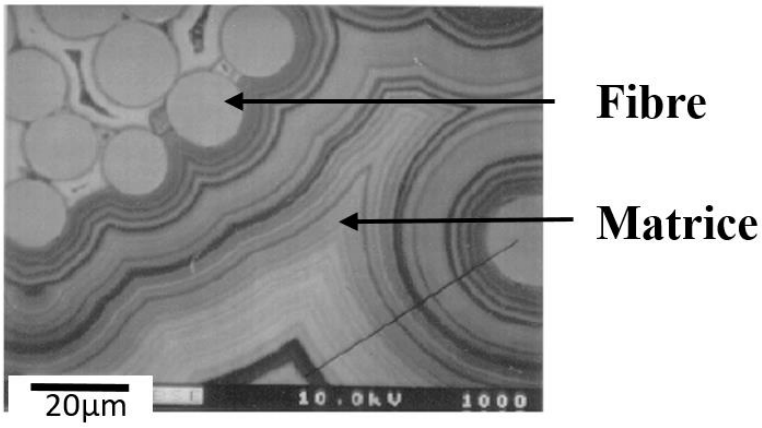


Figure I. 15 : Observation au microscope optique d'un composite SiC/SiC densifié par caléfaction à partir de MTS à 1077°C [37]

La thèse d'A. Serre [59] a permis de confirmer la faisabilité d'élaborer une matrice constituée de SiC + C par caléfaction à partir de MTS. Quels que soient la température de densification (entre 800°C et 1200°C), le temps de densification et le type de substrat utilisé (barreau ou tresses de carbone), le matériau obtenu est composé de SiC et de C. Les caractérisations microstructurales des matrices élaborées, les analyses RMN des résidus liquides de caléfaction ainsi que les analyses des résidus liquides et gazeux par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse réalisées durant cette thèse ont permis de mieux comprendre le processus à partir du MTS. Ainsi, plus le temps de dépôt augmente, plus la densification est importante au sein de la préforme pour une température donnée (Figure I. 16). En revanche, parallèlement à l'augmentation du temps de dépôt, la quantité de carbone par rapport à la quantité de SiC augmente au sein du matériau. D'après les observations réalisées par A. Serre, il semblerait que dans un premier temps, un dépôt de SiC homogène constitue la densification de la préforme. Par la suite, un dépôt SiC + C se forme. Les mêmes évolutions sont observées lors de l'augmentation de la température pour un temps donné : plus la température augmente plus le dépôt est épais et composé de carbone. Ces phénomènes sont certainement dus à la maturation du précurseur liquide, qui évolue avec le temps en sous-produits carbonés favorisant le dépôt de C.

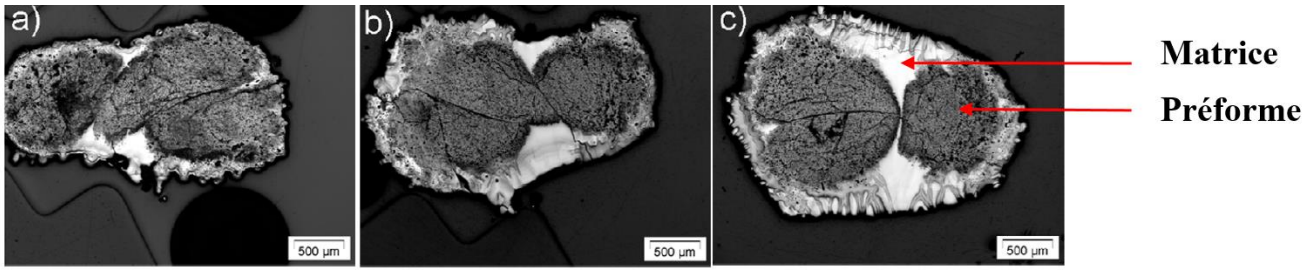


Figure I. 16 : Observations au microscope optique des échantillons élaborés par caléfaction à partir de MTS pendant 90 min a) à 900°C, b) à 1000°C, c) à 1150°C [59]

D'autre part, A. Serre a noté que la présence de HCl dans les résidus gazeux analysés pourrait aussi expliquer la formation de carbone au sein de la matrice lors de l'augmentation de la température. En effet, à partir de cette molécule, des liaisons Si-Cl peuvent se former à la surface de l'échantillon et venir limiter le dépôt de SiC [59] .

Malgré une large gamme de manipulations réalisées à partir du MTS dans la thèse d'A. Serre [59], pour chaque expérience réalisée, une matrice de composition chimique hétérogène SiC + C a été obtenue. Des points chauds au sein du système, la maturation du précurseur et la présence de HCl sont des phénomènes qui peuvent expliquer la formation de cette matrice hétérogène. La dilution du MTS dans $SiCl_4$ a été envisagée mais n'a pas permis d'obtenir une matrice de SiC sans carbone [59].

Précurseurs non chlorés

Afin d'éviter la formation de HCl, A. Serre s'est intéressée à l'utilisation de précurseurs non chlorés utilisés en CVD tels que l'hexaméthyldisilane (HDMS, $Si_2(CH_3)_6$) et le CVD 4000 ($[SiH_2\text{-}CH_2]_n$) [59].

Pour le CVD 4000, les conclusions sont semblables à celles obtenues avec le MTS : plus le temps et la température de dépôt augmentent, plus le taux de densification est important. Pour ce précurseur, la matrice est composée seulement de SiC. Cependant, elle est très fissurée. Ce point peut s'expliquer par les contraintes présentes dans le matériau car les cinétiques de dépôt obtenues avec le CVD 4000 sont plus importantes que celles obtenues avec le MTS (Figure I. 17).

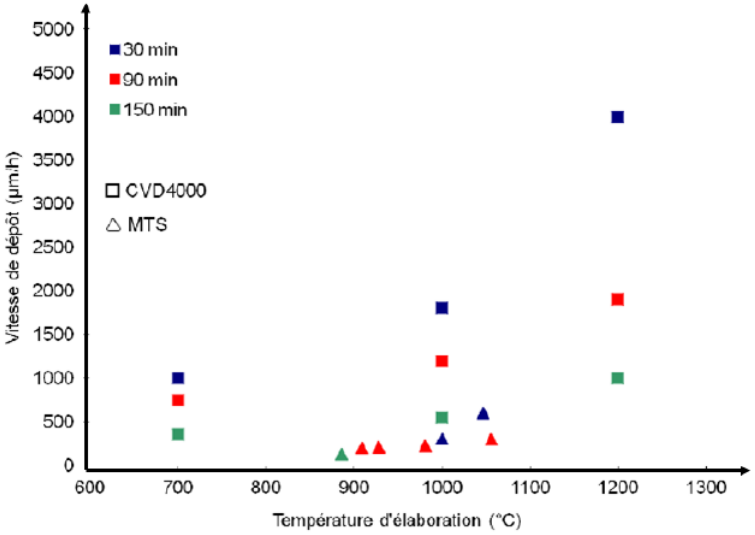


Figure I. 17 : Vitesse de croissance des dépôts (en µm/h) élaborés par caléfaction sur des fibres de carbone à partir de CVD 4000 et de MTS en fonction de la température de densification [59]

Pour le précurseur HDMS, des premiers essais témoignent de la formation de dépôts homogènes composés de SiC et non fissurés à 800°C et 1000°C.

L'utilisation des précurseurs HDMS et CVD 4000 sont des voix très intéressantes pour l'élaboration d'une matrice SiC homogène par caléfaction [59]. Cependant, des essais complémentaires permettraient de conclure sur leur utilisation. D'autre part, A. Lorriaux [57] a utilisé un précurseur non chloré 1,3,5-trisilacyclohexane pour l'élaboration de SiC + Si amorphe.

Précurseurs de Si-O-C

La thèse d'A. Lorriaux [57] a permis d'étudier la faisabilité de l'élaboration du système SiC à partir de l'élaboration d'un revêtement Si-O-C par caléfaction. L'objectif est d'utiliser des précurseurs organosilylés pour élaborer un revêtement Si-O-C qui est ensuite carboréduit pour former du SiC. Plusieurs précurseurs ont été testés :

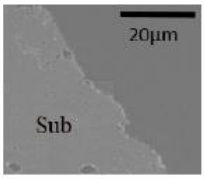
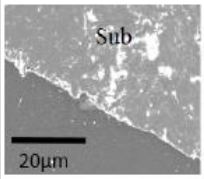
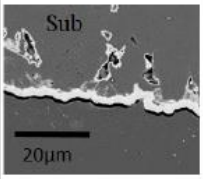
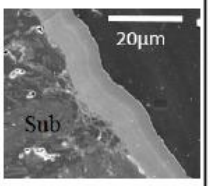
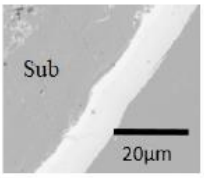
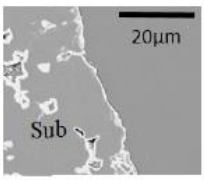
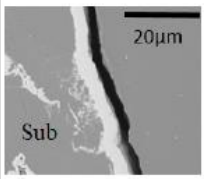
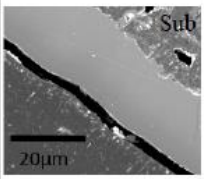
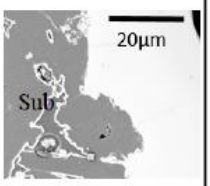
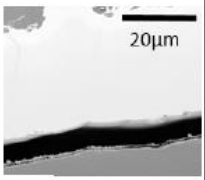
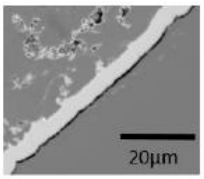
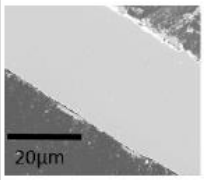
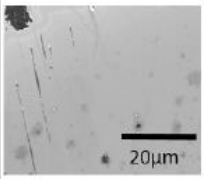
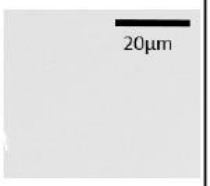
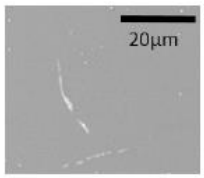
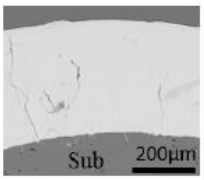
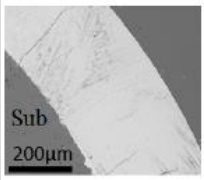
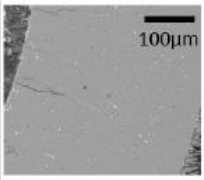
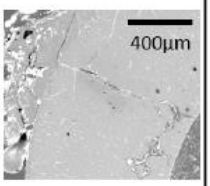
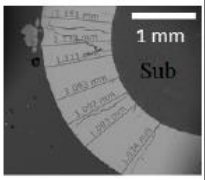
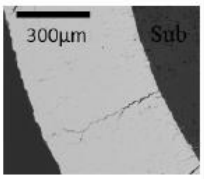
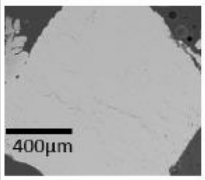
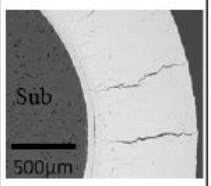
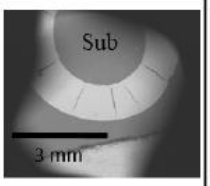
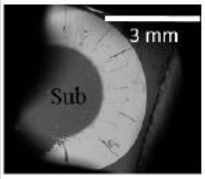
- Méthoxytriméthylsilane (MeOTMS, $SiOCH_3(CH_3)_3$)
- Ethoxytriméthylsilane (EtOTMS, $SiOCH_2CH_3(CH_3)_3$)
- Butoxytriméthylsilane (ButOTMS, $SiOC(CH_3)_3(CH_3)_3$)
- 1,2-Bis(triméthylsiloxy)éthane ($Et(OTMS)_2$, $CH_2CH_2(OSi(CH_3)_3)_2$)
- 1,2,3-Tri(triméthylsiloxy)éthane ($Pr(OTMS)_3$, $CH_2CH_2(OSi(CH_2CH_3)_3)_2$)

Les deux premiers précurseurs sont disponibles dans le commerce. Les trois autres ont été élaborés durant la thèse d'A. Lorriaux par une voie de synthèse organique. L'utilisation de ces précurseurs a permis d'évaluer l'effet de la structure de la molécule et l'influence du rapport C/Si sur la nature des dépôts obtenus par caléfaction.

Les résultats obtenus Tableau I. 5 témoignent de l'élaboration d'un dépôt dense et non fissuré quel que soit le précurseur entre 750°C et 950°C. A plus haute température, les dépôts obtenus sont fissurés (fissures perpendiculaires et microfissures). A. Lorriaux attribue ces fissures à l'épaisseur importante des dépôts et aux contraintes résiduelles entre le substrat et le matériau déposé.

D'après des analyses chimiques et structurales EDS, par spectroscopie RMN et par spectroscopie Raman, les dépôts sont tous diphasiques, composés de la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ et de la phase C_{libre}. Le carbone libre est présent sous la forme de nanodomaines. Plus la température augmente, plus le pourcentage de carbone libre ainsi que la quantité d'oxygène diminuent au sein des systèmes. A 1300°C, le matériau ainsi obtenu est un oxycarbure plus riche en carbone (Figure I. 18) et une phase de carbone libre Tableau I. 6. De plus, la phase carbonée après élaboration à haute température est mieux organisée que dans des dépôts élaborés à basse température. L'oxycarbure est, quant à lui, composé essentiellement d'environnement SiC_4. La maturation des précurseurs peut venir, comme pour les autres précurseurs du SiC, expliquer ces changements.

Tableau I. 5 : Observations MEB montrant les dépôts obtenus en fonction température pour quelques précurseurs (Sub : résistor) [57]

	MeOTMS	EtOTMS	ButOTMS	$Et(OTMS)_2$	$Pr(OTMS)_3$
750°C 3h					
850°C 3h					
950°C 2h					
1100°C 20 min					
1300°C 5 min					

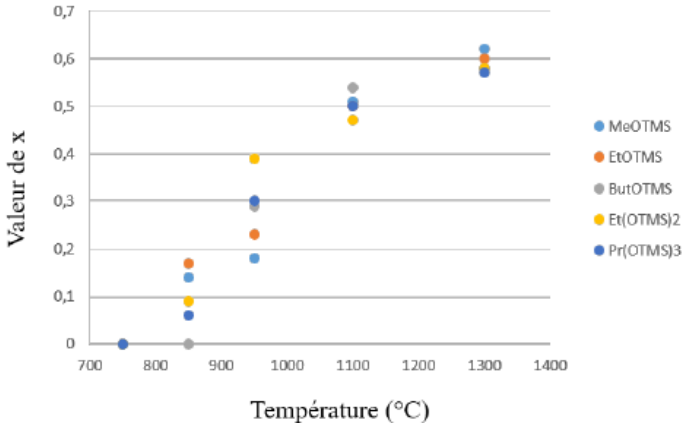


Figure I. 18 : Évolution de la valeur de x dans la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$ en fonction de la température (°C) du dépôt et du précurseur considéré [57]

Tableau I. 6 : Quantité de carbone libre (en %at) calculée à partir de la composition moyenne déterminée par EDS pour chaque précurseur et température testés [57]

Température (°C)	MeOTMS	EtOTMS	ButOTMS	$Et(OTMS)_2$	$Pr(OTMS)_3$
750	-	-	23 ± 5	20 ± 5	21 ± 2
850	27 ± 1	30 ± 2	17 ± 2	21 ± 5	34 ± 2
950	28 ± 1	27 ± 1	27 ± 3	24 ± 2	30 ± 1
1100	19 ± 1	19 ± 1	20 ± 4	23 ± 4	22 ± 2
1300	15 ± 2	27 ± 1	19 ± 6	18 ± 7	18 ± 3

Le précurseur utilisé a une influence sur la quantité globale de carbone libre présente dans le système à basse température. Par exemple, le dépôt élaboré à partir de MeOTMS contient plus de groupements SiC_4 que le revêtement élaboré à partir de ButOTMS (+20%). Des analyses complémentaires permettraient d'étudier plus précisément cette influence.

La thèse d'A. Lorriaux a permis de valider l'élaboration d'oxycarbure par caléfaction à partir de précurseurs organosylilés. Comme avec les autres précurseurs du SiC, la chaîne carbonée, la température et le temps de manipulation ont une influence sur les compositions chimiques et la structure des dépôts obtenus. Des traitements de carboréduction des revêtements Si-O-C obtenus témoignent de l'élaboration de SiC-β et de graphite par cette technique.

L'élaboration de SiC par caléfaction a été étudiée à partir de divers précurseurs. L'utilisation du précurseur MTS ne permet pas d'obtenir une matrice de SiC homogène. Des voies alternatives sont envisagées pour élaborer ce matériau telles que des précurseurs non chlorés ou organosylilés. Les dépôts obtenus sont prometteurs pour les précurseurs non chlorés : ils sont composés de SiC. Pour les précurseurs organosylilés, l'élaboration d'une phase Si-O-C témoigne de l'influence de nombreux facteurs sur les dépôts obtenus : temps de manipulation, température d'élaboration, longueur de la chaîne carbonée du précurseur… De plus, comme pour l'élaboration de carbone par caléfaction, il est difficile pour l'instant de connaître les réactions chimiques mises en jeu dans ce procédé.

II.3.3. Autres matrices

Même si les différentes études réalisées sur la caléfaction ont principalement porté sur l'élaboration de C et de SiC, plusieurs travaux se sont focalisés sur d'autres types de matrices pour les CMC [37], [39], [64], [74]. Des composites C/BN ont par exemple été élaborés par David et al [37], [64], [74] à partir des précurseurs borazine $(BNH_2)_3$ et trichloro-borazine $(BNHCl)_3$. Leur travail s'est également focalisé sur des composites C/SiO_2 élaborés à partir du précurseur orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) de formule $Si(OC_2H_5)_4$ [37], [74]. Du feutre de carbone ainsi que des préformes de carbone ont par exemple été densifiés par une matrice de silice à 1027°C avec un taux de densification atteignant 1mm/h (Figure I. 19 et Figure I. 20). Les composites obtenus ont une densité respectivement de 1,7 et

1,5. A noter le nombre de pores importants dans les microstructures des Figure I. 19 et Figure I. 20. A plus haute température, du carbone se dépose au sein du système. La littérature ne recense aucun composite oxyde/oxyde élaboré par caléfaction.

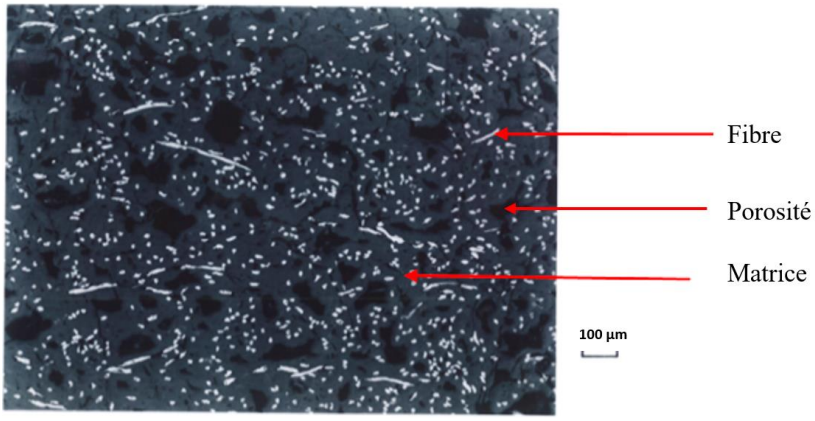


Figure I. 19 : Feutre de carbone densifié par de la silice à partir du TEOS à 1027°C [37]

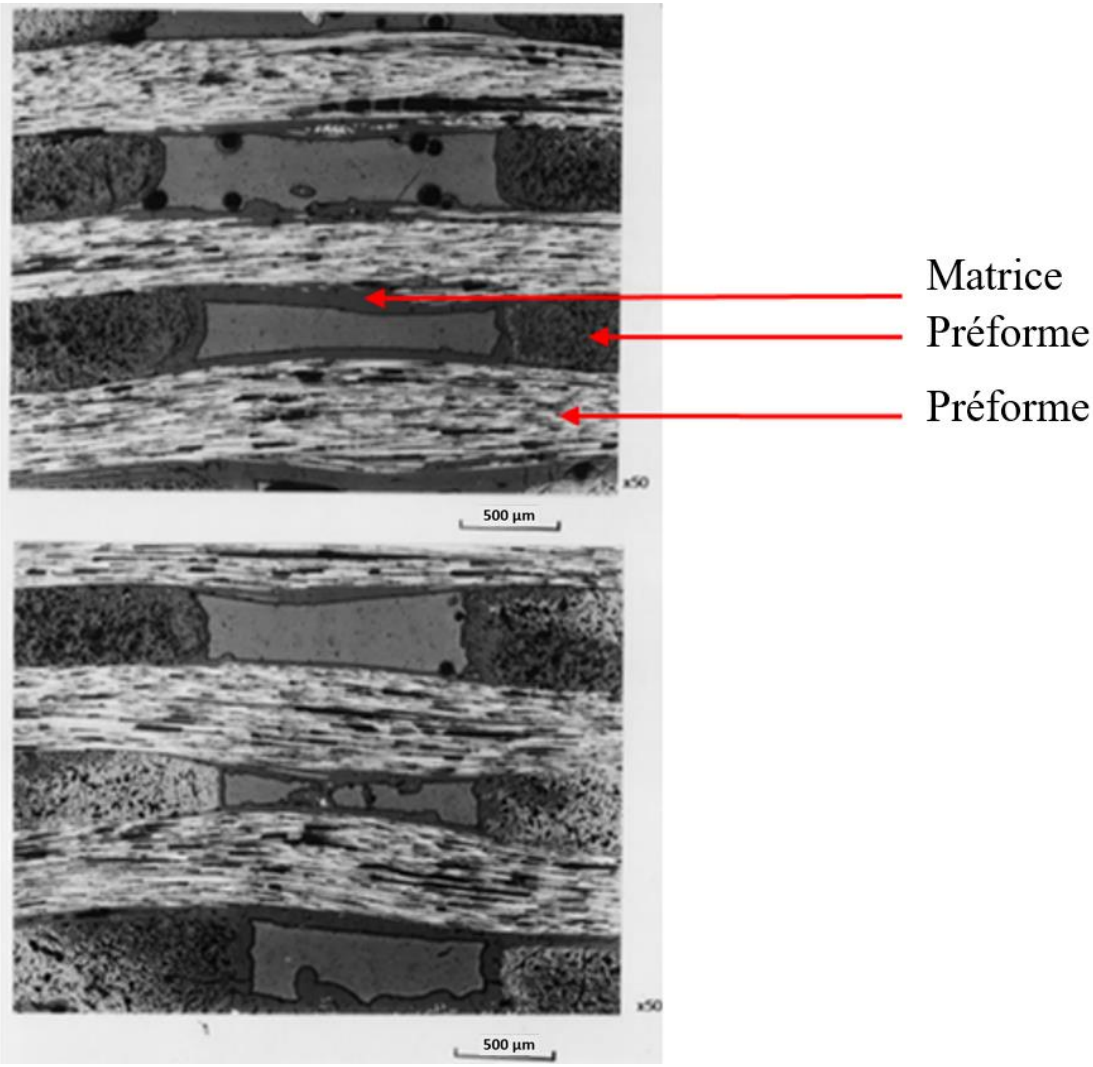


Figure I. 20 : Préforme de C densifiée par de la silice à partir du TEOS à 1027°C [37]

II.4. Avantages et inconvénients du procédé

Le procédé de caléfaction possède plusieurs avantages qui le différencient des techniques industrielles citées en Partie I.5. Contrairement à la plupart de ces techniques, le cycle de densification s'effectue en un seul cycle grâce au gradient thermique important au sein du système. La diffusion des espèces réactives n'est pas une étape limitante puisque le système chauffant baigne dans le précurseur liquide : le flux de précurseurs est toujours alimenté. Ces deux caractéristiques permettent une densification rapide de la préforme. Le temps de densification est diminué d'un facteur 50 à 100 comparé aux techniques classiques [39]. La mise en place simple du système permet de densifier différents types de préformes (feutres, tissus…) de différentes compositions chimiques. Les matrices élaborées peuvent être de différentes natures chimiques, en utilisant un précurseur adapté au système. Il est possible de travailler avec un réacteur ouvert ou sous boîte à gants, à pression atmosphérique ou non. La caléfaction reste un procédé similaire à la CVI. La différence importante entre ces deux procédés est la faible distance que doit parcourir le précurseur gazeux en caléfaction. Cette faible distance favorise des cinétiques rapides et diminue la probabilité de réactions parasites. Couplée au gradient thermique important, ces phénomènes expliquent les cinétiques rapides obtenues.

Certains inconvénients subsistent pour ce procédé dans le cadre d'une application industrielle. Le fort gradient thermique et l'évolution chimique du précurseur au cours de l'expérience peuvent engendrer une composition chimique et une densification hétérogènes. Pour des matrices isolantes thermiquement, la densification de l'intérieur vers l'extérieur de la préforme isole progressivement le suscepteur. La température du suscepteur évolue donc au fur et à mesure de l'élaboration ce qui rend difficile le contrôle de la composition chimique et de la température. Un inconvénient majeur comparé à la CVI reste le contrôle limité de la composition du précurseur gazeux ainsi que le contrôle du temps de séjour [37], [59]. Un ajustement de ces paramètres est difficile puisque le précurseur sous forme liquide est directement en contact avec l'échantillon. La mesure de la température par des thermocouples n'est pas optimale [61]. Ces derniers peuvent agir comme des éléments perturbateurs au sein du système et engendrer une densification hétérogène. La température qu'ils mesurent n'est pas interprétable dans les zones diphasiques (gaz/liquide). Le choix du système chauffant ainsi que de la préforme sont des paramètres importants qui peuvent jouer sur la nature chimique et structurale du dépôt [60]. Techniquement, pour la mise en place du montage, des considérations de sécurité sont à prendre en compte : toxicité du précurseur, type de chauffage, réacteur à pression atmosphérique…

II.5. Amélioration du procédé

Certains travaux se focalisent sur l'amélioration thermique du montage comme par exemple avec la mise en place de deux systèmes chauffants (« sandwich ») à l'intérieur du réacteur [75]. Cette structure permettrait de mieux contrôler le gradient thermique. L'utilisation d'une membrane de type Gore Tex® placée en périphérie de la préforme permet aussi dans certains systèmes d'obtenir un meilleur

rendement, avec une densification plus rapide et surtout moins coûteuse en énergie électrique [61], [69], [76], [77]. Cette membrane bloque le passage du liquide et évite ainsi la formation de zone diphasique gaz/liquide dans la préforme. Le profil thermique est modifié dans ce système avec une température constante entre la fin de la zone de préforme densifiée et la membrane Gore Tex®. La reproductibilité des résultats résulte principalement de la maîtrise des transferts de masse et de chaleur au sein du système [78].

Dans certains cas, pour améliorer le procédé, il a été montré qu'il est possible d'augmenter la cinétique du dépôt en utilisant un catalyseur. Okuno et al. ont par exemple utilisé le ferrocène (Dicyclopentadiényle de fer, C_5H_5–Fe–C_5H_5) [78]. Cependant, l'ajout d'un catalyseur peut modifier la nature du pyrocarbone élaboré. L'étude du procédé est donc à mener pour chaque catalyseur. Une augmentation de la pression permet aussi dans le cas du cyclohexane d'améliorer le rendement et la cinétique de dépôt [61].

En conclusion de nombreux phénomènes physiques et chimiques sont à prendre en compte dans ce procédé [58], [61], [69] :

- **Les phénomènes liés à la technique de chauffage : inductive ou résistive (fréquence/intensité, puissance, résistivité de l'élément chauffant…)**
- **Les phénomènes liés à la géométrie des éléments : taille du réacteur, taille du système chauffant et de la préforme, positionnement de l'échantillon**
- **Les phénomènes liés aux transferts de chaleur : gradient thermique, capacités et conductivités thermiques des constituants, présence de porosité, températures**
- **Les phénomènes liés aux transferts de masse : propriétés du liquide et des gaz, perméabilité, porosité, pression**
- **Les phénomènes liés aux transports de fluides : ébullition du liquide et changements de phase**
- **Les phénomènes liés à la décomposition du précurseur : température et pression**
- **Les phénomènes liés à la densification : nature du dépôt, réactions homogènes et hétérogènes, surface spécifique/volume, température, pression et temps de séjour**

III. Matériaux de l'étude

Cette troisième partie a pour objectif de présenter plus spécifiquement les deux matrices oxydes étudiées durant cette thèse. En effet, la première partie se focalise sur le système Si-O et plus particulièrement sur la silice. Dans un second temps, le système ternaire BaO-Al_2O_3-SiO_2 pour former l'aluminosilicate de baryum de formule $BaAl_2Si_2O_8$ sera présenté. Pour les deux systèmes, une description structurale ainsi que la présentation de leurs principales propriétés seront réalisées. L'intérêt de l'utilisation du système ternaire comme matrice pour CMC sera présenté.

III.1 La silice

III.1.1. Description et propriétés

La silice ou l'oxyde de silicium, est un composé de formule SiO_2. Composé abondant naturellement, il est présent sous différentes formes allotropiques, Figure I. 21 [79]. Sa faible densité comprise entre environ 2,20 et 4,35 selon les phases étudiées et sa température de fusion élevée (environ 1705°C) en font un matériau intéressant dans de nombreux domaines. Cet oxyde est un bon isolant thermique (1,4-2 $W.m^{-1}.K^{-1}$), un des meilleurs isolants électriques (silice amorphe : 1.10^{14} - 1.10^{22} ohm.cm), possède une permittivité relative inférieure à 6 et résiste bien aux chocs thermiques et à l'ablation [30], [80]–[85].

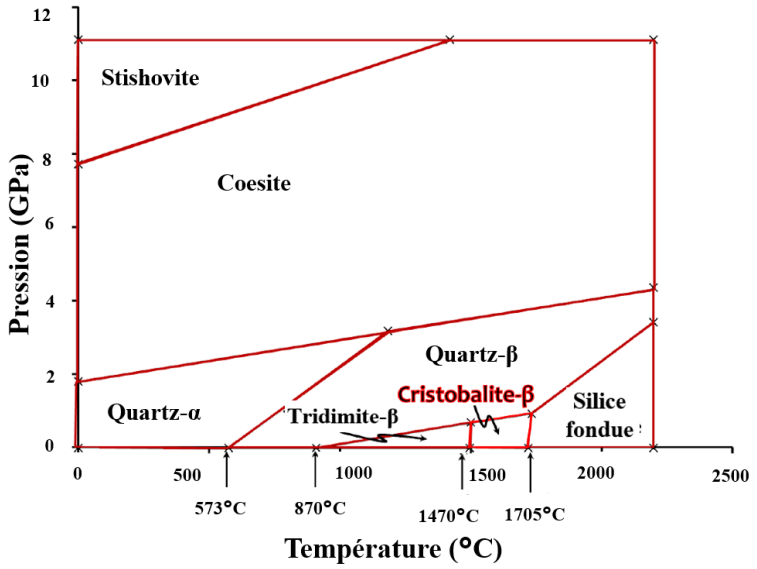


Figure I. 21 : Diagramme de phase de SiO_2 [79]

Grâce à ses propriétés, la silice est utilisée dans de nombreux domaines : membranes microporeuses pour séparation de gaz à haute température [86]–[94], en optique [95], [96], dans le biomédical [97], [98] ou en microélectronique [81], [83], [94], [96], [99]–[103]. Ses propriétés optiques dans l'ultraviolet et le visible sous certaines formes cristallines en font un matériau recherché [104]. Il est utilisé par exemple comme couche antireflet [95], [105], [106]. Certains revêtements protecteurs sur

des métaux dans le domaine de la microélectronique ou encore certaines protections thermiques sont constitués de silice [11].

En revanche, elle est peu utilisée comme matrice CMC. En effet, la silice tend à se dégrader dans des environnements humides et riches en hydrocarbure à haute température [11], [107]. Des études témoignent même d'une notion de viscosité qui peut être rapportée à du fluage pour des températures supérieures à 1000°C [108]. Les transformations allotropiques avec changement de volume sont à considérer pour des applications sous chocs thermiques et à très haute température. Dans la littérature, peu de travaux relatent de l'élaboration de CMC à matrice silice. Crivelli-Visconti et Cooper [109] ont élaboré par exemple un composite C/SiO_2 amorphe. Ces deux éléments ont des coefficients de dilatation thermique proches (C : 1.10^{-6} °C^{-1} et SiO_2 : 0,7 10^{-6} °C^{-1}). En revanche, une réaction entre le carbone et la silice à 1100°C limite la température d'utilisation de ce composite. Concernant les composites oxyde/oxyde, Chen et al. [110], [111] se sont focalisés sur l'élaboration de composites Nextel^{TM}480/SiO_2 amorphe pour une application à une température inférieure à 500°C sous chocs thermiques (Nextel^{TM}480 : 70%mas Al_2O_3 – 28%mas SiO_2 – 2%mas B_2O_3). Plusieurs travaux ont porté sur l'élaboration de composites silice/silice pour des matériaux de fenêtres d'antenne [48], [112]–[116]. Par exemple, l'ONERA a élaboré des composites silice/silice possédant une permittivité relative de 3 [14], [48]. Ils sont de bons isolants thermiques et ont un comportement sous ablation voisin de celui des autres matériaux utilisés [48], [84], [115], [117].

III.1.2. Procédés d'élaboration

L'élaboration de silice est principalement réalisée par deux procédés : la voie sol-gel et la voie CVD/CVI [118]. Ce sont principalement des revêtements qui sont élaborés dans la littérature et particulièrement pour des applications de membranes poreuses.

Voie sol-gel

Les alcoxydes de silicium, les plus utilisés pour la synthèse de la silice par voie sol-gel, sont l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) [45], [119], [120]. Ces alcoxydes sont peu réactifs et non miscibles à l'eau. Il est donc nécessaire d'utiliser un co-solvant type alcool et des catalyseurs (acide ou base) lors du procédé. Les alcools utilisés sont généralement l'éthanol ou le méthanol [121]–[123]. Les catalyseurs HCl et HNO_3 ont par exemple été utilisés pour réaliser un gel de silice [91], [93] . L'étape finale du traitement thermique est généralement réalisée entre 400°C et 800°C [92]. Le procédé est décrit par trois étapes principales [124] :

$$\text{Si-OR} + H_2O \longrightarrow \text{Si-OH} + \text{R-OH} \qquad (1)$$
$$\text{Si-OR} + \text{Si-OH} \longrightarrow \text{Si-O-Si} + \text{R-OH} \qquad (2)$$
$$\text{Si-OH} + \text{Si-OH} \longrightarrow \text{Si-O-Si} + H_2O \qquad (3)$$

L'étape (1) correspond à une hydrolyse et les étapes (2) et (3) sont des étapes de condensation. La réaction globale est : n $Si\text{-}(OR)_4$ +2n H_2O → nSiO_2 +4n R-OH. Le procédé s'étend généralement sur plusieurs jours d'élaboration.

Voie gazeuse CVD/CVI

Pour l'élaboration de silice par CVD/CVI, il est nécessaire d'utiliser un précurseur de silice couplé ou non avec un agent réactif [125]. L'oxydation de SiH_4, l'hydrolyse de $SiCl_4$, l'oxydation du TEOS et du TMOS ou encore la décomposition à chaud du TEOS sont des voies utilisées [82], [86], [88], [92], [125], [126]. Généralement, les élaborations à partir de SiH_4 et de $SiCl_4$ sont réalisées à des températures respectivement supérieures à 400°C et 800°C. Les dépôts obtenus à partir de $SiCl_4$ sont plus denses et plus stables que ceux obtenus à partir de SiH_4. En revanche, la dangerosité de ces précurseurs et des possibles résidus de manipulation les rendent difficilement industrialisables [127].

Les études se sont donc focalisées sur l'utilisation des alcoxydes de silicium qui sont moins toxiques : le TMOS et le TEOS. La silice obtenue à partir du TMOS et du TEOS est amorphe [25], [93], [128]–[130]. La vitesse d'élaboration est généralement décrite en nm/min [89], [95]. L'élaboration se fait généralement en dessous de 900°C pour ces deux précurseurs. La composition et la vitesse de dépôt varient selon la présence ou non d'agent réactif, la pression et la température d'élaboration [94], [127], [131]. Par exemple, Prabhu et Oyama [91] ont élaboré de la silice à partir du TEOS à pression atmosphérique sans agent réactif à 600°C. Sato et al.[132] ont montré que pour un même essai à partir du TEOS, une température supérieure de 50°C est nécessaire pour élaborer une certaine masse de silice sous atmosphère inerte comparé à un essai sous air. Une température trop élevée induit la formation de germe [133]. Ce phénomène a été étudié par Adachi et al. [134] qui ont synthétisé de la silice par CVD à partir d'un mélange TEOS/hélium à pression atmosphérique. Une température supérieure à 740°C induit des réactions homogènes au sein de la phase gazeuse engendrant la formation de poudres ou dépôts sur les parois du réacteur. Ces résidus sont généralement sous la forme de films polymères constitués de groupements Si–OH et Si–OC_2H_5.

L'utilisation de procédés CVD/CVI assistés par plasma, par laser, thermo-assistés ou avec l'utilisation d'oxydant fort, permet de diminuer la température d'élaboration et la présence de carbone [81], [86], [95], [103], [118], [130], [135]–[139]. En revanche, pour le procédé CVD par plasma, l'ajout d'un agent oxydant est une obligation afin d'obtenir une silice stœchiométrique, c'est-à-dire sans lacune d'oxygène [81].

Concernant la composition chimique de la silice élaborée par CVD/CVI, certains groupements -OH, -CH ou encore des résidus de carbone peuvent être présents dans le dépôt après élaboration. Ces résidus sont majoritairement issus de la décomposition des précurseurs TEOS et TMOS [95], [130]. Par exemple, plus la température d'élaboration est élevée, moins la présence de groupement -OH est visible en FTIR au sein de la silice. En revanche, plus la concentration en précurseur est élevée, plus ces résidus

sont présents dans la silice [82], [140]. Des traitements thermiques ou l'ajout d'agents oxydants lors de l'élaboration sont des solutions pour éviter la présence de certains de ces résidus [141]. Par exemple, l'ajout du gaz O_2 tend à réduire la contamination en carbone et en hydrogène du matériau, catalyse la réaction, réagit avec les produits gazeux du TEOS et permet d'obtenir de la silice stœchiométrique [81], [125], [127], [130], [135]. La voie d'élaboration ainsi que la température ont une influence sur la présence des résidus dans le matériau. Généralement plus la température est faible et plus le procédé engendre la formation d'espèces radicalaires, plus ces résidus sont présents au sein du système, schématisé Figure I. 22 [82]. La FTIR et le XPS sont des techniques généralement utilisées pour caractériser le dépôt de silice obtenu (présence de -OH, -CH, sous stœchiométrie en oxygène…) [99], [136], [140], [142]–[145].

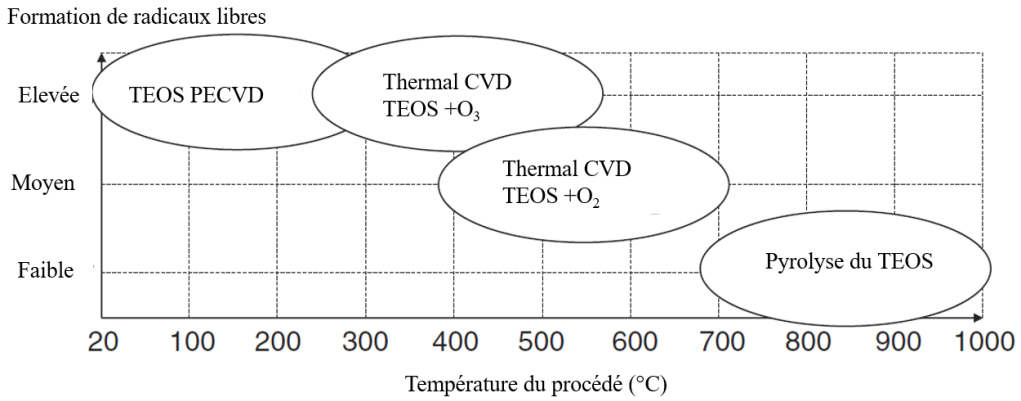


Figure I. 22 : Température (°C) du procédé vs formation de radicaux libres en fonction du procédé CVD utilisé à partir du précurseur TEOS (d'après schéma Ponton et al. [82])

Plusieurs études ont porté sur la compréhension du processus chimique du procédé CVD/CVI à partir des alcoxydes de silicium pour mieux comprendre la structure du matériau obtenu. Le schéma réactionnel proposé dans la littérature du dépôt de silice à partir de la pyrolyse du TEOS est représenté Figure I. 23. Il est proposé par Sorita et al. [94], [146], [147]. Ce dernier met en avant l'existence de plusieurs espèces intermédiaires intervenant dans le procédé : à faible activité et à haute activité. Ce sont les espèces à haute activité qui ont une influence importante sur la vitesse de dépôt. La formation du dépôt résulte de réactions de surface simultanées du TEOS, des espèces à haute activité et à faible activité [147]. Ces espèces n'ont pour l'instant pas été identifiées clairement. Une réaction supplémentaire de polymérisation en phase gazeuse entre les espèces très réactives est aussi proposée Figure I. 24. Cette réaction peut venir expliquer les germinations homogènes observées lors du procédé à haute température ainsi que la formation de résidus solides (poudres, dépôt polymère…) [134].

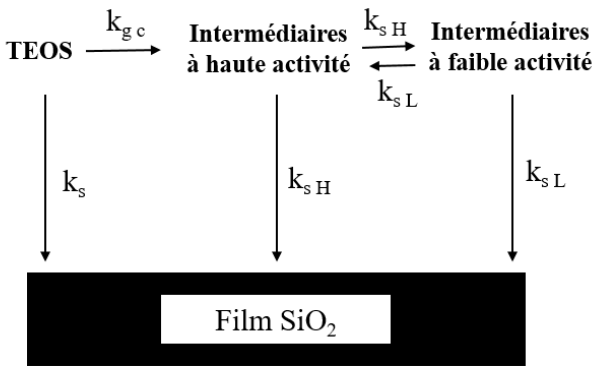


Figure I. 23 : Schéma réactionnel du dépôt de silice à partir de la pyrolyse du TEOS par CVD [146]

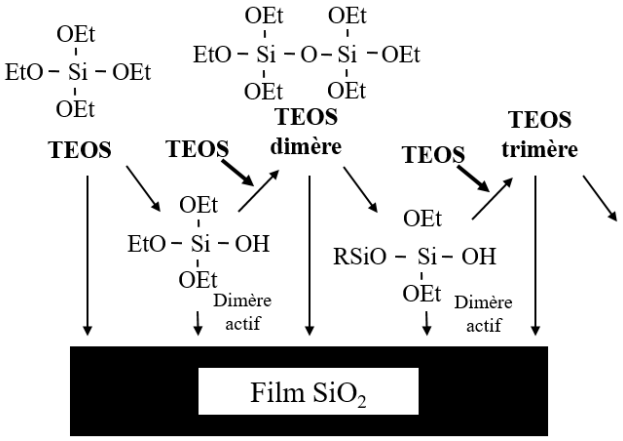


Figure I. 24 : Polymérisation en phase gazeuse par pyrolyse du TEOS en CVD [146]

L'analyse des résidus après la décomposition thermique du TEOS met en avant la formation d'espèces telles que CO, C_2H_5OH, CH_3COH, C_2H_4, H_2O ainsi que d'acétaldéhyde [100], [129], [148]–[153]. Deux systèmes de réaction sont proposés pour la décomposition thermique du TEOS avec dépôt de silice : radicalaire et avec formation d'un intermédiaire cyclique (β-élimination) [100], [103]. La formation d'acétaldéhyde laisse penser que le deuxième système est le plus proche de la réalité Figure I. 25. Le produit principal de cette étape d'élimination serait l'espèce intermédiaire, qui une fois absorbée et décomposée, permettrait le dépôt de silice par CVD [103], [149].

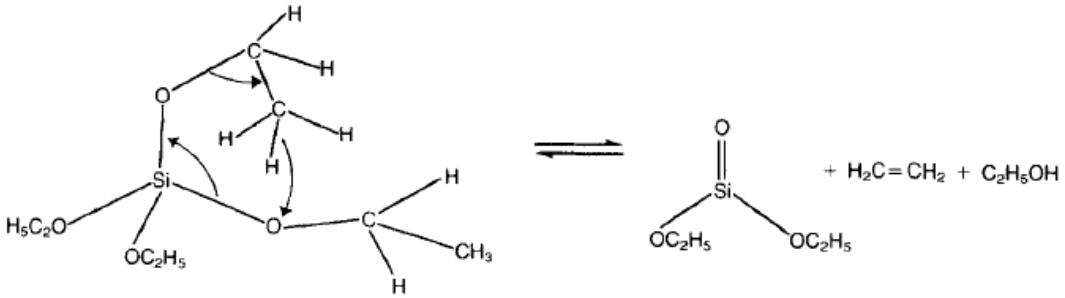


Figure I. 25 : β-élimination en phase gazeuse du TEOS [103]

En comparaison, dans le cas du TMOS, sa décomposition thermique libère des espèces plus petites du type CO, CH_2O, CH_2OH et CH_4 [100], [154]. Des réactions de type radicalaire sont proposées dans ce cas, avec pour première étape la rupture entre $(RO)_3Si\bullet$ et $\bullet CH_3$ dans la molécule TMOS [100]. D'autre part, la décomposition thermique du TMOS a lieu à plus haute température : le TMOS est plus stable que le TEOS [100], [154]. Les liaisons atomiques présentes dans les deux molécules sont d'énergie de liaisons similaires (C-O 410 kJ/mol et Si-O 540 kJ/mol). Ainsi, la rupture de liaison dans le processus radicalaire du TMOS favorise la stabilité du TMOS vis-à-vis du TEOS [100], [152], [154]. Les résidus gazeux varient en fonction des agents oxydants utilisés ainsi que de la température d'élaboration [90].

Dans les deux procédés, le précurseur TEOS est le plus couramment utilisé [118]. Le TMOS est plus onéreux et plus toxique que le TEOS. De plus il est corrosif. Ainsi, pour des applications industrielles, le TEOS est plus adapté.

III.1.3. Applications aux composites

De manière générale, l'élaboration de composites à matrice silice est peu étudiée dans la littérature. Ces composites sont généralement réalisés par imprégnation de la préforme par une solution colloïdale de silice suivie d'une calcination ou encore par l'infiltration d'un slurry de silice dans une préforme suivi d'un pressage à chaud [84], [85], [111], [113]–[115], [155]. Ce type de procédé a été utilisé par l'ONERA pour élaborer des composites silice/silice [14], [48]. Des porosités résiduelles et des fissures subsistent généralement en fin de densification [156]. Li et al. [84] ont élaboré par ce procédé un composite silice/silice possédant un module élastique de 17,5 GPa et une résistance à la flexion de l'ordre de 107 MPa. Des procédés similaires couplés à de l'électrophorèse ont permis d'élaborer des composites silice/silice avec une densité supérieure à 1,5 [113], [156].

Li et al. [117] ont élaboré un composite silice/silice par voie sol-gel. L'apport de particules de BN au sein de la matrice a permis de diminuer la porosité de la matrice et d'augmenter les propriétés mécaniques du composite en dessous de 500°C. L'apport de BN permet d'augmenter de 7,74% la densité du composite, de 12,1% la résistance à la flexion et de 76,3% le module élastique [117].

L'élaboration d'une matrice silice par le procédé CVI a été peu étudiée. Chen et al. [110], [111] ont élaboré des CMC Nextel^{TM}480/SiO_2 amorphe à partir du TEOS par cette technique d'élaboration sous pression atmosphérique. Dans ces études, la densification est optimale à 750°C. Après 60h d'essai, la porosité ouverte finale du composite est de 15-20%. Ces conditions sont celles qui se rapprochent le plus de celles qui seront réalisées durant cette thèse par caléfaction. Pour une température plus élevée, des agrégats se forment à l'extérieur de la préforme empêchant la densification complète de l'intérieur de la préforme. L'ajout de O_2 permet d'éviter la présence de carbone résiduel au sein de la matrice élaborée par l'intermédiaire de la formation des gaz CO et CO_2. En effet, la présence de carbone a une influence non négligeable sur les propriétés mécaniques et électriques du composite. Plus il y a de

carbone, plus les propriétés mécaniques (résistance à la flexion) sont améliorées. En revanche, les propriétés diélectriques sont moins intéressantes (angle de perte passe de 0,001 à 10 avec présence de carbone résiduel).

Lors de cette thèse, l'élaboration de revêtements silice et de composites fibres oxydes/silice sera réalisée par caléfaction. Les précurseurs liquides seront le TEOS et le TMOS. L'objectif est de vérifier la faisabilité de l'élaboration d'un oxyde par caléfaction.

III.2 L'aluminosilicate de baryum

III.2.1. Système

Pour l'élaboration de matériaux très réfractaires et de bonnes résistances chimiques, le système ternaire BaO-SiO_2-Al_2O_3 est intéressant [18]. D'après la littérature, il est constitué d'au moins trois composés ternaires aluminosilicate de baryum : $BaAl_2SiO_6$, $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ et $BaAl_2Si_2O_8$ [18], [157]. Les deux premiers composés possèdent respectivement des températures de fusion de 1400°C et 1500°C. Le dernier composé de formule $BaAl_2Si_2O_8$ est le plus étudié dans la littérature. Il est défini comme un composé à fusion congruente à 1760°C ± 10°C, schématisé « BAS_2 » BaO-Al_2O_3-$2SiO_2$ sur la Figure I. 26 [18]. Cette température de fusion très élevée ainsi que sa bonne résistance à l'oxydation en font une céramique intéressante pour des applications dans les domaines de l'aéronautique et l'aérospatial. Il est plus communément appelé « BAS » dans le reste de la littérature. C'est cette dernière abréviation qui sera utilisée dans ce manuscrit pour définir le système $BaAl_2Si_2O_8$. Les deux diagrammes ternaires BaO-SiO_2-Al_2O_3 Figure I. 26 et Figure I. 27 regroupent l'ensemble des composés de ce système ternaire [18], [31].

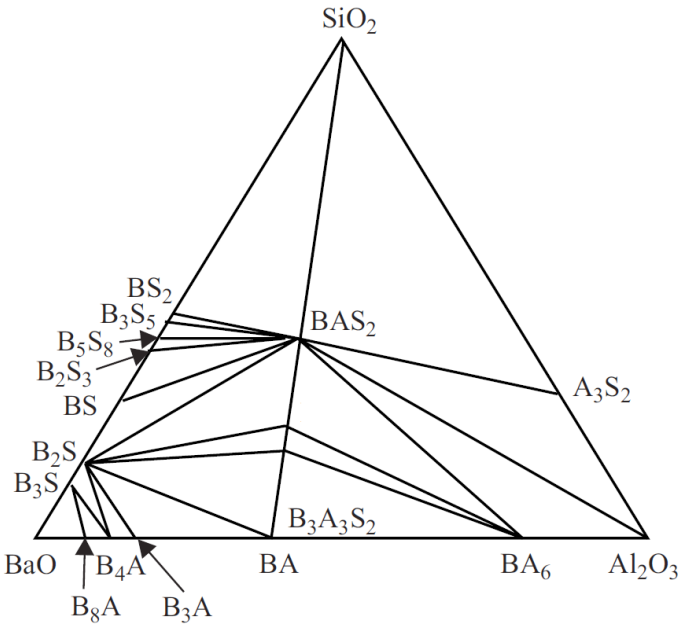


Figure I. 26 : Triangles élémentaires constituant le système ternaire BaO-SiO_2-Al_2O_3 (A : Al_2O_3. B : BaO et S : SiO_2) [18]

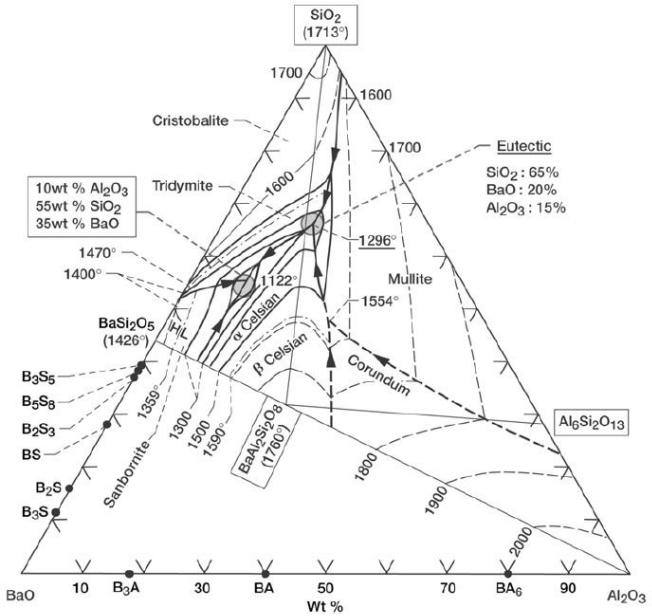


Figure I. 27 : Diagramme de phase du système ternaire BaO-SiO_2-Al_2O_3 (A : Al_2O_3. B : BaO et S : SiO_2) [31]

III.2.2. Polymorphisme

L'aluminosilicate de baryum BAS est un composé ternaire de formule chimique $BaAl_2Si_2O_8$. Cette céramique à la particularité d'exister sous différentes formes allotropiques : paracelsian, monoclinique (celsian), hexacelsian (hexagonal-α) et orthorhombique (hexagonal-β) [158]–[163].

Le paracelsian et le monoclinique sont les deux phases du BAS qui existent naturellement. La première est la moins commune des deux. En cause, son instabilité sous pression atmosphérique [158], [163], [164]. La phase monoclinique est la phase la plus étudiée du BAS. Elle est stable jusqu'à 1590°C [162]. Son faible coefficient de dilation thermique, de l'ordre de $2{,}29.10^{-6}$/°C, couplé à une permittivité relative de 6,55, en font un candidat idéal dans les domaines de l'électronique et l'électromagnétisme [162], [165].

Les phases hexacelsian (hexagonal-α) et orthorhombique (hexagonal-β) sont les deux polymorphes synthétiques du BAS [166]. La phase hexacelsian est stable entre 1590°C et 1760°C. Cette stabilité thermique ainsi qu'une permittivité relative similaire à la phase monoclinique en fait un matériau adapté pour des applications dans les domaines de l'électronique et de l'électromagnétisme à très haute température [27]. Son coefficient de dilatation thermique est plus élevé que celui de la phase monoclinique, de l'ordre de 8.10^{-6}/°C. En dessous de 300°C, la phase hexacelsian se transforme de façon réversible et rapide en phase orthorhombique [166], [167]. Lors de cette transformation, le réseau hexacelsian ne se modifie que très légèrement, Figure I. 28 [31], [168]. Ceci provoque une dilation volumique supérieure à 0,3% induisant la formation de contraintes et de fissures au sein du matériau [31], [162]. Les structures cristallographiques hexacelsian et orthorhombique étant très proches, il est difficile de discerner ces deux polymorphes par diffraction des rayon X. C'est donc par des mesures

dilatométriques qu'il est possible de faire la différence entre les deux phases [27]. Les domaines d'existence des différents polymorphes du BAS sont regroupés Figure I. 29 et Figure I. 30 [158].

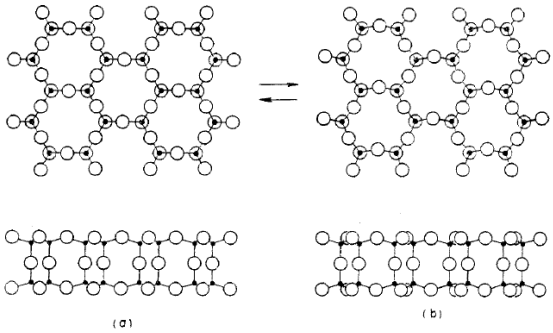


Figure I. 28 : Transformation orthorhombique-hexacelsian à 300°C [168]

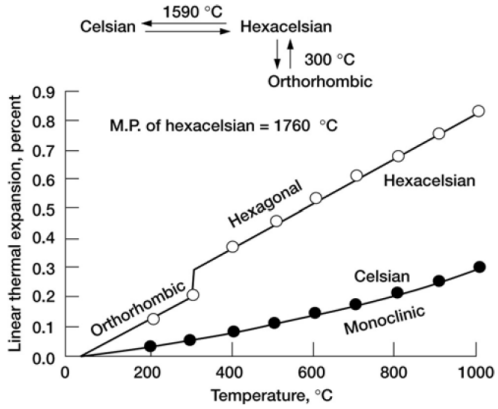


Figure I. 29 : Dilatation thermique linéaire [31]

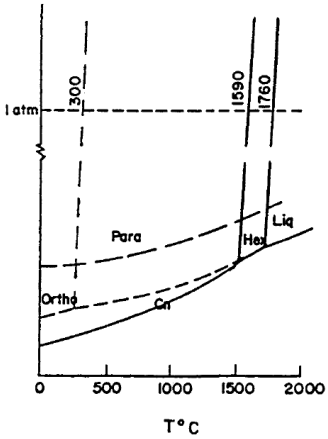


Figure I. 30 : Diagramme de phase en fonction de la température pour le système BAS [158]

Expérimentalement, c'est la phase hexagonale qui cristallise en premier dans la plupart des procédés usuels de synthèse céramique. Pour des applications visant l'utilisation du polymorphe monoclinique, la transformation hexagonal-monoclinique est très lente. Comme représenté par R. Billard [27], les deux polymorphes ont des structures cristallographiques bien distinctes Figure I. 31 et Figure I. 32. La phase monoclinique est composée d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres AlO_4 et SiO_4 liés par le sommet. Ce réseau forme un assemblage hexagonal parallèle au plan (001). Les atomes

de baryum sont localisés dans les cavités formées par les atomes d'oxygène. La phase hexacelsian est constituée de doubles feuillets de tétraèdres $(Al,Si)O_4$ connectés par leurs sommets [166]. Les atomes de baryum se situent entre les feuillets de tétraèdres. Dans cette phase « haute température », il n'existe plus d'ordre entre les atomes Si et Al contrairement à la phase monoclinique. La transformation hexagonale-monoclinique est donc lente puisqu'un réarrangement des tétraèdres oxygénés doit avoir lieu autour des atomes de baryum.

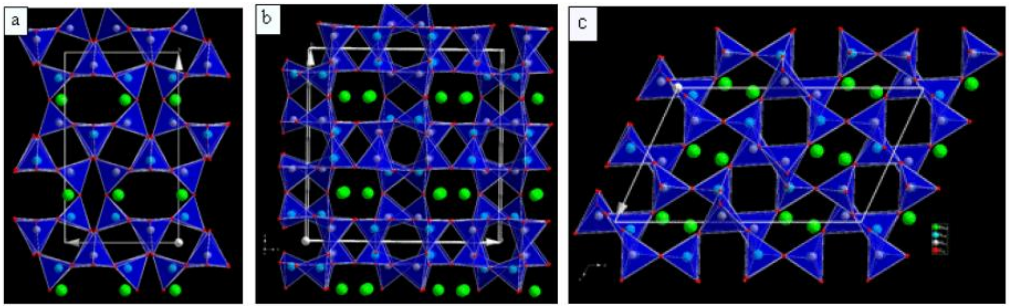


Figure I. 31 : Projections selon a) [100], b) [001] et c) [010] de $BaAl_2Si_2O_8$ monoclinique I2/c (Vert : Ba ; Bleu : Si ; Blanc : Al ; Rouge :O) [27]

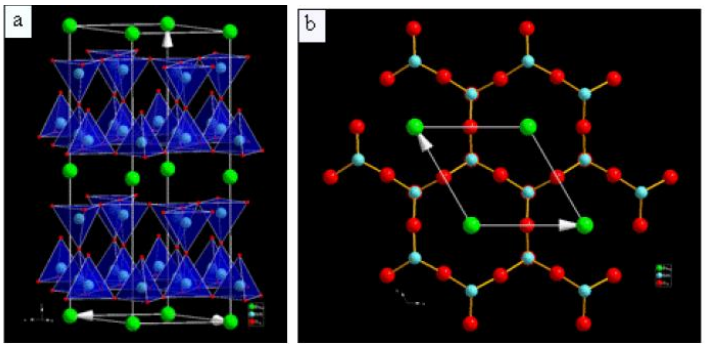


Figure I. 32 : a) Vue en perspective et b) sa projection selon [001] du réseau du $BaAl_2Si_2O_8$ hexacelsian (Vert : Ba ; Bleu : Si ou Al ; Rouge :O) [27]

Pour des applications en dessous de 1590°C, il est donc nécessaire d'adapter la technique d'élaboration afin de favoriser la transformation hexagonale-monoclinique. Plusieurs possibilités sont citées dans la littérature telles qu'une modification du traitement thermique, des substitutions atomiques ou encore l'insertion de germes de phase monoclinique initialement dans le mélange [169]–[173]. Pour les applications à haute température, c'est la phase hexagonale qui est la plus adaptée. Dans ce cas, il faut stabiliser la forme hexagonale pour éviter la transformation en monoclinique. Par la suite, c'est principalement la transformation hexacelsian-orthorhombique qui vient nuire à la bonne tenue du matériau sous la forme hexagonale [169], [174]. Expérimentalement, la substitution du baryum par des cations plus gros tels que le rubidium ou le césium sont des techniques utilisées dans la littérature pour stabiliser la phase hexacelsian [27]. L'ensemble des techniques d'élaboration du BAS seront présentées dans la partie suivante.

III.2.3. Propriétés spécifiques

Quelle que soit sa phase cristallographique, le BAS possède de nombreuses spécificités. Chimiquement, il est stable face à l'oxydation même dans des environnements extrêmes. Il est inerte à de nombreux composés chimiques. Il est par exemple stable chimiquement avec le nitrure de silicium sous gaz neutre à haute température et avec l'alumine et la mullite à plus faible température [175]. En revanche, pour des applications types oxyde/oxyde, les diagrammes binaires disponibles dans la littérature mettent en avant la présence d'eutectiques à très haute température. Par exemple, dans certains équilibres chimiques BAS-oxyde Figure I. 33 : à 1720°C pour le BAS et l'alumine et à 1554°C pour le BAS et la mullite [160]. Il existe aussi un eutectique à 1122°C entre le BAS et la silice [176]. Pour l'élaboration de composites silice/BAS, mullite/BAS et alumine/BAS, ces températures sont à considérer.

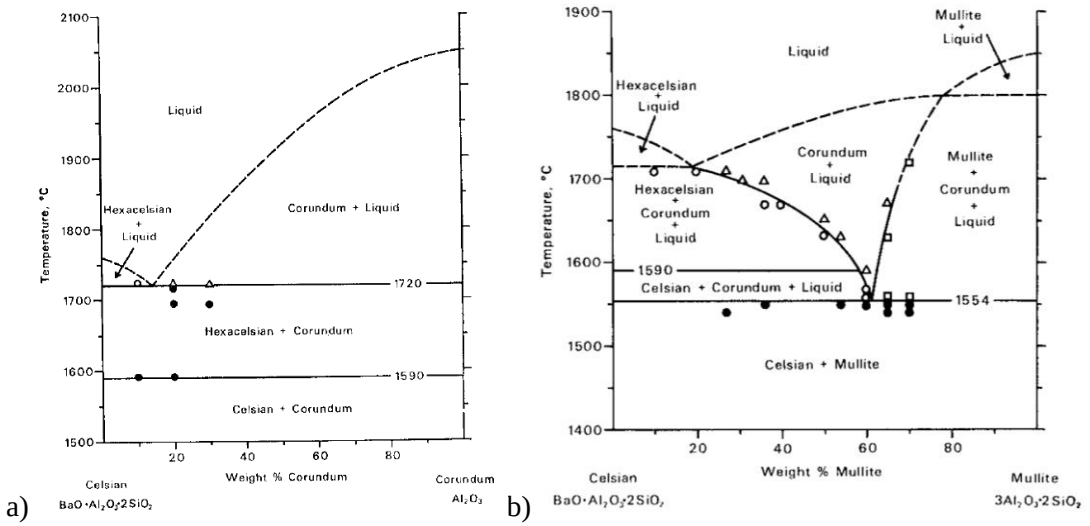


Figure I. 33 : Diagrammes binaires des systèmes a) Alumine/BAS et b) Mullite/BAS [160]

Pour les spécificités thermiques et physiques du BAS, il faut prendre en compte le polymorphisme de ce composé. Dans la littérature, la phase monoclinique stable jusqu'à 1590°C est la phase la plus étudiée. Dans le Tableau I. 7 sont répertoriées l'ensemble des propriétés thermiques et physiques de cette phase ainsi que les quelques propriétés connues de la phase hexagonale.

Industriellement, sa faible valeur de permittivité relative lui permet d'être utilisé dans le domaine de l'électronique à basse température tel que pour des antennes ou même dans le domaine de la médecine pour constituer des prothèses [162], [165], [177]–[181]. Le BAS possède une bonne résistance au fluage à haute température [182]. Ses propriétés thermiques, chimiques et mécaniques lui permettent d'être un bon candidat pour des applications à haute température pour des matériaux de structure type matrice de CMC, protection de missile ou encore comme constituants de barrières thermiques [27], [169], [170], [174], [179]–[181], [183]–[189]. Dans le cas de ce travail de thèse, l'objectif est de réaliser des composites fibres longues oxydes/matrice BAS.

Tableau I. 7 : Propriétés physiques du BAS (RT : température ambiante) [27], [31], [190]

Propriétés	Température	Valeurs
Température de fusion, °C		1760
Densité	RT	3,39 (monoclinique)
		3,26 (hexagonale)
CDT,°C^{-1}	20-1000°C	2,29.10^{-6} (monoclinique)
	300-1000°C	8.10^{-6} (hexagonale)
Diffusivité thermique, cm^{2}s^{-1}	RT	0,0114
Capacité thermique, Jg^{-1}K^{-1}	RT	0,84
	260°C	0,79
	538°C	0,88
	815°	0,88
	1093°C	0,94
	1372°C	1,02
Conductivité thermique, Wm^{-1}K^{-1}	RT	3,25
	500°C	3,1
	1000°C	3
	1400°C	2,9
Ténacité, MPa.m$^{1/2}$	RT	1,56
Résistance à la flexion, (4-points), MPa	RT	70,4 (hexagonale)
	RT	115 ± 15
	500°C	120 ± 5
	750°C	110 ± 10
	1000°C	60 ± 5
	1200°C	25 ± 5
	1350°C	25 ± 5
Module d'élasticité, GPa	RT	138
Coefficient de Poisson	RT	0,32
Permittivité relative		6,55
Tangente de perte tanδ		2.10^{-4}

III.2.4. Procédés d'élaboration

Dans la littérature, plusieurs procédés d'élaboration sont utilisés pour synthétiser de l'aluminosilicate de baryum de stœchiométrie $BaO-Al_2O_3-2SiO_2$, BAS.

Réaction par voie solide

Deux procédés d'élaboration du BAS par voie solide ont été étudiés dans la littérature. Le premier est le mélange des poudres $BaCO_3$, Al_2O_3 et SiO_2 suivi d'un traitement thermique qui engendre la fusion des poudres et le passage par un état vitreux [164], [169], [174], [181], [191]–[197]. Ce procédé est appelé voie vitreuse. Bansal et Hyatt [191], [196] ont élaboré du BAS à 2000°C. Le matériau obtenu par cette technique est homogène. Cependant, il est difficile de contrôler la formation du BAS monoclinique ou hexagonale. Le refroidissement du matériau doit être contrôlé et des traitements thermiques sont nécessaires pour stabiliser la phase souhaitée. Le principal problème reste la possible formation de phases secondaires lors du refroidissement.

Le deuxième procédé par voie solide est le frittage réactionnel. Dans cette technique, un mélange de poudres $BaCO_3$, Al_2O_3 et SiO_2 est fritté [170], [198]–[202]. Dans certains cas post-frittage, la poudre est calcinée à une température inférieure à 1000°C. La différence avec le procédé précèdent est la température de frittage qui est supérieure à 1000°C mais inférieure à la température de fusion des poudres. Les techniques de frittage utilisées sont variées telles que le SPS ou le pressage à chaud par exemples. Un mélange $BaCO_3$, $Al(OH)_3$ et SiO_2 dans la thèse de R. Billard [27], [188], [189] et un frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) ont permis d'obtenir du BAS hexagonale pour des temps courts d'élaboration, de l'ordre seulement d'une dizaine de minutes à haute température. Les avantages principaux du SPS résident dans les vitesses de montée rapides en température. Ainsi la formation d'espèces non souhaitées en trop grande quantité est évitée. Néanmoins, des résidus d'alumine et d'aluminate de baryum, de l'ordre de 20%mas, sont détectés dans le matériau élaboré. Un brevet porte sur l'élaboration de BAS à partir de ce mélange de poudres ne contenant pas d'alumine [188]. D'autre part, une technique de frittage développée par la société Galtenco Solutions® a permis le frittage réactif du même mélange de poudre et l'élaboration de BAS hexagonale après seulement 10 min de palier à 1600°C [27]. Cette technique d'élaboration permet de fritter avec les mêmes vitesses de montée en température que le SPS et sans pression. Le matériau obtenu est similaire à celui obtenu par le procédé SPS pour un même cycle thermique. Il est cependant composé de 95%mas de BAS hexagonale et 5%mas d'alumine. D'autre part, le procédé d'élaboration développé par Galtenco Solutions® a permis de fritter des barrettes de BAS composées à 95% de BAS hexagonale sans pression et en contrôlant parfaitement la thermique du procédé. Ces formes géométriques sont difficiles à obtenir par SPS. Dans certains cas, la silice colloïdale a aussi été envisagée dans une étude en remplacement de la poudre de SiO_2 dans le mélange initial [203].

Sinha et al. [204] ont travaillé avec une voie similaire d'élaboration : la combustion. Des poudres de silice, de nitrate de baryum, de nitrate d'europium et nitrate d'aluminium ont été mélangées à un carbohydrazide. Après deux traitements thermiques à 500°C 4 min et 1000°C 2h ainsi qu'un frittage SPS, du BAS hexagonale partiellement substitué Eu a été élaboré. La présence résiduelle de silice amorphe et d'aluminate de baryum a été détectée. Eu est utilisé pour ses propriétés optiques (luminescence).

L'avantage des réactions par voie solide avec frittage est qu'il est possible de réaliser les mélanges et réactions en plusieurs temps [170], [189], [198], [205], [206]. Lee [170] a par exemple élaboré du BAS en deux étapes : i) un mélange de $BaCO_3$ et de SiO_2 suivi d'un traitement thermique à 1150 °C pendant 4 h pour former $BaSi_2O_8$, ii) un mélange de ce dernier avec Al_2O_3 suivi d'un traitement thermique à 1200°C pour former du BAS. Ces étapes permettent de minimiser la présence de phases non souhaitées. La taille et la surface spécifique des poudres initiales sont des facteurs importants lors d'une élaboration par voie solide. Les avantages de ce procédé sont un faible coût d'élaboration et la disponibilité des précurseurs.

Voie sol-gel

Un des procédés les plus courants pour l'élaboration de ce système ternaire est la voie sol-gel. Ce procédé consiste généralement à mélanger dans des conditions bien particulières différents alcoxydes ou des sels métalliques composés des éléments présents dans le BAS. Après hydrolyse, polycondensation, séchage/calcination de ce mélange, une poudre est obtenue. Des étapes de traitement thermique et de frittage sont nécessaire pour obtenir le BAS cristallisé. Cette technique d'élaboration est longue puisqu'elle peut durer plusieurs jours. R. Billard a entre autre utilisé cette voie couplée à un frittage par SPS pour élaborer du BAS [27]. Après optimisation des conditions expérimentales, en plus du BAS, des résidus de mullite sont détectés dans le matériau final ce qui est rédhibitoire pour une utilisation au-delà de 1554°C à cause de la présence d'un eutectique [27].

Dans la littérature, différents précurseurs sont utilisés pour élaborer du BAS par voie sol-gel. Le protocole décrit par Chen et al.[207] en Figure I. 34 est le plus cité dans la littérature. Les principaux précurseurs sont le baryum, l'aluminium tri-sec-butoxyde (ATSB) et le TEOS. Du BAS hexagonale est obtenu après un traitement thermique du gel au-dessus de 1050°C.

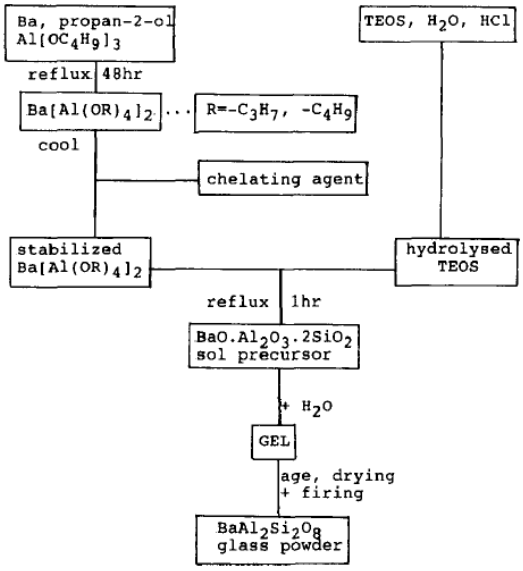


Figure I. 34 : Elaboration de BAS par voie sol-gel [207]

D'autres mélanges de précurseurs ont été étudiés tels que TEOS, ATSB, acétate de baryum [180], [208]–[212]. Dans certains mélanges, l'acétate de baryum peut être remplacé par le carbonate de baryum [185], par l'isopropoxyde de baryum [213] ou encore par du baryum dissous dans l'isopropanol [212]. L'ATSB est remplacé par l'isopropoxyde d'aluminium [214], [215]. Dans tous les cas, un traitement thermique final entre 1000°C et 1100°C permet la cristallisation du BAS. C'est généralement la forme hexagonale qui est obtenue avec la présence résiduelle de mullite.

Cette technique présente de nombreux avantages comme l'obtention d'un matériau homogène à des températures basses d'élaboration (inférieures aux températures d'utilisation des fibres oxydes).

Les inconvénients résident principalement dans le temps et les nombreuses étapes d'élaboration nécessaires afin d'obtenir un matériau homogène et pur. La cinétique de réaction étant lente, des résidus oxydes peuvent être détectés en plus du BAS dans le matériau final. D'autre part, les précurseurs alcoxydes sont onéreux et seuls les alcoxydes de silicium sont stables sous air. Les alcoxydes de baryum sont rares commercialement, peu stables et insolubles dans la plupart des alcools et des solvants organiques [210]. Les sels de baryum sont pour la plupart insolubles dans les alcools et les solvants organiques et peu solubles dans l'eau. Seul l'ajout d'acide acétique permet la dissolution de l'acétate de baryum dans le système sol-gel [211]. Un autre procédé moins courant mais similaire est utilisé pour élaborer du BAS. Par exemple, Lin et al. [216] ont synthétisé du BAS hexagonale à partir d'acide citrique, d'eau, de silice colloïdale, de nitrate de baryum et de nitrate d'aluminium après traitement thermique à 1000°C 4h. Cette voie est appelée « citrate process ».

Précurseurs métalliques

Plusieurs travaux se sont focalisés sur l'élaboration de BAS à partir d'un ou de plusieurs précurseurs métalliques [217]–[220]. Ce procédé consiste au mélange et au broyage de plusieurs poudres métalliques et oxydes. Ces poudres sont ensuite compactées et subissent un traitement thermique d'oxydation sous air. Allameh et al. [217], [218] ont synthétisé du BAS monoclinique et hexagonale à partir des mélanges Ba–Al–Al_2O_3–SiO_2 et Ba–Al_2O_3 –Si–SiO_2, Zhang et al. [219], [220] à partir du mélange Ba–Al–Al_2O_3–SiO_2. Le traitement thermique réalisé par Allameh et al. [217], [218] est composé de 11 paliers en température pour une durée totale de paliers de 140h. Chaque palier en température est nécessaire pour réaliser une étape intermédiaire à la formation de BAS cristallisé. Schmutzler et Sandhage [182] ont directement travaillé avec un mélange des métaux Ba, Al et Si qui leurs a permis d'obtenir du BAS monoclinique.

Ce procédé reste peu étudié car il présente de nombreux inconvénients comme la nécessité de réaliser plusieurs traitements thermiques longs, une suite de réactions complexes et peu contrôlées et la présence de résidus oxydes parasites.

Zéolithe

Le BAS peut être élaboré par l'intermédiaire de précurseurs zéolithes [162], [171], [221]–[226]. Les zéolithes sont des structures ouvertes composées d'aluminosilicates de formule $M_{2/n}$ $Al_2O_3xSiO_2yH_2O$. Leur particularité est la présence d'un cation M lié faiblement à cette structure ouverte qui peut être partiellement ou totalement échangé avec un autre ion présent dans une solution saline. Dans le cas du BAS, M est remplacé par le cation Ba^{2+}. Hoghooghi et al. [162], [171] ont par exemple synthétisé du BAS monoclinique à partir du zéolithe $Na_{86}Al_{86}Si_{106}O_{384}H_2O$ dans une solution de nitrate de baryum. McKittrick et al.[226] ont étudié le même système. Des travaux ont été menés à partir du zéolithe $Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48}\cdot 27H_2O$ [221]–[223] et d'autres types de zéolithes [224], [225]. Un traitement

thermique à environ 1200°C plusieurs heures est nécessaire pour cristalliser le BAS. Généralement des ions Li^{2+} sont insérés en plus de Ba^{2+} pour stabiliser la phase monoclinique [162], [171].

Cette technique permet d'obtenir à basse température du BAS. L'inconvénient principal de cette technique est la possible pollution du matériau par la présence de cations M résiduels et la présence de lacunes au sein du matériau [221].

Dans presque tous les procédés cités dans cette partie pour l'élaboration de BAS, le temps de manipulation est conséquent. Plusieurs étapes à haute température sont nécessaires avant l'élaboration du BAS cristallisé. Dans certains cas, les traitements thermiques longs à très haute température utilisés pour l'élaboration de BAS ne peuvent pas être utilisés pour l'élaboration de composites oxyde/oxyde à cause des températures d'utilisation maximales des fibres oxydes. Seul le SPS et le procédé rapide de frittage développé par la société Galtenco Solutions® ont permis l'élaboration rapide avec un seul traitement thermique de BAS hexagonale.

III.2.5. Applications aux composites

Le BAS est une céramique au comportement mécanique de type fragile (ténacité : 1,56 $MPa.m^{1/2}$). Comme discuté dans le premier chapitre de cette partie, dans la grande majorité des applications citées précédemment, le BAS constitue la matrice d'un composite céramique. Dans ce cas, les renforts sont généralement composés d'alumine, de carbure de silicium, de carbone ou de nitrure de silicium [201]. Les différents eutectiques présents ou non dans ces systèmes avec le BAS sont des phénomènes à prendre en compte pour l'élaboration et l'utilisation de ces CMC à température donnée.

De nombreux travaux ont permis l'élaboration de composites SiC/BAS [194], [214], [227]–[231]. Ces deux éléments ont des coefficients de dilatation thermique proches (SiC : 3.10^{-6} °C^{-1} ; BAS monoclinique : 2 ,3.10^{-6} °C^{-1}) [27]. En revanche, l'oxydation du SiC engendre une détérioration du composite. Ye et al. [227] ont élaboré par exemple un composite wiskers SiC/BAS de ténacité 4 $MPa.m^{1/2}$ et de résistance à la flexion de 400 MPa. L'utilisation de plaquettes de SiC comme renfort du BAS est une autre solution pour augmenter les propriétés mécaniques [214]. Des travaux ont porté également sur l'utilisation de préformes de type Hi-Nicalon (SiC) [232], [233].

Des travaux se sont aussi focalisés sur l'élaboration du composite Si_3N_4/BAS [17], [167], [176], [179], [186], [190], [234], [235], [235]–[241]. Chen et al.[190] ont par exemple élaboré un composite wiskers Si_3N_4/BAS hexagonale de densité 99%, de ténacité de 2,63 $MPa.m^{1/2}$ et de résistance à la flexion de 323 MPa. Les propriétés mécaniques du composite sont supérieures aux propriétés de la matrice [236], [237], [242]. D'autre part, la présence de Si_3N_4 semble stabiliser la phase hexagonale du BAS [17], [176], [235]. Lors de la mise en forme de ces composites, la fusion du BAS est nécessaire.

L'élaboration de composites C/BAS n'est que peu présentée dans la littérature [243], [244]. Un composite constitué de fibres courtes de carbone et d'une matrice BAS monoclinique a été élaboré par

Ye et al.[243]. Pour 30%vol de fibres dans la matrice, une ténacité de 3,39 MPa.m$^{1/2}$ et une résistance à la flexion de 210 MPa sont mesurées.

Dans la plupart des cas et à partir des procédés présentés précédemment, ces CMC sont généralement élaborés en plusieurs étapes : élaboration d'une poudre de BAS puis assemblage avec la préforme. La poudre est généralement élaborée par voie sol-gel [214], [228] ou par voie solide [27], [179], [188], [189], [214], [228]. L'assemblage dépend du type de fibres utilisées. Pour les préformes tissées telles que les composites C/BAS, ces CMC sont généralement élaborés à partir d'une suspension de poudres (slurry) de BAS infiltrée dans la préforme suivi d'un frittage [189], [199], [243]. Pour les wiskers et les fibres courtes, la poudre de BAS est directement mélangée aux autres constituants puis le tout est fritté. Dans certains cas, l'élaboration des composites SiC/BAS et Si_3N_4/BAS est réalisée à très haute température, supérieure à 1500°C [17], [167], [179], [181], [186], [193], [234], [236], [240], [245]. La densification est rendue possible dans ce cas par le passage à l'état liquide des constituants. Les techniques de frittage sont variées telles que le SPS utilisé comme technique de frittage à haute température ou le pressage à chaud [167], [234], [235].

Dans le domaine des composites oxyde/oxyde, peu de travaux ont été réalisés à partir d'une matrice BAS. La thèse de R. Billard [27] a eu pour objectif l'élaboration d'un composite fibres courtes alumine/BAS. La particularité de ce travail repose sur l'élaboration de la matrice sous sa forme hexagonale. Les caractéristiques du composite élaboré sont : une résistance à l'oxydation, la réfractarité, la stabilité chimique alumine-BAS hexagonale jusqu'à 1760°C, des coefficients de dilation fibres/matrice compatibles… R. Billard [27] a étudié l'élaboration du composite alumine/BAS avec l'élaboration du BAS par voie solide puis un frittage SPS des fibres et du BAS. Le frittage SPS du mélange de fibres d'alumine, de $BaCO_3$, de $Al(OH)_3$ et de SiO_2 a aussi été réalisé. Le frittage en une seule étape de l'ensemble de la poudre et des fibres par SPS permet un gain de temps non négligeable et l'élaboration d'un composite alumine/BAS cristallisé sous sa forme hexagonale. Deux brevets portent sur ce travail [188], [189] : un sur l'utilisation de $Al(OH)_3$ à la place d'Al_2O_3 [188] et le second sur l'élaboration des composites alumine/BAS par SPS [189]. Parallèlement à l'utilisation du SPS, des frittages réalisés dans un four développé par Galtenco Solutions® ont été réalisés et ont permis l'élaboration de composites alumine/BAS hexagonale à partir du mélange utilisé par R. Billard [27].

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'objectif est de densifier une préforme oxyde avec une matrice de BAS hexagonale en une seule étape par caléfaction. Les caractéristiques de ce procédé engendrent l'utilisation de précurseurs liquides comme ceux présentés dans cette synthèse bibliographique par voie sol-gel. L'élaboration d'une matrice silice par caléfaction va permettre dans un premier temps d'étudier la faisabilité d'élaborer une matrice oxyde par caléfaction à partir d'un alcoxyde avant l'élaboration du système ternaire aluminosilicate de baryum.

IV. Positionnement du sujet

L'étude bibliographique réalisée permet de mettre en avant deux enjeux majeurs pour ces travaux : l'élaboration de composites oxyde/oxyde par caléfaction et plus spécifiquement l'élaboration du système ternaire aluminosilicate de baryum cristallisé sous sa forme hexagonale.

La caléfaction est un procédé d'élaboration rapide qui a déjà été mis en œuvre pour fabriquer des matériaux composites et des revêtements. Il permet l'élaboration de pièces de taille et de composition variée. Des pièces tubulaires composées de fibres longues sont des composites spécifiques qu'il est, par exemple, possible d'élaborer par ce procédé. Cependant, les études se sont toujours focalisées principalement sur des matériaux conducteurs électriques et thermiques tels que le carbone. L'enjeu majeur de cette thèse est l'élaboration de matériaux isolants thermiques et électriques : des composites oxyde/oxyde. Dans un premier temps, le travail s'est focalisé sur la faisabilité d'élaborer ce type de matériau par caléfaction. Une première étape de réalisation du montage permettra de mettre en place la méthode de travail utilisée pour le reste de la thèse et les préformes oxydes adaptées au système. Dans un second temps, l'élaboration d'une matrice de silice par caléfaction à partir d'un précurseur liquide sera étudiée. Plusieurs précurseurs seront envisagés. L'étude de la silice permettra de valider la faisabilité d'élaborer des composites oxyde/oxyde par caléfaction. Des parallèles avec d'autres techniques d'élaboration de composites oxyde/oxyde amélioreront la compréhension du procédé.

Après ces étapes préliminaires, l'élaboration d'aluminosilicate de baryum (BAS) par caléfaction a été réalisée. En effet, cet oxyde ternaire possède de nombreuses propriétés décrites dans cette synthèse bibliographique qui le rendent intéressant dans des domaines variés. Deux difficultés sont à résoudre : l'élaboration d'un système ternaire par caléfaction et son élaboration sous sa forme hexagonale, métastable à température ambiante. En effet jusqu'à maintenant, seuls des systèmes simples à partir d'un seul précurseur ont été réalisés par caléfaction. L'élaboration d'un système complexe composé de plusieurs oxydes entraîne l'utilisation d'un mélange de plusieurs précurseurs. L'étude de la réactivité des précurseurs est nécessaire. D'autre part, la littérature rend compte de seulement deux voies d'élaboration qui permettent d'élaborer rapidement et à des températures intermédiaires le BAS hexagonale en tant que matrice de composites oxyde/oxyde : réactions par voie solide couplées à un frittage SPS et réactions par voie solide couplées à un frittage dans le système Galtenco Solutions®. La particularité principale de ces deux procédés est la montée rapide en température. Le procédé de caléfaction regroupe des montées rapides en température mais aussi des descentes rapides en température grâce au gradient thermique présent au sein du système. Les caractéristiques thermiques du procédé de caléfaction sont favorables à l'élaboration du BAS sous sa forme hexagonale.

Le chapitre suivant va permettre de décrire plus spécifiquement le matériel utilisé durant ces travaux. Le montage et les précurseurs utilisés seront présentés. L'ensemble des techniques de caractérisation microstructurale, physico-chimique et thermodynamique seront répertoriée

Chapitre II :
Matériel et Méthodes

Le second chapitre de ce manuscrit introduit les différents moyens expérimentaux utilisés durant ce travail. La description du montage utilisé sera présentée. Les techniques de caractérisation microstructurale, chromatographique et physique utilisées dans ce travail seront énoncées. Enfin, une dernière partie permettra de présenter le protocole expérimental. Les paramètres expérimentaux seront introduits et une attention particulière sera portée sur la mise en place d'un protocole de mesure de la température fiable et reproductible.

I. Dispositif expérimental

L'objectif de la première partie de ce chapitre est de décrire le moyen de caléfaction utilisé durant cette thèse. Un descriptif du réacteur ainsi que des échantillons utilisés sera réalisé. Les paramètres expérimentaux seront énoncés.

I.1. Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé durant cette thèse est un montage avec un chauffage résistif. Il est présenté en Figure II. 1. Il est composé de plusieurs parties : un réacteur contenant le précurseur liquide et le système chauffant, un système de refroidissement et des suivis thermiques. L'ensemble du système est placé sous une sorbonne. Pour des raisons de sécurité, le générateur d'intensité est asservi à la fermeture de la sorbonne.

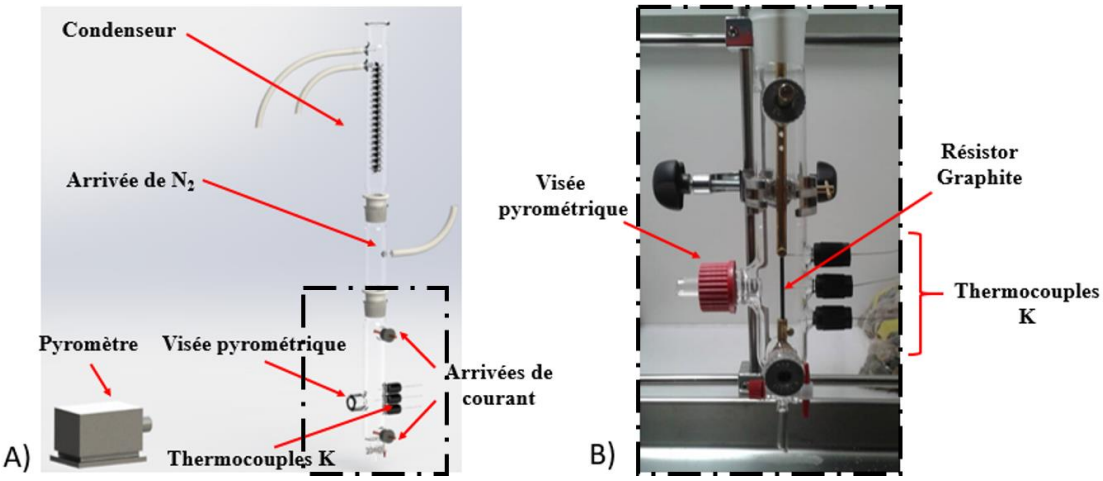


Figure II. 1 : A) Schéma du montage résistif B) Photographie du système chauffant résistif

Le système chauffant est composé d'un résistor en graphite. Lors des essais, ce résistor en graphite sera traversé par un courant avec une intensité fixée. Le passage du courant dans le résistor permettra de le chauffer par effet Joule. Les dimensions du résistor sont de 3mm de diamètre sur 7cm de longueur Figure II. 2. La graphite est du carbone 2020 MERSEN^{TM}. Le résistor est percé au centre d'un trou perpendiculaire de 1mm de diamètre et de 1,45mm de profondeur comme schématisé Figure II. 3. Ce trou permettra l'insertion d'un thermocouple au centre du résistor. Les arrivées de courant sont en laiton. Elles sont connectées au générateur d'intensité placé en dehors de la sorbonne. L'ensemble des éléments du circuit électrique sont vissés les uns avec les autres. Lors de l'élaboration de revêtement, le résistor en graphite jouera le rôle de substrat. Pour les essais de densification de préforme, la préforme fibreuse sera fixée autour du résistor.

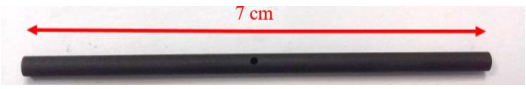


Figure II. 2 : Résistor en graphite (carbone type 2020 MERSEN^{TM})

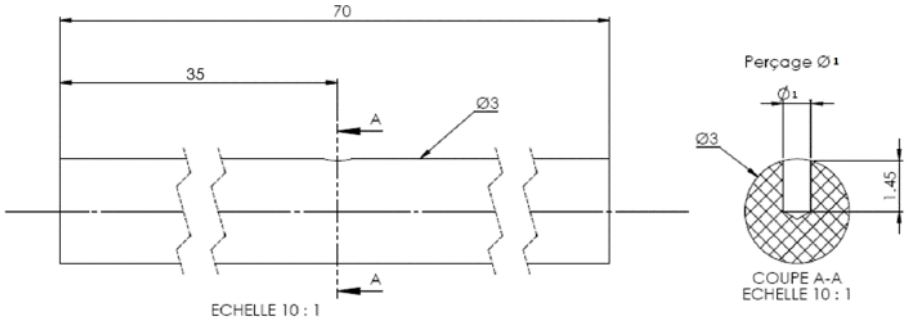


Figure II. 3 : Schéma du résistor en graphite utilisé [57]

Le système chauffant est placé à l'intérieur d'un réacteur en verre borosilicaté contenant le précurseur liquide. Différentes tailles de réacteurs ont été utilisées durant cette thèse et sont présentées Figure II. 4. Le réacteur de la Figure II. 4 A) mesure 40mm de diamètre sur 26cm de hauteur et peut contenir au maximum 200mL de précurseur. Un second réacteur de 26mm de diamètre sur 26cm de hauteur, Figure II. 4 B), a été utilisé pour réaliser des essais avec une plus faible quantité de précurseur. Ce dernier peut contenir au maximum 80mL de précurseur. Certains réacteurs possèdent un piquage pour les ampoules de coulée comme présenté Figure II. 4 C). Les ampoules de coulée sont utilisées lors de l'utilisation de précurseurs sensibles à l'air.

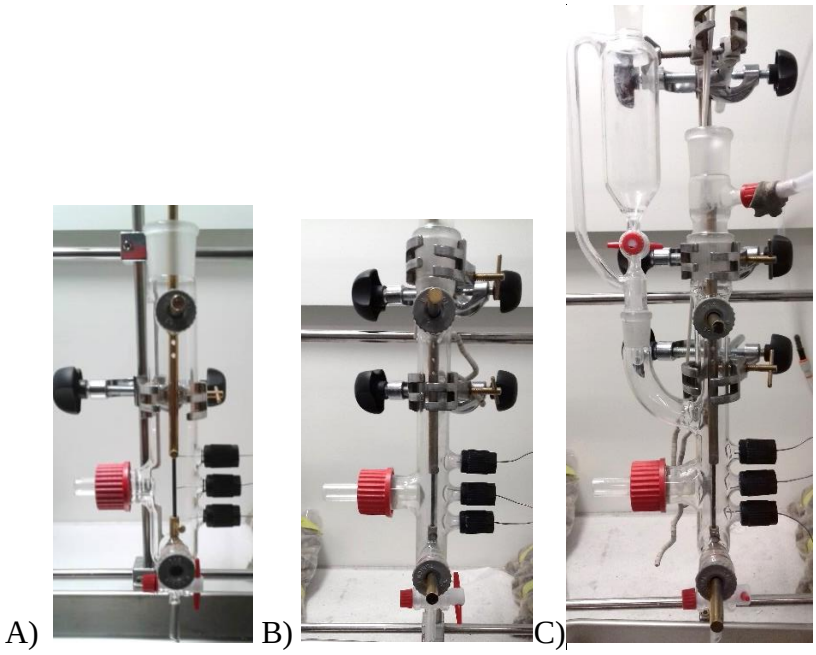


Figure II. 4 : Exemples de réacteurs en verre borosilicaté utilisés durant la thèse : A) 200mL B) 80mL C) 80mL avec piquage pour ampoule de coulée

Le système de refroidissement est composé d'un condenseur double parois refroidi à 0°C. Placé au-dessus du réacteur, il permet la récondensation partielle des gaz formés durant le procédé. Un thermocouple de contrôle est placé autour du condenseur. Afin de limiter la réactivité des précurseurs

avec l'oxygène, une arrivée d'azote permet la mise sous gaz neutre du réacteur en début de manipulation et lors de la vidange du condenseur avant l'arrêt de la manipulation.

I.2. Suivis thermiques

Dans ce montage, plusieurs suivis thermiques peuvent être réalisés. Deux méthodes sont proposées dans ce travail.

I.2.1. Méthode n°1

La méthode n°1 propose l'utilisation de thermocouples et d'un pyromètre. Trois thermocouples de type K (1100°C) gainés Inconel 600™ sont utilisés : en contact du résistor en graphite (« TC_1 »), à l'intérieur du résistor en graphite dans le trou au centre de 1mm de diamètre (« TC_2 ») et dans le précurseur liquide (« TC_3 »). Un pyromètre bichromatique est utilisé pour suivre l'évolution de la température en surface du résistor en graphite. La visée pyrométrique à hublot plan quartz permet de viser le centre du résistor au plus près du système chauffant. Cette zone est la zone la plus chaude du système. A cet endroit, le trou pour l'insertion du thermocouple engendre une plus petite section pour le passage du courant et donc une augmentation locale de la température.

I.2.2. Méthode n°2

L'objectif de la méthode n°2 est de déterminer la température du résistor en graphite par l'intermédiaire de la mesure de sa résistance. La variation de la résistivité du résistor en graphite étant connue en fonction de la température Figure II. 5, il est envisagé de suivre l'évolution thermique du résistor par une mesure de résistance au cours de la manipulation. Cette approche a déjà été testée durant la thèse d'Aurélie Serre au CEA [59]. Lors de ce travail, les matériaux élaborés étaient conducteurs électriques, ils devaient donc être pris en compte dans la valeur de la résistance mesurée. Dans le cas des travaux suivants, l'homogénéité des résistors en graphite et l'élaboration de matériaux isolants électriques correspondent à des paramètres expérimentaux favorables pour ce type de suivi.

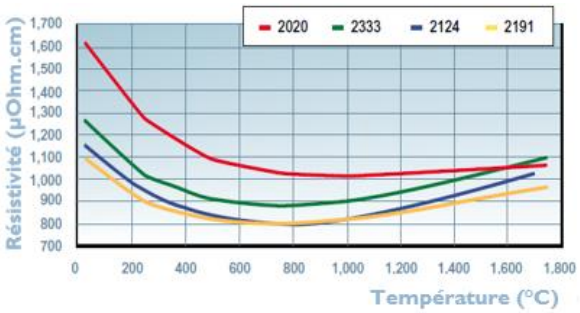


Figure II. 5 : Résistivité électrique en fonction de la température (°C) pour les graphites (MERSEN) [246]

Pour réaliser ce suivi de résistance au cours du temps, un montage a été mis en place Figure II. 6. L'objectif est de remonter à la valeur de résistance au cours du temps par l'intermédiaire des mesures précises de l'intensité dans le circuit et de la tension aux bornes du résistor. Des fils de cuivre sont placés

entre le résistor et les arrivées de courant. Ils sont reliés à un multimètre à l'extérieur de la sorbonne. Ces fils vont permettre de suivre au cours du temps l'évolution de la tension aux bornes du résistor. Ils sont directement en contact avec le résistor et ne dépendent d'aucun autre paramètre expérimental. Pour éviter tout court-circuit, les fils de cuivre sont placés dans des perles d'alumine. Pour avoir une mesure précise de l'intensité, un capteur de courant est ajouté au circuit. Ce capteur à effet Hall va permettre de mesurer la valeur du courant qui circule dans le circuit. Les mesures conjointes de la tension aux bornes du résistor et du courant dans le circuit vont permettre de tracer l'évolution de la résistance du résistor au cours du temps.

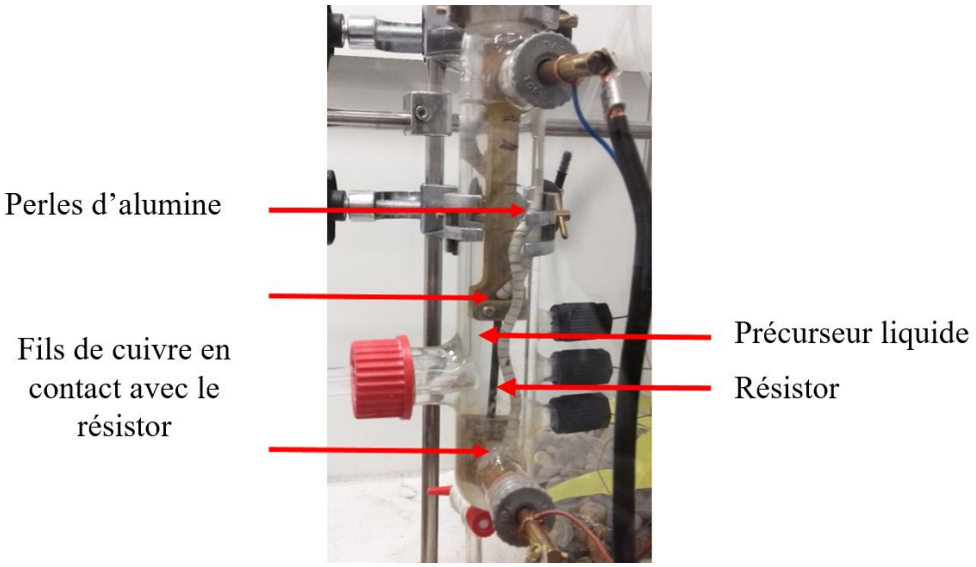


Figure II. 6 : Montage caléfaction pour la mesure de la tension

Afin de déterminer la température du résistor à partir de la valeur de sa résistance en cours d'essai, il est nécessaire au préalable d'avoir accès à la courbe d'étalonnage R=f(T) des résistors utilisés. Pour réaliser la courbe d'étalonnage de la résistance en fonction de la température, les essais doivent être réalisés dans un milieu non réactif, c'est-à-dire sans dépôt à la surface du résistor et sans modification du précurseur, afin d'avoir accès à la température du résistor par lecture pyrométrique. Le méthanol a été choisi. En effet, d'après la thèse d'A. Lorriaux [57], aucun dépôt de carbone n'est observé pour la gamme d'intensité visée lors de l'élaboration de composites oxyde/oxyde. Durant ces essais, les suivis en parallèle de la température par le pyromètre et de la résistance au cours du temps vont donc permettre de tracer l'évolution de la résistance du résistor en fonction de sa température. Cette courbe sera la courbe d'étalonnage qui permettra de déterminer la température du résistor lors d'autres essais à partir de la valeur de sa résistance.

Une dizaine d'essais réalisés dans un milieu non réactif ont permis de tracer l'évolution de la résistance (ohm) en fonction de la température (°C) pour plusieurs résistors. Cependant, les courbes d'étalonnage obtenues ne se superposent pas Figure II. 7. En effet, même si la différence entre les résistances de chaque résistor est de l'ordre du milliohm, cette différence est non négligeable vis-à-vis

de la précision souhaitée. Chaque résistor est donc unique et possède des défauts propres générés certainement durant le procédé d'élaboration qui modifient de quelques milliohms leur résistance. En revanche, les courbes d'étalonnage sont de même allure. Ce phénomène implique que quel que soit le résistor, les courbes obtenues auront la même équation à une constante près. Ce paramètre est spécifique au graphite composant les résistors.

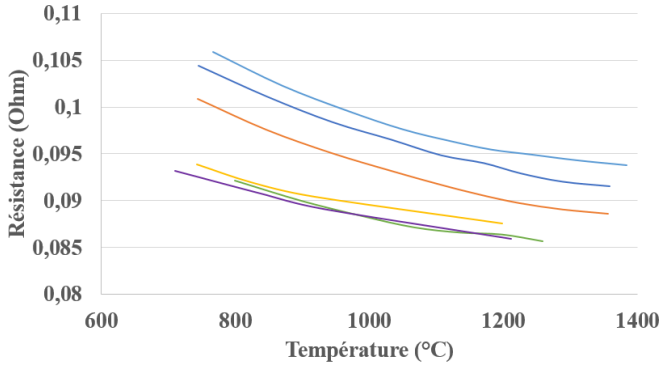


Figure II. 7 : Courbes d'étalonnage, évolution de la résistance (ohm) en fonction de la température (°C) pour six résistors dans le méthanol

Pour appliquer le protocole proposé précédemment lors de tous les essais et cela quel que soit le résistor, il faut donc avoir accès à la courbe d'étalonnage du résistor utilisé. Il est possible de la calculer. En effet, pour connaître l'équation de la courbe d'étalonnage du résistor utilisé, il faut déterminer un point expérimental (résistance ; température) caractéristique de ce résistor, point rouge Figure II. 8 a). Ainsi, il est possible de tracer l'ensemble des courbes d'étalonnage théoriques qui passent par ce point. Ces courbes sont de même allure que les courbes d'étalonnage obtenues expérimentalement (Figure II. 7) mais sont translatées selon y, Figure II. 8 b). Ces courbes passant par le point expérimental (résistance ; température) sont tracées Figure II. 8 b).

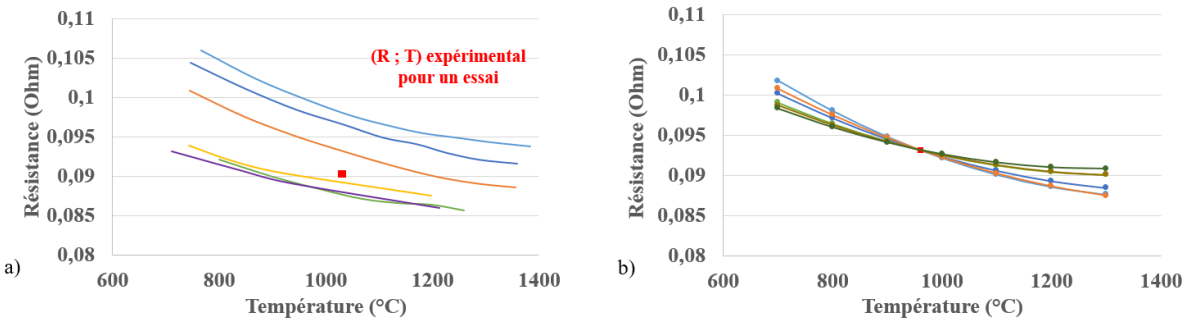


Figure II. 8 : Courbes d'étalonnage, a) évolution de la résistance (ohm) en fonction de la température (°C) pour six résistors et point expérimental, b) évolution de la résistance (ohm) en fonction de la température (°C) pour le résistor qui passe par le point (R ; T)

A partir de cet ensemble de courbes d'étalonnage f_{ij} et du logiciel de calcul Maple, il est possible à partir de la méthode des moindres carrées (Equation 1 et Equation 2) de calculer l'équation de l'unique

courbe d'étalonnage g(x) passant par le point expérimental (résistance ; température) et qui dépend de l'ensemble des courbes précédentes. Cette courbe est la courbe d'étalonnage du résistor considéré dans l'essai. La courbe d'étalonnage g(x) recherchée est sous la forme $y=ax^2+bx+c$. N_c et N_p représentent respectivement le nombre de courbe et le nombre de point pour chaque courbe (f_{ij}). L'objectif est de minimiser l'équation 1.

$$\sum_{j=1}^{Nc}\sum_{i=1}^{Np}|g(x_i)-f_{ij}|^2 \qquad (x_i) = \text{Température} \qquad (Equation\ 1)$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_4 & A_3 & A_2 \\ A_3 & A_2 & A_1 \\ A_2 & A_1 & A_0 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} B_2 \\ B_1 \\ B_0 \end{pmatrix} \qquad A_\alpha = \sum_{j=1}^{Nc}\sum_{i=1}^{Np} {x_i}^\alpha \qquad B_\alpha = \sum_{j=1}^{Nc}\sum_{i=1}^{Np} f(x_i){x_i}^\alpha \qquad (Equation\ 2)$$

A partir de la courbe d'étalonnage g(x) calculée et caractéristique du résistor Figure II. 9, il est possible à partir de la valeur de la résistance du résistor de remonter à sa température et ceci quelles que soient les conditions expérimentales. Ce suivi permet d'avoir accès à l'évolution de la température durant la manipulation. Cette mesure est spécifique au résistor et ne dépend d'aucun autre paramètre expérimental. Elle prend en compte les spécificités de chaque résistor (porosités, défauts…).

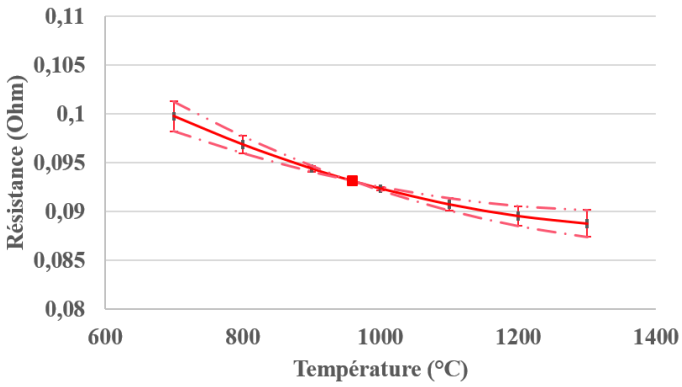


Figure II. 9 : Courbe d'étalonnage R=f(T) pour le résistor considéré

Cette technique de détermination de la température n'est possible que lors de l'élaboration d'un revêtement isolant électrique. Si le matériau déposé est conducteur, sa valeur de résistance va venir s'ajouter à la valeur de résistance du résistor. La résistance calculée au cours de l'essai n'est alors plus caractéristique du seul résistor. Au début de chaque essai, le point expérimental (résistance ; température) est mesuré lorsque le précurseur est transparent, qu'il n'y a pas encore de dépôt et que la mesure de température par pyrométrie est encore possible. L'ajout de la préforme fibreuse sur les résistors lors des essais de densification n'a pas d'influence sur la courbe d'étalonnage du résistor car les fibres sont isolantes électriques. Cette mesure est donc bien spécifique au résistor seul.

Ces deux méthodes pour le suivi thermique lors des essais seront discutées dans le Chapitre suivant.

I.3. Préformes

Durant ce travail, des revêtements oxydes et des composites oxyde/oxyde vont être élaborés. Pour réaliser des composites oxyde/oxyde par caléfaction, des fibres oxydes sont fixées sur le résistor en graphite. Les fibres oxydes sélectionnées pour cette thèse sont les fibres Nextel™440 et Nextel™312. Les fibres sont fournies par la société 3M™. Elles se présentent sous forme de rouleaux de fibres ou de préformes tubulaires tissées Figure II. 10. Leurs propriétés sont décrites dans le Tableau II. 1. Ces fibres oxydes ont été sélectionnées car elles sont facilement manipulables sur le résistor et disponibles commercialement. A l'inverse, les fibres 100% alumine Nextel ™610 sont plus cassantes et moins manipulables.

A) B)

Figure II. 10 : A) Fibres Nextel™440 type Roving B) Fibres Nextel™312 type Sleeving AS-40 [22]

Tableau II. 1 : Propriétés des fibres oxydes Nextel™440 et Nextel™312 fournies par 3M™ [22]

Propriétés	Nextel™440	Nextel™312
Composition chimique (%massique)	70 Al_2O_3 – 28 SiO_2 – 2 B_2O_3	62,5 Al_2O_3 – 24,5 SiO_2 – 13 B_2O_3
Structure	γ- Al_2O_3 + mullite+ silice amorphe	Mullite + amorphe ou 100% amorphe
Densité	3,05	2,7
Diamètre fibre	10-12 µm	10-12 µm
Coefficient d'expansion thermique (100-1100°C)	5,3 ppm/°C	3 ppm/°C
Permittivité relative	5,7	5,2
Résistance à la rupture	2000 MPa	1700 MPa
Module de traction	190 GPa	150 GPa
Température maximale d'utilisation	1300°C	1200°C

Pour la mise en place sur le résistor, les fils de fibres Nextel™440 ont été enroulées manuellement autour du résistor en graphite. Deux enroulements ont été réalisés autour du résistor. Concernant les fibres Nextel™312 sous forme de préformes tubulaires, le résistor est directement inséré à l'intérieur des préformes tissées. Pour un résistor de 3mm de diamètre, la préforme utilisée possède un diamètre interne de 1,6mm. Cette dernière étant extensible, la préforme est bien en contact avec le résistor. Dans les deux cas, des espaces sont laissés aux extrémités pour les arrivées de courant et au centre du résistor pour le thermocouple et la visée pyrométrique. De la colle carbone est utilisée pour fixer les fibres. Il a été choisi de ne pas enlever l'ensimage des fibres avant essai. En effet, il favorise la manipulation des fibres et les protège durant la mise en place sur le résistor et dans le réacteur. Il est considéré que l'ensimage partira lors de la montée en température dans le réacteur et qu'il sera dissous

dans le précurseur liquide. Les deux substrats sont représentés en Figure II. 11. Une photographie au microscope à balayage d'une section du substrat résistor-Nextel™312 est présentée en Figure II. 12. Un fil mesure au maximum 300µm de diamètre. L'épaisseur totale de la préforme est d'environ 750µm. D'après une analyse d'image, la porosité initiale de la préforme Nextel™312 est de l'ordre de 55% ± 5%. Elle est répartie principalement entre les fils. Des observations au microscope optique d'une section du substrat résistor-Nextel™440 sont présentées Figure II. 13. Dans ce cas, l'intégralité des fibres est répartie de manière aléatoire autour du résistor. L'épaisseur de la couche de fibres est d'environ 300µm. Elle peut varier de 250µm à 450µm dans certaines zones. D'après une analyse d'image, la porosité initiale d'un échantillon Nextel ™440 est de l'ordre de 48% ± 7%. La porosité est répartie aléatoirement entre les fibres. Comme pour le suivi thermique, le Chapitre suivant permettra de discuter de l'utilisation de ces différentes fibres et de la reproductibilité lors des essais.

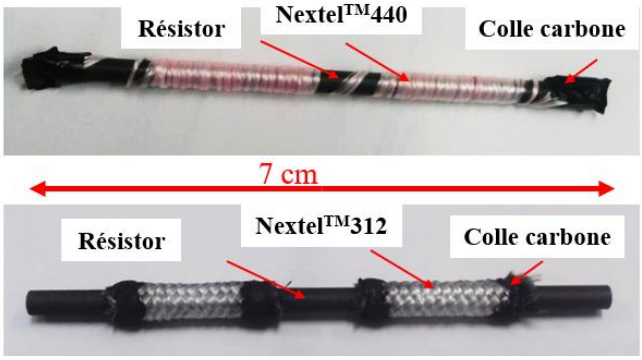


Figure II. 11 : Substrats pour montage caléfaction résistif fibres Nextel™440 type Roving 440 et fibres Nextel™312 type Sleeving AS-40

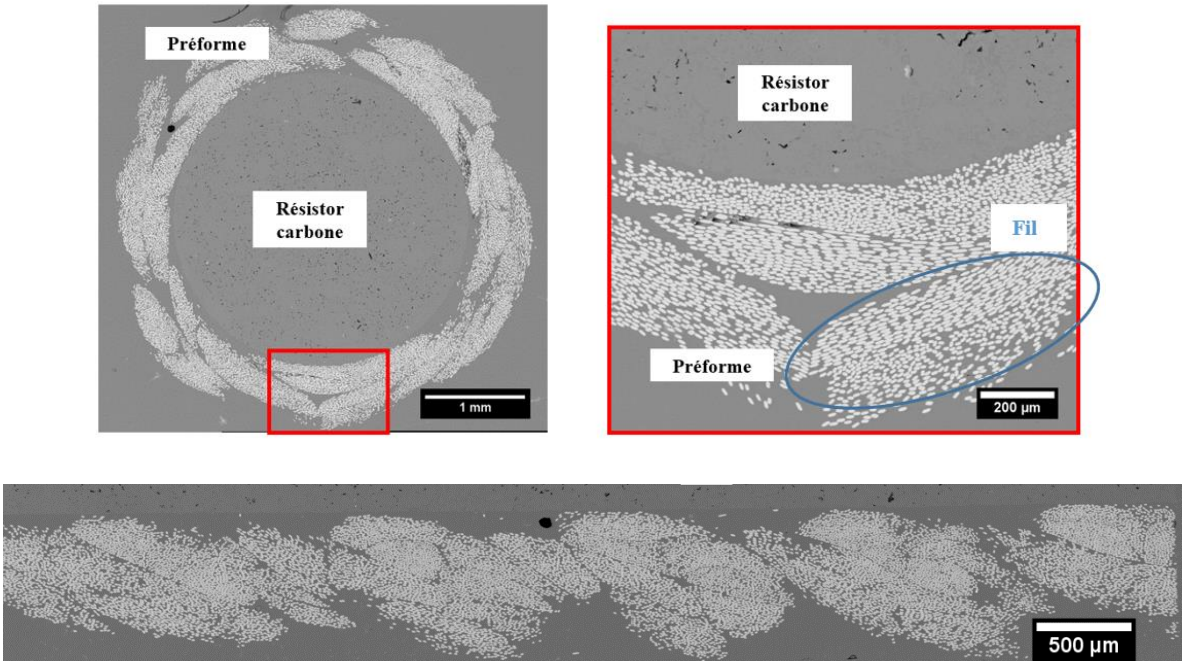


Figure II. 12 : Observations au microscope à balayage et au microscope optique d'une coupe de préforme Nextel™312 fixée sur un résistor

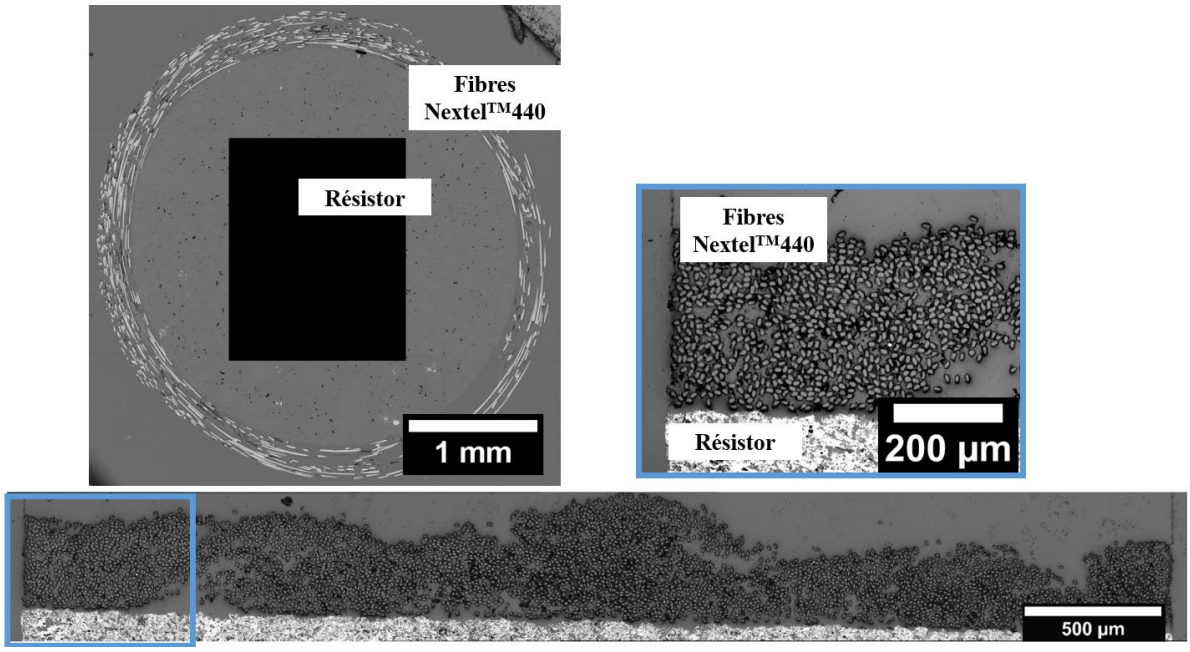


Figure II. 13 : Observations au microscope optique et au microscope à balayage d'une coupe des fibres Nextel™440 enroulées sur un résistor

Lors de cette thèse, plusieurs paramètres expérimentaux sont donc à considérer. Les paramètres variant sont le type de préformes, l'intensité fixée par le générateur et le temps de manipulation. Pour tous les essais présentés dans ce travail, les paramètres expérimentaux seront précisés dans le manuscrit. Une attention particulière sera portée sur la mesure de la température dans le Chapitre suivant.

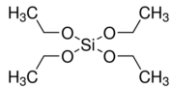
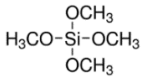
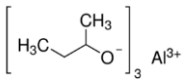
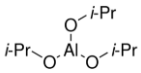
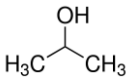
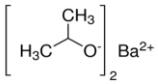
II. Précurseurs

La deuxième partie de ce chapitre se focalise sur les précurseurs utilisés durant la thèse. Une liste non exhaustive de risques et de précautions sera présentée.

II.1. Matière première

Pour être utilisés en caléfaction dans le montage disponible au LCTS, les précurseurs doivent répondre à plusieurs critères : être liquides et inertes au système ou être solubles dans une solution inerte au système, être non chlorés et posséder une température d'ébullition inférieure à 300°C [39]. Le Tableau II. 2 ci-dessous récapitule les différents précurseurs utilisés durant la thèse.

Tableau II. 2 : Précurseurs utilisés durant la thèse

Produit	Formule chimique	Forme	Pureté	Fournisseur
Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)		Liquide	98%	Sigma Aldrich
Orthosilicate de tétraméthyle (TMOS)		Liquide	98%	Sigma Aldrich
Aluminium tri-sec butoxyde (ATSB)		Liquide	97%	Sigma Aldrich
Isopropoxyde d'aluminium		Solide	≥98%	Sigma Aldrich
Isopropanol anhydre		Liquide	99,5%	Sigma Aldrich
Isopropoxyde de baryum dans isopropanol	$Ba(OCH(CH_3)_2)_2$, 20% dans $CH(CH_3)_2OH$	Liquide	/	Alfa aesar
Isopropoxyde de baryum		Solide	99,8%	Sigma Aldrich
Méthanol	CH_3OH	Liquide	Extra pure	Fischer Scientific

Pour l'élaboration des systèmes oxydes binaires et ternaires, des mélanges de certains de ces précurseurs liquides seront réalisés.

II.2. Précautions d'utilisation

La plupart de ces précurseurs ne présentent aucun risque lors de leur utilisation. Le seul précurseur CMR de la liste est le méthanol. Ce précurseur est utilisé occasionnellement durant cette thèse. Lors de son utilisation, il est préférable d'utiliser un masque à gaz pour le remplissage et la vidange du réacteur.

En revanche, certains précurseurs sont sensibles à l'humidité : l'isopropoxyde de baryum, l'isopropoxyde d'aluminium ainsi que l'ATSB. Ces précurseurs ont été manipulés sous azote dans une boîte à gants. Pour le remplissage du réacteur par ces précurseurs, le réacteur possédant un piquage pour une ampoule de coulée a été utilisé Figure II. 4 C). Le réacteur 80mL est utilisé lors de l'utilisation de précurseurs onéreux et difficilement disponibles dans le commerce tels que l'isopropoxyde de baryum.

III. Techniques de caractérisation

La dernière partie de ce chapitre énumère les différentes techniques de caractérisation microstructurale, chromatographique et physico-chimique utilisées pendant la thèse. Dans ce travail, il est nécessaire de caractériser les matériaux élaborés ainsi que les précurseurs liquides utilisés pour leur élaboration par caléfaction.

III.1. Caractérisations microstructurales

III.1.1. Microscope optique

Un microscope optique (MO) a été utilisé pour réaliser des vues d'ensemble des sections des matériaux élaborés durant cette thèse Figure II. 14. Le dispositif utilisé est le microscope Nikon ME600L du LCTS. La plateforme d'analyse mobile couplée à un Software développé au LCTS par Julien Danet permet une prise d'image automatique, rapide et en haute résolution. La reconstruction de la section à partir des images est ensuite réalisée sur le logiciel Image J (version Image J 1.51j8) [247]. Cette technique de caractérisation permet la vérification rapide de présence ou non de carbone au sein du matériau : les zones brillantes et blanches sont caractéristiques de la présence de carbone libre.

Figure II. 14 : Microscope Nikon ME600L du LCTS

III.1.2. Microscope Electronique à Balayage environnemental

Les matériaux élaborés ont été caractérisés au Microscope Electronique à Balayage environnemental (MEB). Le modèle disponible au laboratoire est un MEB Quanta 400 FEG de FEI Figure II. 15. Il est composé de deux détecteurs : électrons secondaires et électrons rétrodiffusés. Un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) est aussi présent sur ce modèle. Le détecteur d'électrons secondaires permet d'observer la topologie de l'échantillon alors que le détecteur d'électrons rétrodiffusés couplé à l'EDS permet d'observer la composition chimique des différentes phases par sélection d'énergie. L'analyse réalisée est semi-quantitative et permet d'analyser la surface de l'échantillon. Des cartographies chimiques de surface peuvent être réalisées sur les matériaux.

Les paramètres à fixer avant chaque observation sont la tension d'accélération, la taille du spot et la taille du diaphragme. Pour l'analyse des systèmes du type alumine et silice, les paramètres fixés ont été généralement de 5kV pour la tension d'accélération, un spot de 4 et un diaphragme objectif 3 ou 4. Les paramètres doivent permettre d'atteindre une valeur de temps mort entre 20% et 40% pour des mesures EDS optimales (« DT »). Pour les systèmes ternaires, la présence de baryum au sein de la matrice engendre l'augmentation de la tension d'accélération (Ba K_α=32,196keV) [248]. Les paramètres ont été fixés à 15kV afin d'exciter les électrons du baryum, un spot de 3,5 et un diaphragme objectif 4. Toutes les surfaces analysées ont été métallisées à l'or-palladium avant les caractérisations au MEB.

Figure II. 15 : MEB Quanta 400 FEG de FEI du LCTS

III.1.3. Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing ou microsonde à spectrométrie X permet une analyse quantitative de la composition chimique locale d'un matériau. Elle permet de faire des profils de compositions quantitatifs ainsi que des cartographies X. Sa résolution est 5 à 10 fois meilleure que celle de l'EDS du MEB. Des caractérisations ont été réalisées à Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT) de Pessac [249]. L'appareil est une Microsonde CAMECA SX 100 avec trois analyseurs par sélection de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry) et un détecteur SSD (Silicon Drift Detector). D'autres caractérisations ont été réalisées au CEA Le Ripault. La microsonde utilisée est une microsonde de Castaing JEOL JXA-8530F$^+$ haute résolution. Elle est constituée de quatre analyseurs par sélection de longueur d'onde WDS et d'un Super spectromètre SXES

(Soft X-ray Electron Spectrometer). La haute résolution du moyen disponible au CEA permet d'atteindre des résolutions en énergie de 0,3eV.

III.1.4. Spectroscopie d'électrons induits par rayons X

La spectroscopie d'électrons induits par rayons X (XPS) est une technique d'analyse semi-quantitative de l'environnement chimique d'un élément présent en surface d'un matériau. Les caractérisations ont été réalisées à Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT) de Pessac [249]. L'appareil est un spectromètre Thermo Scientific K-Alpha automatisé. Le canon est à ions argon et la taille du spot de rayons X varie de 30 à 400µm. Il est possible de réaliser des décapages en surface dans l'enceinte pour analyser à différentes épaisseurs. Cette technique est complémentaire du MEB et de la microsonde de Castaing puisqu'elle permet d'avoir une analyse de l'environnement chimique des éléments et donc des possibles liaisons présentes au sein du système ce qui n'est pas obtenu avec les techniques précédentes.

III.1.5. Spectroscopie d'électron Auger

La spectroscopie d'électron Auger permet l'analyse semi-quantitative de la composition chimique à la surface d'un matériau. Cette technique est complémentaire aux autres citées précédemment. En effet, sa résolution spatiale en largeur et profondeur permet d'étudier des zones plus petites que celles analysées en XPS par exemple. Cette technique est particulièrement sensible pour les éléments légers. Les caractérisations ont été réalisées à Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT) de Pessac [249]. L'appareil est une Nanosonde AUGER VG Microlab 310F équipée d'un canon à ion Argon.

III.1.6. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse de la structure cristallographique d'un matériau. Elle permet d'avoir accès au type de structure cristalline, aux paramètres de maille ou encore aux impuretés présentes dans le matériau. L'appareil au laboratoire est un diffractomètre D8 Advance du constructeur Bruker équipé d'une anticathode de cuivre en configuration Bragg Benntano (θ-2θ). Les paramètres à fixer avant caractérisation sont principalement : angle, pas, temps par pas et mode (type de fente). Les analyses ont été réalisées sur les matériaux massifs ou broyés.

III.1.7. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse de spectroscopie de vibrations interatomiques liées à un changement de polarisabilité des liaisons chimiques. Elle permet de remonter à la structure du matériau, à son caractère cristallin ainsi qu'à sa composition chimique. L'appareil du laboratoire est un micro spectromètre Raman Labram HR (Horiba-Jobin Yvon) avec deux sources lasers possibles de 632 et 514 nm (He/Ne et Ar+) (Figure II. 16). Le phénomène de fluorescence lié à la présence de porosité et d'oxyde dans les échantillons élaborés durant cette thèse ne permet pas la

caractérisation de l'ensemble des échantillons par cette technique. Cependant, cette technique est couramment utilisée pour l'observation de carbone et a permis dans ce travail de détecter la présence de carbone dans des matériaux amorphes.

Figure II. 16 : Micro spectromètre Raman Labram HR du LCTS

III.1.8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse de spectroscopie de vibrations interatomiques liées à un changement de moments dipolaires à l'intérieur de la molécule. Elle est complémentaire à la spectroscopie Raman. Elle permet d'analyser les liaisons chimiques au sein d'un liquide, d'un gaz ou d'un matériau solide par transmission, réflexion diffuse ou ATR (Attenuated Total Reflectance). Dans ce cas, le phénomène de fluorescence n'interfère pas contrairement à la spectroscopie Raman. La caractérisation des matériaux a été réalisée au LCTS sous air. L'appareil est un spectromètre FTIR modèle Thermo Scientific Nicolet IS10 présenté Figure II. 17.

Figure II. 17 : Spectromètre FTIR Thermo Scientific Nicolet IS10 du LCTS

III.1.9. Résonnance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique non destructive qui permet d'identifier et de quantifier les composants d'un matériau. Des analyses RMN Si^{29} ont été réalisées. L'objectif de ces caractérisations est d'identifier l'environnement de l'élément Si au sein des matériaux élaborés. Les matériaux massifs ont été broyés afin d'être analysés par cette technique. Les analyses ont été réalisées à la plateforme analytique du CESAMO à l'Université de Bordeaux [250]. L'appareil utilisé est un Bruker Advance II 400MHz équipé d'un aimant ultrashield et d'une sonde CP-MAS 4 mm adaptée à la détection d'hétéronoyaux. La fréquence de résonnance du Si^{29} est de 79,49 MHz. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en parties pour million (ppm) par rapport au polydimethylsiloxane (PDMS) utilisé comme référence externe.

Les paramètres retenus pour enregistrer les spectres du Si^{29} sont les suivants :

- Séquence d'impulsion zg (observation du silicium en direct)
- Impulsion à 90° à 5 µs
- Temps de relaxation 5s
- Temps acquisition 34 ms
- Nombre de répétition 1024
- Fenêtre spectrale 374 ppm centrée à 0 ppm

III.2. Caractérisations physico-chimiques

III.2.1. Mesure de porosité par analyse d'Image

La porosité de certains échantillons a été mesurée par analyse d'image sur le logiciel Image J (version Image J 1.51j8) [247]. Les échantillons une fois découpés et polis ont été observés au MEB et au MO. Les images ont ensuite été analysées sur Image J. A cause d'un mauvais contraste entre les fibres oxydes et les matrices oxydes, la séparation des zones (fibres-porosités-matrice) sur les images a été réalisée manuellement. Le seuillage a ensuite permis d'obtenir le pourcentage de porosité sur les sections étudiées.

III.2.2. Pesée hydrostatique

La pesée hydrostatique ou mesure de porosité ouverte à l'eau est basée sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est pesé plusieurs fois dans le système en Figure II. 18 dans différentes conditions permettant ainsi de remonter aux valeurs de porosité ouverte, de densité vraie et de densité apparente. Pour ce faire, trois valeurs de masses sont nécessaires : la pesée à sec de l'échantillon fournissant sa masse sèche notée M_{sec}, la pesée de l'échantillon une fois immergée dans l'eau et totalement imprégnée (environ une heure dans un dessiccateur) fournissant la masse immergée notée M_{im}, et enfin la pesée de l'échantillon une fois sortie de l'eau mais toujours imprégné notée $M_{tot.}$

Figure II. 18 : Montage du LCTS pour les mesures par pesée hydrostatique

Les équations 3,4 et 5 suivantes permettent d'obtenir les valeurs de densité apparente (d_a), de densité vraie (d_v) et de la porosité ouverte (P_o).

$$P_o = \frac{M_{tot} - M_{sec}}{M_{tot} - M_{im}} \quad \textit{(Equation 3)}$$

$$d_v = \frac{M_{sec}}{M_{sec} - M_{im}} \quad \textit{(Equation 4)}$$

$$d_a = \frac{M_{sec}}{M_{tot} - M_{im}} \quad \textit{(Equation 5)}$$

III.2.3. Pycnomètre à hélium

Le pycnomètre à hélium est un appareil qui permet de mesurer le volume vrai d'un échantillon. Le volume vrai correspond au volume réel ou squelettique d'un matériau. A partir du volume vrai mesuré, de la masse et du volume géométrique de l'échantillon, il est ensuite possible de remonter à valeur de densité vraie et du pourcentage de porosité du matériau. Les appareils disponibles au LCTS sont les pycnomètres à hélium Accupyc 1330 et Accupyc II-1340 Micromeritics (Figure II. 19). Différentes cuves sont disponibles selon la taille des échantillons à analyser. Une quantité importante d'échantillon est nécessaire pour réaliser la mesure car les 2/3 de la cuve de mesure doivent être occupés.

Figure II. 19 : Pycnomètre à hélium Accupyc 1330 du LCTS

Dans le manuscrit, des mesures de porosités ont été réalisées sur les composites élaborés afin de déterminer les paramètres expérimentaux optimaux. Les mesures de porosité ont été réalisées par poussée d'Archimède et pycnomètre à hélium. La poussé d'Archimède a permis de déterminer la densité apparente du composite et le pycnomètre à hélium, la densité vraie. Un protocole expérimental spécifique a été mis en place pour la détermination de la porosité des composites. En effet, après élaboration, l'échantillon est composé du composite, de la colle carbone et du résistor. La porosité globale de l'échantillon est donc la porosité de ces trois composants. Afin d'accéder à la porosité seule du composite, il faut donc analyser une partie de l'échantillon sans colle carbone et déterminer au préalable la porosité du résistor. Par la suite, la détermination de la densité vraie et de la densité apparente respectivement par les techniques du pycnomètre à hélium et de la poussée d'Archimède du composite ont été calculées à partir des formules suivantes :

d_{vraie} : volume squelette + pores fermés ; d_{app} : volume squelette + pores ouverts + pores fermés ; totale : composite + résistor ; ρ_{eau} = 1 g/cm^3

$$d_{vraie,composite}\,(Helium) = \frac{\left(\frac{m_{total} - m_{résistor}}{V_{vraie,total} - V_{vrai,résistor}}\right)}{\rho_{eau}} \quad \textit{(Equation 6)}$$

$$d_{app,composite}(H_2O) = \frac{m_{totale} - m_{résistor}}{(m_{séche,totale} - m_{séche,résistor}) - (m_{imm,totale} - m_{imm,résistor})} \qquad \textit{(Equation 7)}$$

La porosité finale du composite est ensuite obtenue grâce à la formule suivante :

$$P_o = \frac{d_{vraie}(Helium) - d_{app}\,(H_2O)}{d_{vraie}\,(Helium)} * 100 \qquad \textit{(Equation 8)}$$

Cas du résistor :

Des mesures préliminaires de porosité du résistor sont nécessaires. Cette porosité a été mesurée par le pycnomètre à hélium. Plusieurs mesures ont permis de déterminer les valeurs suivantes pour les résistors utilisés : une porosité de 10% ± 1 pour une densité vraie de 2,05 ± 0,02 et une densité apparente de 1,84 ± 0,02. Ces mesures sont proches de la porosité théorique fournie par le fournisseur Mersen qui est de 9% pour une densité vraie de l'ordre de 1,77 [246]. Ces valeurs expérimentales sont celles utilisées dans la suite du manuscrit pour déterminer la porosité des composites élaborés à partir du protocole présenté. A partir de ces valeurs et du volume du résistor dans les essais, il est possible à partir des formules précédentes de remonter à la valeur de porosité du composite par l'intermédiaire du calcul de la masse théorique du résistor par exemple.

III.2.4. Porosimètre à mercure

Le porosimètre à mercure permet de mesurer la distribution des volumes de pores au sein d'un échantillon solide. Cette technique d'analyse est destructive. L'appareil disponible au LCTS est un Porosimètre à mercure Autopore IV Micromeritics. Différentes tailles de capillaires sont disponibles selon la taille des échantillons à analyser. Dans cette thèse, le capillaire choisi est de 0,39cc. Pour une analyse optimale, l'échantillon analysé doit posséder un volume poreux supérieur à 30% du volume total du capillaire.

III.3. Caractérisation de la phase liquide

III.3.1. Chromatographie en phase gazeuse couplée spectromètre de masse

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse est une technique d'analyse chimique liquide extrêmement sensible. Cette technique permet de détecter et d'identifier des molécules au sein d'un système grâce à leur masse. Cette technique d'analyse est qualitative ou quantitative. Des analyses liquides ont été réalisées durant cette thèse sur certains précurseurs purs et sur les résidus liquides après manipulation. Les analyses ont été réalisées à la plateforme analytique du CESAMO à l'Université de Bordeaux [250]. La colonne de chromatographie utilisée est une colonne apolaire.

III.3.2. Analyse Thermogravimétrique

Plusieurs analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées durant cette thèse. Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon liquide en fonction du temps, pour un profil thermique donné. Il est possible de coupler certaines balances de thermogravimétrie avec une FTIR ou un spectromètre de masse par exemple pour analyser les composés gazeux formés. Les essais peuvent être réalisés sous différentes atmosphères telles que sous air ou sous argon. Les échantillons sont généralement placés dans des creusets en alumine. La quantité requise d'échantillon est de l'ordre de la dizaine de milligramme. Le suivi massique lors de la montée en température va permettre d'étudier la réponse de l'échantillon en fonction de la température et de l'atmosphère utilisée.

Les essais sur les précurseurs liquides ont été réalisés à l'IRCER de Limoges. L'appareil utilisé est une balance TG/ATD STA 449 F3 Jupiter de chez Netsch équipée d'un four à paroi SiC. Les gaz en sortie ont été analysés par le spectromètre de masse BALZERS Omnistar GSD 300-03. Dans ces essais, une montée en température va permettre d'observer l'ébullition du mélange et ainsi l'évaporation des constituants. Cette technique couplée à un spectromètre de masse peut permettre d'étudier avec précision les espèces chimiques évaporées par l'intermédiaire du tracé des m/z, masses molaires des fragments détectés sur leur charge, en fonction du temps. L'appareil détecte jusqu'à m/z=200. Le cycle thermique utilisé est le suivant : un équilibrage à 30°C, puis une montée de 30°C à 400°C à 5°C/min et enfin une descente libre jusqu'à température ambiante. Les échantillons ont été analysés sous un flux d'argon.

III.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Comme pour la caractérisation microstructurale des matériaux élaborés, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour caractériser les précurseurs liquides durant ce travail. Des analyses ont été réalisées sous argon en partenariat avec l'IRCER de Limoges et sous air au LCTS. Dans les deux cas, l'appareil est un spectromètre FTIR modèle Thermo Scientific Nicolet IS10 présenté Figure II. 17.

III.3.4. Tension de surface : Anneau de Du Noüy

La tension de surface des précurseurs utilisés durant la thèse a été mesurée par la méthode du dynamomètre de Du Noüy. Les différentes valeurs obtenues pour chaque précurseur permettent d'étudier le mélange de précurseurs. En effet, plus les valeurs de tension de surface sont proches, plus il est probable que le mélange des précurseurs liquides soit homogène. Par exemple, la tension de surface de l'eau est de 72 mN/m et celle de l'huile 20 mN/m. Les molécules d'eau sont plus cohésives que les molécules d'huiles à cause des nombreuses interactions hydrogènes présentes dans l'eau [251]. C'est pourquoi l'huile et l'eau ne sont pas miscibles.

Pour réaliser ces mesures, un anneau propre en platine ou en aluminium est suspendu à un dynamomètre. L'anneau est plongé dans le précurseur liquide. Le bécher contenant le précurseur liquide

est descendu au fur et à mesure par l'intermédiaire d'un support élévateur. Avant que l'anneau soit retiré du précurseur, une force maximale est mesurée par le dynamomètre. Cette force F correspond à la force qu'il est nécessaire de fournir pour retirer l'anneau du liquide (Equation 9). A partir des valeurs telles que la masse de l'anneau et le rayon de l'anneau, il est possible de remonter à la tension de surface. Le montage mis en place durant cette thèse au LCTS pour ces mesures est présenté Figure II. 20.

$$F = mg + 2\,(2\pi R)\,\gamma \qquad \textit{(Equation 9)}$$

Avec m : masse de l'anneau ; R : rayon de l'anneau ; γ : tension de surface.

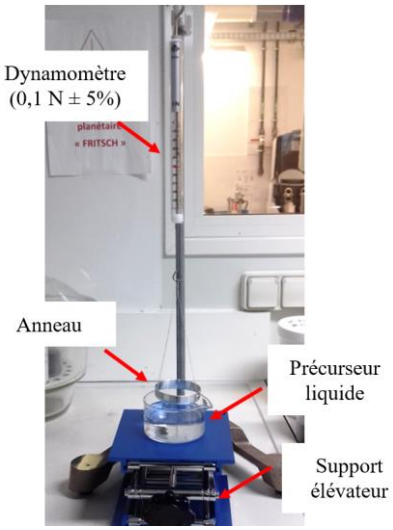


Figure II. 20 : Montage mesure de tension de surface par tensiomètre à anneau de Du Noüy

III.3.5. Thermo-Calc

Le logiciel Thermo-Calc®, basé sur la méthode Calphad, a permis durant la thèse les calculs d'équilibres thermodynamiques [252]–[257]. En effet, à partir de la composition chimique du mélange, de la température et de la pression, le logiciel peut déterminer les phases solides et gazeuses stables thermodynamiquement en fonction de la température. Le logiciel est agrémenté d'une base de données enrichie par Jérôme Roger du LCTS. Les résultats thermodynamiques obtenus sont ensuite comparés aux phases présentes dans le matériau et détectées par les techniques de caractérisation microstructurale présentées précédemment. Il est possible d'obtenir à partir de ce logiciel la composition théorique du matériau à l'équilibre, la composition théorique de la phase gazeuse obtenue après dépôt et la composition théorique du film gazeux de caléfaction avant dépôt en fonction de la température.

Les caractérisations microstructurales et physico-chimiques vont permettre d'étudier en détails le matériau élaboré qu'il soit un revêtement ou la matrice d'un composite oxyde/oxyde. Tous les échantillons solides ont été caractérisés par MO, MEB et DRX. Les autres techniques de caractérisation ont été utilisées sur les échantillons sélectionnés. La caractérisation de la phase liquide et la simulation Thermo-Calc® permettent d'avoir une meilleure compréhension du procédé de caléfaction lors de l'élaboration de composites oxyde/oxyde.

IV. Conclusion Chapitre II

Ce Chapitre Matériel et Méthode a permis de présenter les différents moyens expérimentaux et les techniques de caractérisation utilisés durant cette thèse. Tous les matériaux de ce travail ont été élaborés dans le montage utilisant un chauffage résistif présenté dans la première partie du chapitre. Deux méthodes pour le suivi thermique lors des essais sont proposées. Ces deux possibilités seront discutées dans le Chapitre suivant. Tous les échantillons élaborés durant ce travail ont été caractérisés par MO, DRX et MEB. Les échantillons sélectionnés ont ensuite été caractérisés par les autres techniques présentées dans ce chapitre. Les mesures de porosité vont permettre l'étude du procédé pour l'élaboration de composites oxyde/oxyde et plus particulièrement la définition d'un point de fonctionnement : le temps minimal de manipulation pour une densification optimale. Enfin, les caractérisations de la phase liquide vont permettre une meilleure compréhension du procédé et du mécanisme réactionnel. Les simulations Thermo-Calc® sont une approche théorique thermodynamique du procédé qui seront comparées aux résultats expérimentaux.

Dans le chapitre suivant sera présentée l'élaboration de la silice par caléfaction. Plusieurs précurseurs seront étudiés tels que l'orthosilicate de tétraéthyle et l'orthosilicate de tétraméthyle. Pour chaque essai, les conditions expérimentales seront précisées : présence de préformes oxydes, précurseurs, temps d'élaboration et valeur de l'intensité fixée pour le chauffage par effet Joule. La mesure de température et la reproductibilité des essais seront étudiées dans un premier temps.

Chapitre III :
Elaboration d'un système oxyde simple par caléfaction : la silice

---

Le premier chapitre expérimental de ce manuscrit se focalise sur l'élaboration d'un composite oxyde/oxyde par caléfaction. L'étude portera sur l'élaboration de la silice. L'utilisation de deux précurseurs alcoxydes sera envisagée : l'orthosilicate de tétraéthyle et l'orthosilicate de tétraméthyle. Les résultats obtenus permettront de conclure sur l'utilisation de ce type de précurseur liquide et sur la faisabilité d'élaborer des composites oxyde/oxyde par caléfaction. Un parallèle sera réalisé avec d'autres procédés d'élaboration de la silice.

I. Elaboration de silice à partir du précurseur orthosilicate de tétraéthyle

La première partie de ce chapitre se focalise sur l'élaboration de silice par caléfaction à partir du précurseur orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). Les résultats pour l'élaboration de revêtements et de composites seront présentés. Des caractérisations chimiques et microstructurales permettront de conclure sur l'utilisation de ce précurseur pour élaborer de la silice par caléfaction. Une comparaison sera réalisée avec d'autres procédés d'élaboration utilisant le TEOS.

I.1. Introduction

A partir du montage présenté dans la partie précédente, le premier matériau oxyde étudié est un système simple : le système Si-O. L'objectif de cette partie est de montrer la faisabilité d'élaborer un composite fibres oxydes/silice par caléfaction. L'étude de ce système simple est une étape préliminaire avant l'élaboration du système ternaire aluminosilicate de baryum.

Le précurseur envisagé dans un premier temps pour l'élaboration de Si-O est l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) Figure III. 1. Il est principalement utilisé en voie sol-gel pour élaborer de la silice. Ce précurseur, déjà cité dans le Chapitre I, est utilisé en voie gazeuse pour élaborer de la silice [82]. L'utilisation de ce précurseur par voie gazeuse le rend intéressant pour une utilisation en caléfaction. D'autre part, il est liquide et possède une température d'ébullition peu élevée de 168°C.

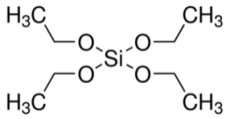


Figure III. 1 : Orthosilicate de tétraéthyle (TEOS)

I.2. Démarche expérimentale

Le TEOS étant peu sensible à l'air, le montage utilisé est le montage sans ampoule de coulée présenté dans le Chapitre II. L'objectif de la thèse étant l'élaboration de revêtements et de matrices oxydes, la première partie de ce chapitre se focalise sur la mise en place d'un protocole de mesure de température reproductible et fiable. Les deux méthodes présentées dans le Chapitre II ont été mises en œuvre. D'autre part, cette étude a permis de sélectionner les préformes les plus adaptées au système de caléfaction.

A partir de ces résultats, des revêtements Si-O ont été élaborés à partir du TEOS. Des caractérisations par MO et par MEB avec analyses EDS ont été réalisées. Les sections analysées pour les revêtements sont situées au milieu du résistor. A partir des résultats obtenus, l'élaboration de composites oxyde/oxyde a été étudiée à partir du TEOS. Une étude de la porosité a été réalisée à partir du protocole de mesure présenté dans le Chapitre II. Les composites élaborés ont été caractérisés par

MO et par MEB. Les sections analysées se situent dans la préforme et au plus près du milieu du résistor. Pour certains échantillons, des analyses complémentaires à la microsonde de Castaing, par RMN, FTIR, DRX, spectroscopie Raman et XPS ont été réalisées. L'objectif est d'étudier la composition des matériaux élaborés à partir du TEOS et plus particulièrement de quantifier le carbone, le silicium et l'oxygène présents au sein des systèmes. La structure cylindrique des échantillons, la présence du résistor et de fibres oxydes pour les composites compliquent certaines analyses. Afin de s'affranchir, lors des analyses, des signaux caractéristiques du résistor et des fibres, des analyses préliminaires des préformes et du résistor ont été réalisées. L'ensemble des résultats est présenté en Annexe 1. Dans la suite de ce manuscrit, pour certaines caractérisations, seuls les résultats de ces analyses seront spécifiés.

En plus des caractérisations des matériaux élaborés, des analyses des résidus liquides par chromatographie ont été réalisées. Ces analyses permettront une meilleure compréhension du procédé et des réactions mises en jeu.

Enfin, à partir de l'ensemble des résultats obtenus, un parallèle sera réalisé avec d'autres procédés d'élaboration dans lesquels le TEOS est utilisé pour élaborer de la silice.

I.3. Mise en place du protocole expérimental

La première partie de ce chapitre expérimental se focalise sur la mise en place d'un protocole expérimental fiable et reproductible en se focalisant sur la mesure de température lors des essais. En effet, jusqu'à présent, les matériaux élaborés par caléfaction sous forme de revêtements ou de composites ont toujours été conducteurs électriques et conducteurs thermiques comme présentés dans le Chapitre I. L'élaboration d'un matériau isolant thermique et électrique n'a jamais été étudiée en détails. Il s'avère nécessaire de mettre en place un protocole de mesure de la température pour l'élaboration de systèmes oxydes et plus spécifiquement de composites oxyde/oxyde.

Dans un premier temps, des essais ont été réalisés sur une préforme fibreuse constituée des fibres Nextel™440 enroulées manuellement autour du résistor en graphite (Chapitre II Partie I.2.). Le montage de caléfaction utilisé est présenté dans le Chapitre précédent. Les suivis thermiques sont réalisés par la méthode n°1 décrite précédemment composée d'un pyromètre et de thermocouples (Chapitre II Partie I.2.1). Différents essais réalisés dans le TEOS vont permettre d'étudier l'influence des paramètres expérimentaux. L'étude se focalise principalement sur les suivis thermiques et les microstructures obtenues. Les essais ont été réalisés à intensité constante : 60 A pendant 10 min. La descente en intensité est progressive en fin d'essai, 5 A/min. L'intensité et le temps d'élaboration sont les deux paramètres fixés. Les paramètres variant d'un essai à un autre sont : la présence ou non de la préforme fibreuse et l'utilisation ou non des thermocouples K. Pour rappel, trois thermocouples sont utilisés dans la méthode n°1 : en contact du résistor en graphite (« TC_1 »), à l'intérieur du résistor en graphite dans le trou de 1 mm de diamètre au centre du résistor (« TC_2 ») et dans le précurseur liquide (« TC_3 »). Les numéros des essais associés aux paramètres variant sont répertoriés dans le Tableau III. 1. Pour avoir une vue

d'ensemble des échantillons élaborés, des analyses microstructurales ont été réalisées par MO et MEB. Des pointés EDS ont été réalisés sur certaines zones. L'objectif de ces essais est la mise en place d'un protocole de manipulation reproductible thermiquement et microstructuralement afin d'élaborer des composites oxyde/oxyde par caléfaction.

Tableau III. 1 : Caractéristiques des différents essais réalisés pour évaluer la reproductibilité du procédé (X : présent ; / : absent)

Essais	Fibres Nextel ™440	Thermocouples
1-3	X	X
4-5	/	X
6-7	X	/
8-9	/	/

I.3.1. Suivis thermiques (méthode n°1)

A partir du protocole décrit dans le paragraphe précédent et du Tableau III. 1, les suivis thermiques obtenus pour les essais de reproductibilité sont tracés de la Figure III. 2 à la Figure III. 5. Les suivis thermiques de TC_1 (en contact du résistor) ne sont pas représentés car non reproductibles. En effet, le thermocouple n'est pas toujours placé à la même distance du résistor et des arrivées de courant. Les suivis par TC_3 donnent la valeur de la température d'ébullition du TEOS ($T_{ébullition} \approx 168°C$).

A partir des résultats thermiques TC_2, les essais 1 à 3 (avec la préforme fibreuse) et 4 et 5 (sans la préforme fibreuse) permettent d'observer que la lecture de température est variable pour des essais aux mêmes intensités Figure III. 2 et Figure III. 3. Presque 200°C d'écart sont obtenus pour les essais 4 et 5 sans la préforme fibreuse. Ces résultats témoignent de la non reproductibilité de la lecture de température de TC_2. Cet écart peut s'expliquer par le positionnement du thermocouple qui est aléatoire d'un essai à un autre. En revanche, en considérant les mêmes essais, la lecture pyrométrique semble être reproductible, sans la préforme fibreuse Figure III. 3. Les deux courbes se superposent.

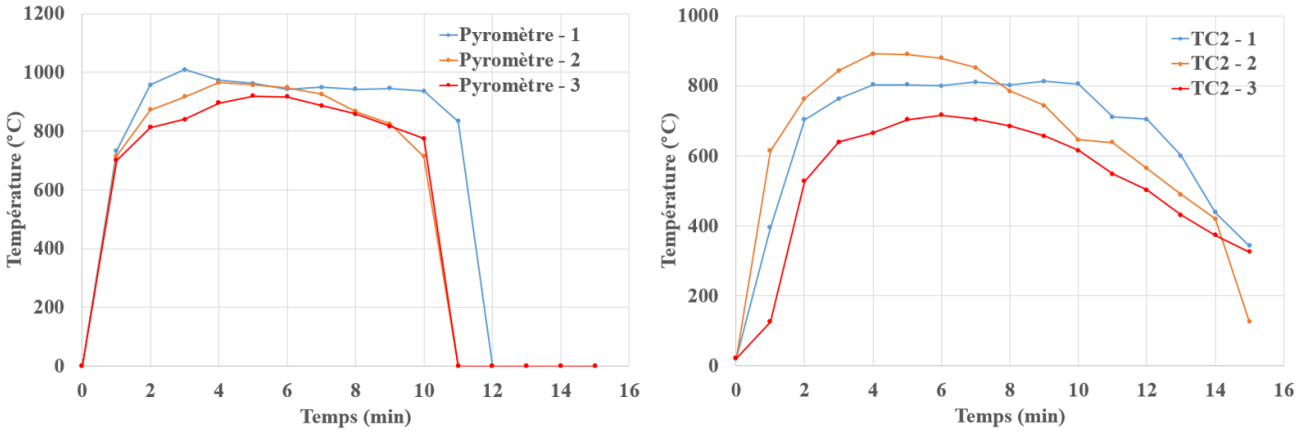


Figure III. 2 : Evolution de la température (°C) lue par le pyromètre et par les thermocouples au cours du temps (min) pour les essais 1, 2 et 3 ***avec la préforme fibreuse***

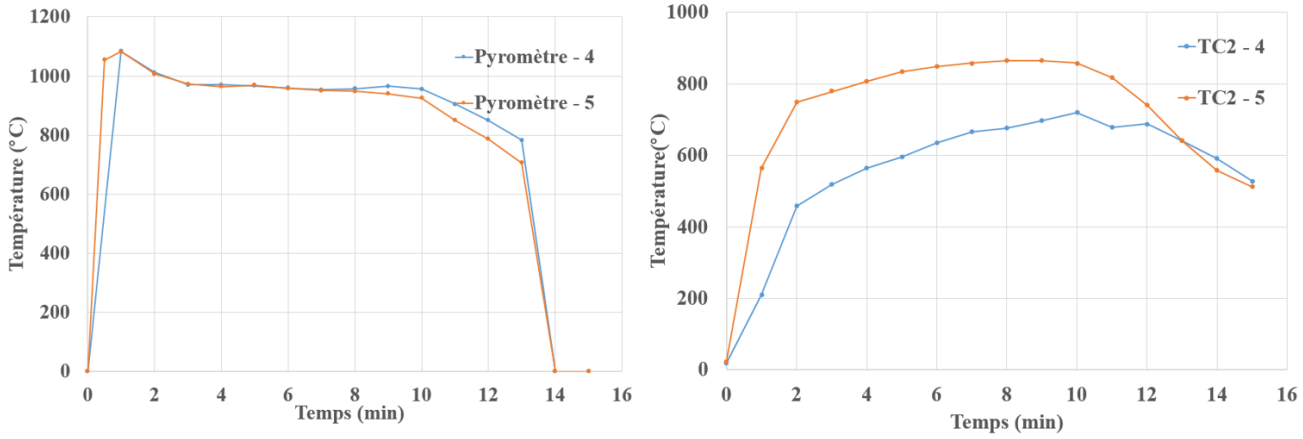


Figure III. 3 : Evolution de la température (°C) lue par le pyromètre et par les thermocouples au cours du temps (min) pour les essais 4 et 5 ***sans la préforme fibreuse***

Pour les essais sans thermocouple, les suivis pyrométriques semblent être plus reproductibles pour les essais sans la préforme fibreuse que pour les essais avec préforme Figure III. 4. D'autre part, les suivis thermiques pyrométriques avec ou sans préforme fibreuse ne sont pas identiques. Les fibres Nextel™440 ont donc bien une influence sur la température lue par le pyromètre.

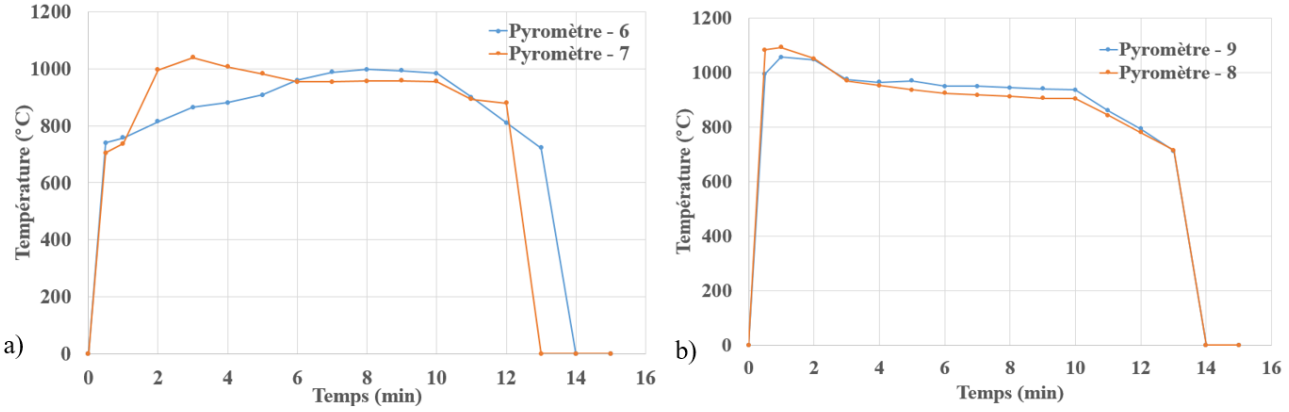


Figure III. 4 : Evolution de la température (°C) lue par le pyromètre au cours du temps (min) pour les essais ***sans thermocouple*** *a) 6 et 7 avec la préforme fibreuse et 2) 8 et 9 sans la préforme fibreuse*

D'après ces résultats, la lecture de température est reproductible seulement lorsqu'elle est lue par le pyromètre sur le résistor non recouvert de fibres. Ce phénomène est illustré Figure III. 5 avec des courbes de même évolution pour des essais réalisés sans préforme fibreuse, avec et sans thermocouples. En effet, l'utilisation des thermocouples ne permet pas de suivre l'évolution thermique du résistor précisément. De plus, l'utilisation de fibres enroulées manuellement ne permet pas d'obtenir une bonne reproductibilité thermique. D'après ces essais, seuls les tests réalisés sans préforme fibreuse et dont la température est mesurée par un pyromètre sont reproductibles thermiquement. Dans les conditions expérimentales testées ici, l'opacification du précurseur liquide n'a pas lieu. La température lue par le pyromètre n'est pas faussée.

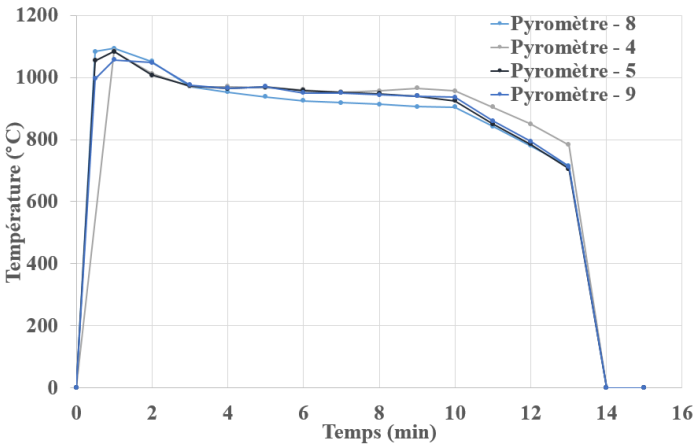


Figure III. 5 : Evolution de la température (°C) lue par le pyromètre au cours du temps (min) pour les essais sans préforme fibreuse numérotés 4, 5, 8 et 9

I.3.2. Analyses microstructurales

La microstructure des matériaux obtenus varie selon la présence ou non des thermocouples et des préformes fibreuses. Dans le Tableau III. 2 sont répertoriés les résultats des analyses EDS. Plusieurs pointés ont été réalisés dans les échantillons. Les composites et revêtements obtenus sont présentés de la Figure III. 6 à la Figure III. 9.

Tableau III. 2 : Tableau récapitulatif des analyses EDS réalisées sur les échantillons 1 à 9 du Tableau III. 1 (noire : matrice ; blanche : revêtement extérieur)

Essais	Couches	C (%at)	Si (%at)	O (%at)
1	Noire	5 ± 1	33 ± 1	62 ± 1
	Blanche	10 ± 5	31 ± 1	59 ± 4
2	Noire	4 ± 1	33 ± 1	63 ± 1
	Blanche	5 ± 1	33 ± 1	62 ± 1
3	Noire	4 ± 1	33 ± 1	63 ± 1
	Blanche	7 ± 2	31 ± 1	62 ± 2
4	Noire	5 ± 1	33 ± 1	62 ± 1
	Blanche	9 ± 5	30 ± 2	61 ± 3
5	Noire	5 ± 1	32 ± 1	63 ± 1
	Blanche	10 ± 2	31 ± 1	59 ± 1
6	Noire	5 ± 1	32 ± 1	63 ± 1
	Blanche	5 ± 1	32 ± 1	63 ± 1
7	Noire	5 ± 1	33 ± 1	62 ± 1
	Blanche	9 ± 2	32 ± 1	59 ± 1
8	Noire	5 ± 1	33 ± 1	62 ± 1
9	Noire	6 ± 1	34 ± 1	60 ± 1

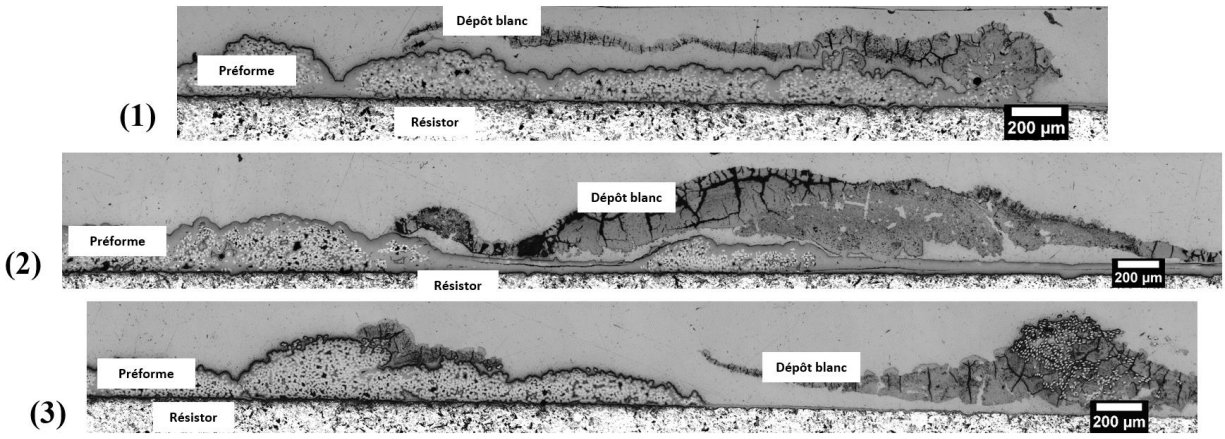


Figure III. 6 : Observations au MO des essais 1 à 3 (préformes fibreuses et thermocouples)

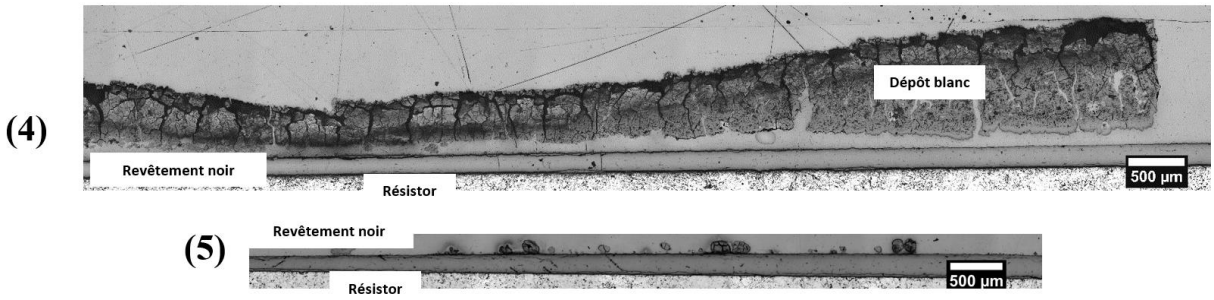


Figure III. 7 : Observations au MO des essais 4 et 5 (sans préforme fibreuse et avec thermocouples)

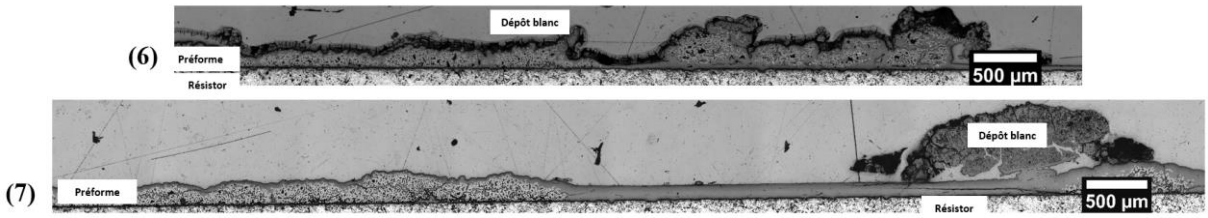


Figure III. 8 : Observations au MO des essais 6 et 7 (avec préformes fibreuses et sans thermocouple)

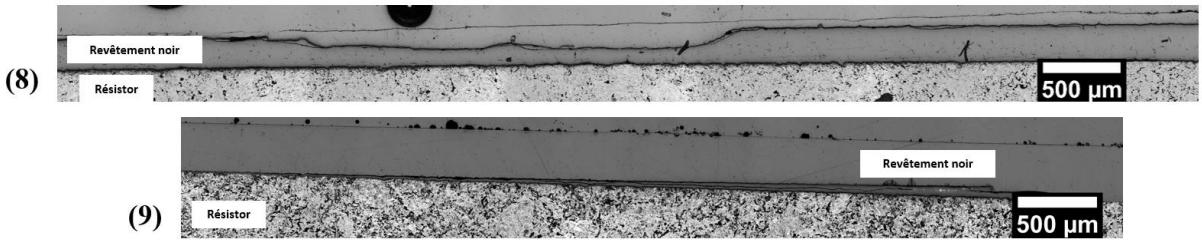


Figure III. 9 : Observations au MO des essais 8 et 9 (sans préforme fibreuse et sans thermocouple)

D'après ces observations, les échantillons avec une préforme fibreuse (1, 2, 3, 6 et 7) sont structuralement semblables (Figure III. 6 et Figure III. 8). La préforme composée des fibres Nextel™440 est densifiée par une matrice dense. Les matrices obtenues sont de même composition chimique : 5%atC ± 1 ; 33%atSi ± 1 et 62%atO ± 1. Cette composition est proche de la composition de la silice. Pour ces mêmes échantillons, un dépôt blanc est présent à l'extérieur de la préforme. Ce revêtement blanc, poreux et fissuré est localisé essentiellement au niveau des extrémités du résistor (zones arrivées de courant) et

au centre du résistor où se trouve l'emplacement du TC_2 (Figure III. 6). D'après les analyses EDS, ce revêtement externe contiendrait plus de carbone que la matrice (Tableau III. 2).

Concernant les échantillons sans préforme fibreuse (4-5 et 8-9), les plus reproductibles thermiquement, les structures obtenues varient selon la présence ou non des thermocouples. Pour les essais sans préforme fibreuse et sans thermocouple (8-9), un revêtement dense, noir et de composition chimique Si/O proche de la silice est obtenu Figure III. 9. Il est fin et peu adhérent au résistor. Son épaisseur maximale est de l'ordre de 120 µm au centre du résistor, sur 3 cm de longueur environ, et diminue en se rapprochant des extrémités jusqu'à une épaisseur nulle. Le revêtement est plus épais au niveau de trou pour l'insertion TC_2 car la température est localement plus élevée. En effet, le trou engendre localement une plus petite section pour le passage du courant. Des dépôts blancs ont été observés au niveau des accroches comme en témoigne la Figure III. 10.

Figure III. 10 : Photographie du résistor pour l'essai 9 sans préforme et sans thermocouple

Pour les échantillons 4 et 5 sans préforme fibreuse mais avec thermocouples, les deux échantillons obtenus sont différents Figure III. 7. Ils possèdent tous les deux une couche noire dense autour du résistor d'épaisseur maximale 110 µm. En revanche, un revêtement blanc recouvrant l'intégralité de l'échantillon est obtenu pour l'essai 4 (Figure III. 11) alors que pour l'essai 5, ce dépôt blanc est observé seulement aux niveaux des contacts résistor/thermocouples et résisteur/arrivées de courant.

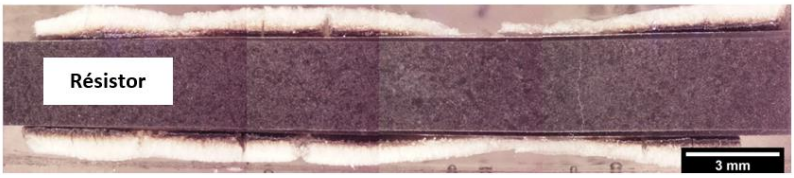


Figure III. 11 : Photographie à la loupe binoculaire de l'échantillon 4 sans préforme fibreuse et avec thermocouples

A partir de ces différents essais, il s'avère que les essais sans préforme fibreuse et sans thermocouple (8 et 9) sont les plus reproductibles structuralement. Dans ce cas, seul un revêtement noir et dense est présent autour du résistor. Concernant les autres essais, un dépôt blanc fissuré et hétérogène est présent : principalement aux niveaux des arrivées de courant et des thermocouples (TC_2 et TC_1). Une des hypothèses mise en avant pour l'apparition de cette couche blanche est un point de température hétérogène (point froid) qui entraine lors de la coupure de l'intensité, le dépôt de cette couche blanche. Des hypothèses de perturbation de l'écoulement autour du système chauffant ou de pompage énergétique ont déjà été proposées lors de l'utilisation de thermocouples [258]. La microstructure des échantillons élaborés à partir du TEOS sera détaillée dans la suite de ce Chapitre.

I.3.3. Exploitation des résultats thermiques et microstructuraux

A partir des résultats expérimentaux obtenus, qu'ils soient thermiques ou microstructuraux, les essais sont reproductibles seulement lors de l'utilisation d'un résistor sans préforme fibreuse et sans thermocouple. Le suivi thermique n'est réalisé que par le pyromètre par l'intermédiaire de la visée pyrométrique. La température est mesurée en surface du résistor.

L'objectif de la thèse étant l'élaboration de composites oxyde/oxyde, ces résultats nécessitent une modification du montage envisagé. Pour la préforme, la non reproductibilité des essais avec les fibres Nextel™440 s'explique principalement par l'enroulement manuel des fibres autour du résistor. Il est variable d'un essai à un autre et différent selon l'expérimentateur. Il engendre des microstructures variables et des suivis thermiques différents pour un même palier en intensité. Le passage des fibres au centre du résistor pour lier les deux zones de la préforme peut aussi fausser la lecture pyrométrique à cet endroit. Un nouveau type de préforme fibreuse a donc été utilisé : des fibres Nextel™312 sous forme de préformes tubulaires. Ces préformes décrites Chapitre II possèdent plusieurs avantages tels que le pré-tissage, une mise en place facile et surtout des zones de préformes bien délimitées de la zone de lecture pyrométrique. Tous ces paramètres engendrent une amélioration de la reproductibilité des essais avec cette préforme fibreuse. Par exemple, des suivis thermiques pyrométriques sont tracés Figure III. 12. Ils correspondent à trois essais identiques avec des préformes Nextel™312 : 55 A pendant 20 min. La valeur de température lue par le pyromètre pour les trois essais est du même ordre de grandeur et suit la même évolution. Cette température est inférieure à celle observée précédemment à 60 A. Les préformes sont toutes densifiées en fin d'essai et ont la même microstructure.

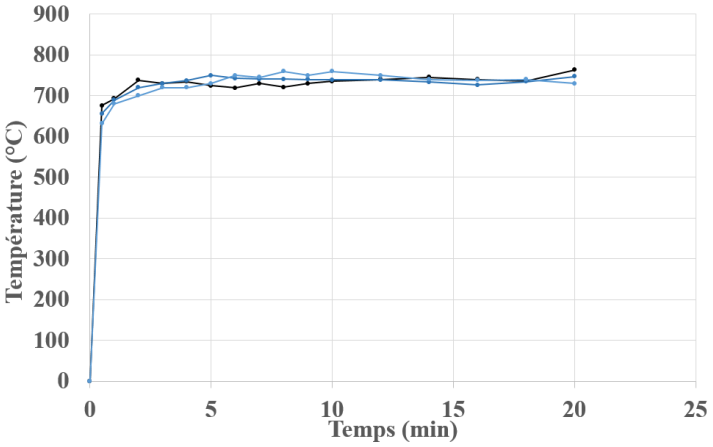


Figure III. 12 : Evolution de la température (°C) lue par le pyromètre au cours du temps (min) pour des essais réalisés à 55 A avec les préformes Nextel ™312

La reproductibilité entre les essais a donc été améliorée. En revanche, concernant la température lue par le pyromètre, plusieurs conditions expérimentales sont à prendre en compte. Par exemple, la présence du liquide autour de l'échantillon peut fausser la température mesurée. L'ébullition, l'opacification, la décomposition du précurseur au cours du temps sont des facteurs qui peuvent rendre

difficile la lecture de la température par le pyromètre. D'autre part, le dépôt d'un oxyde sur le résistor va venir modifier l'émissivité de la surface considérée au cours du temps. De plus, la température sera lue à la surface de l'oxyde, isolant thermique et électrique, et non plus sur le résistor. Cette modification va dépendre de l'oxyde déposé et de son épaisseur. Ces caractéristiques évoluent au cours d'un même essai. Ce problème n'est pas rencontré pour l'élaboration de carbone sur un résistor en graphite par exemple. Pour l'utilisation de conditions expérimentales différentes de celles testées dans cette partie (intensité plus élevée, mélange de précurseurs), il s'avère nécessaire d'utiliser une technique de mesure de température s'affranchissant des conditions expérimentales et spécifique au résistor.

I.3.4. Application de la méthode n°2

Afin d'effectuer une mesure fiable de la température et suivre son évolution au cours de l'essai, il est nécessaire d'utiliser une technique de mesure de la température qui ne dépende que du système chauffant, c'est-à-dire du substrat de carbone. En considérant le montage de caléfaction utilisé jusqu'à maintenant, l'objectif est de mesurer la température du résistor quelles que soient les conditions expérimentales. Il faut donc se focaliser sur le système chauffant par effet Joule et donc le circuit électrique. La méthode n°2 (Chapitre II Partie I.2.2) de détermination de la température à partir de la mesure de la résistance du résistor a donc été testée.

Par exemple, expérimentalement lors d'un essai réalisé avec une montée par palier en intensité de 30 A à 65 A puis un palier final à 65 A pendant 6 min dans le TEOS, la température lue par le pyromètre décroit rapidement pendant le palier. L'opacification du milieu empêche la lecture pyrométrique après seulement 6 min d'essai Figure III. 13.

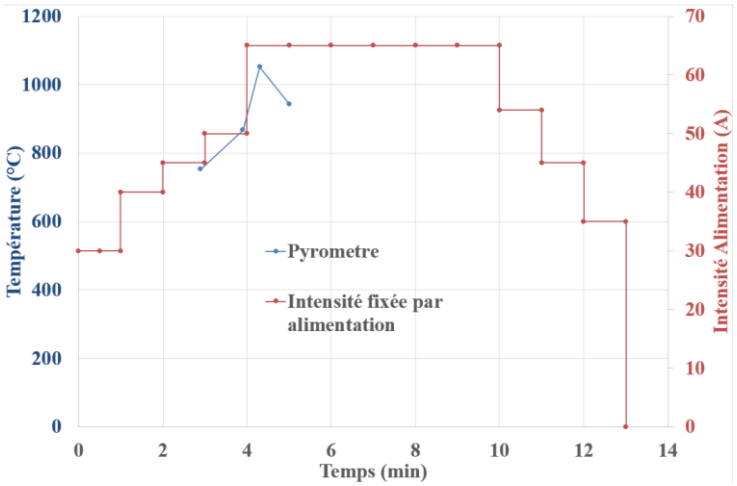


Figure III. 13 : Evolution de la température (°C) lue par le pyromètre au cours du temps (min) et intensité fixée (A) lors de l'essai

En revanche, lors de ce même essai, la valeur calculée de résistance du résistor durant le palier en intensité est constante Figure III. 14. A partir du protocole proposé dans le Chapitre II et d'un point (résistance ; température), il est possible de tracer la courbe d'étalonnage du résistor considéré Figure

III. 14. A partir de cette courbe et de la valeur de la résistance pendant le palier, la température déterminée pour le palier en intensité est de l'ordre de 1050°C ± 20.

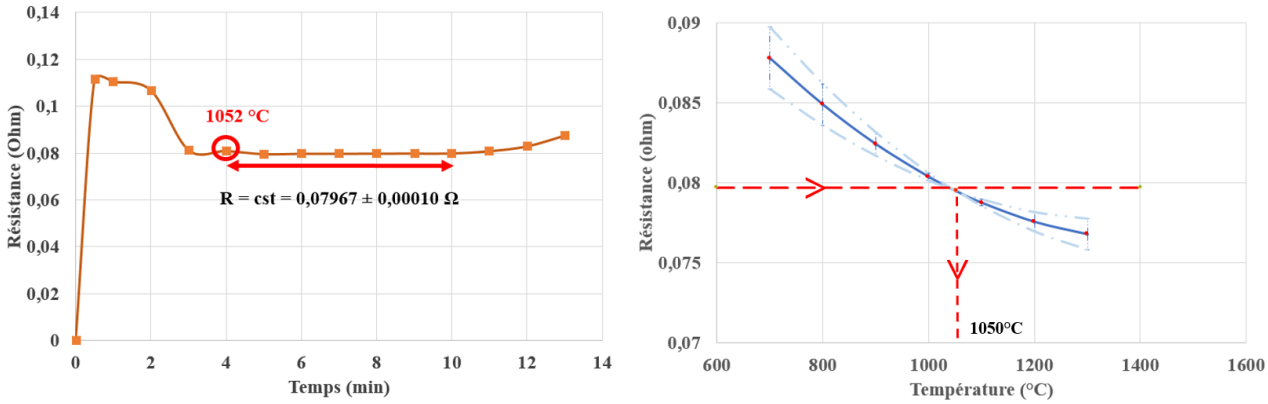


Figure III. 14 : Evolution de la résistance du résistor (ohm) au cours de l'essai et courbe d'étalonnage

Ce protocole a donc permis d'avoir une estimation de la température du résistor pendant le palier et de suivre son évolution au cours du temps malgré l'arrêt de lecture du pyromètre. Des exemples supplémentaires de détermination de température par cette méthode sont présentés en Annexe 2. Les résultats obtenus sont fiables et reproductibles d'un essai à l'autre. L'élaboration de revêtements à partir du TEOS dans la partie suivante permettra d'illustrer ces observations.

Ces essais préliminaires ont permis de définir un protocole adapté à l'élaboration de composites oxyde/oxyde par caléfaction. Ce sont des préformes oxydes tubulaires qui ont été choisies. Ces préformes permettent une bonne reproductibilité des essais.

Pour les suivis thermiques, l'utilisation de thermocouples à l'intérieur du résistor et en contact du résistor ne permet pas d'obtenir les températures réelles de l'essai. Pour le suivi thermique par pyrométrie, des conditions expérimentales caractéristiques à l'élaboration de matrice oxyde sont à prendre en compte. Le dépôt d'une couche oxyde change l'émissivité de la zone visée par pyrométrie. De plus, la température lue n'est donc plus la température du résistor mais la température en surface de l'oxyde. D'autre part, les précurseurs oxydes utilisés en voie sol-gel deviennent opaques à haute température. Ce phénomène empêche la lecture de température par pyrométrie. La méthode n°2 de détermination de la température est donc la plus adaptée lors de l'élaboration d'oxydes comparée à la méthode n°1. La température est évaluée grâce à la valeur de la résistance du résistor. Cette technique s'affranchit des autres conditions expérimentales et permet une mesure directe au niveau du résistor. Le tracé de la courbe d'étalonnage permet d'avoir directement accès à la température du résistor. Une troisième méthode de mesure de température à partir de la puissance fournie par le générateur a été envisagée dans ce travail. Elle n'est pas discutée ici mais les résultats sont en Annexe 2.

L'utilisation des préformes Nextel™312 et du protocole de détermination de la température n°2 (par calcul de la résistance) sont les conditions expérimentales utilisées dans cette partie lors de l'élaboration de revêtements et de composites oxyde/oxyde par caléfaction. Les parties suivantes présentent plus spécifiquement les résultats obtenus pour l'élaboration de revêtements et de composites à partir du TEOS par caléfaction.

I.4. Elaboration de revêtements

I.4.1. Analyses microstructurales

Dans un premier temps, l'élaboration de revêtements à partir du TEOS par caléfaction a été réalisée. Différentes microstructures sont obtenues en fonction des conditions expérimentales. Les températures ont été calculées à partir de la valeur de la résistance du résistor (méthode n°2).

Pour des températures inférieures à 1050°C, un dépôt dense est élaboré Figure III. 15. Pour des températures d'élaboration plus élevées couplées à un temps long d'élaboration (supérieur à 25 min), deux autres couches viennent revêtir ce dépôt Figure III. 16. Ces couches 2 et 3 sont hétérogènes, fissurées et poreuses. La couche 3 est blanche et vient revêtir l'ensemble de l'échantillon. Au vu de leur structure, les couches 2 et 3 sont certainement issues de nucléation homogène. Elles ne sont pas souhaitées pour l'élaboration d'un dépôt dense et uniforme.

La Figure III. 17 dresse le bilan de l'ensemble des structures obtenues en fonction de l'intensité fixée pour 25 min d'essai ainsi que des températures déterminées par la méthode n°2. Pour une intensité fixée, la température déterminée par la méthode n°2 est reproductible d'un essai à un autre. Dans certains cas, à très haute température et des temps longs, du carbone libre est présent dans le système de multicouches (partie blanche par MO) et la couche 1 est poreuse et est désolidarisée du résistor.

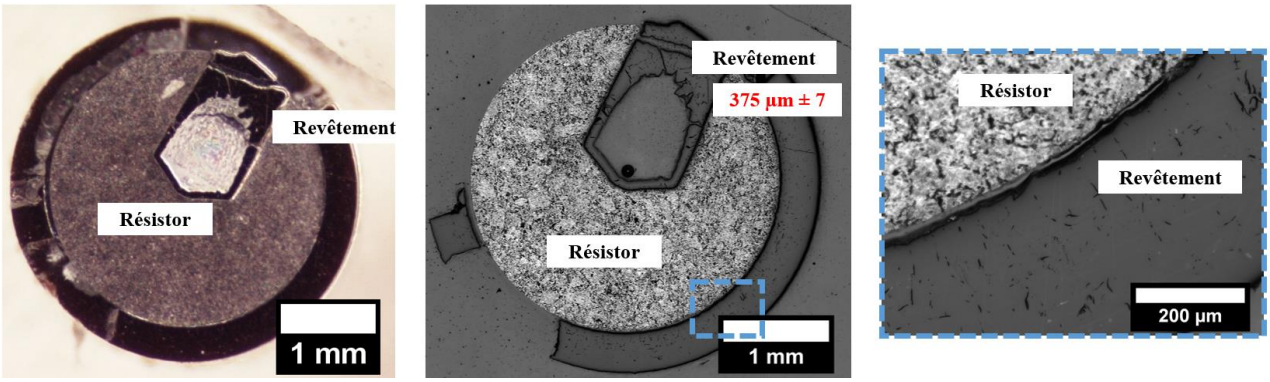


Figure III. 15 : Revêtement élaboré à 60 A (975°C ± 25) pendant 25 min à partir du TEOS

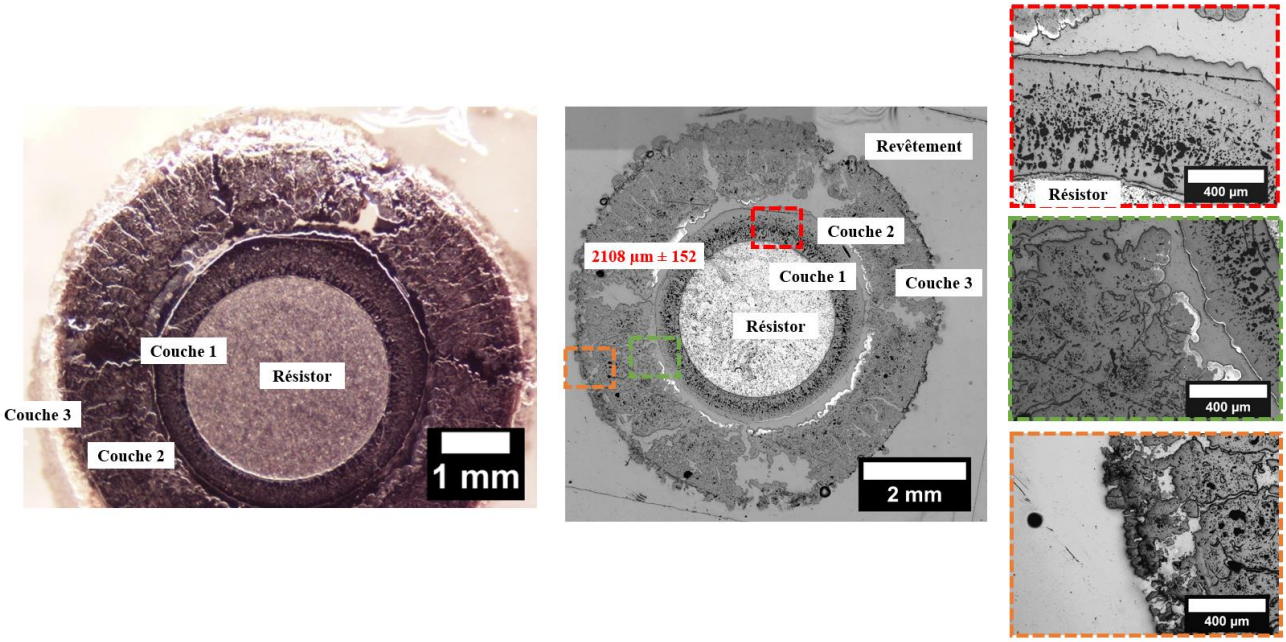


Figure III. 16 : Revêtement élaboré à 65 A (1075°C ± 25) pendant 25 min à partir du TEOS

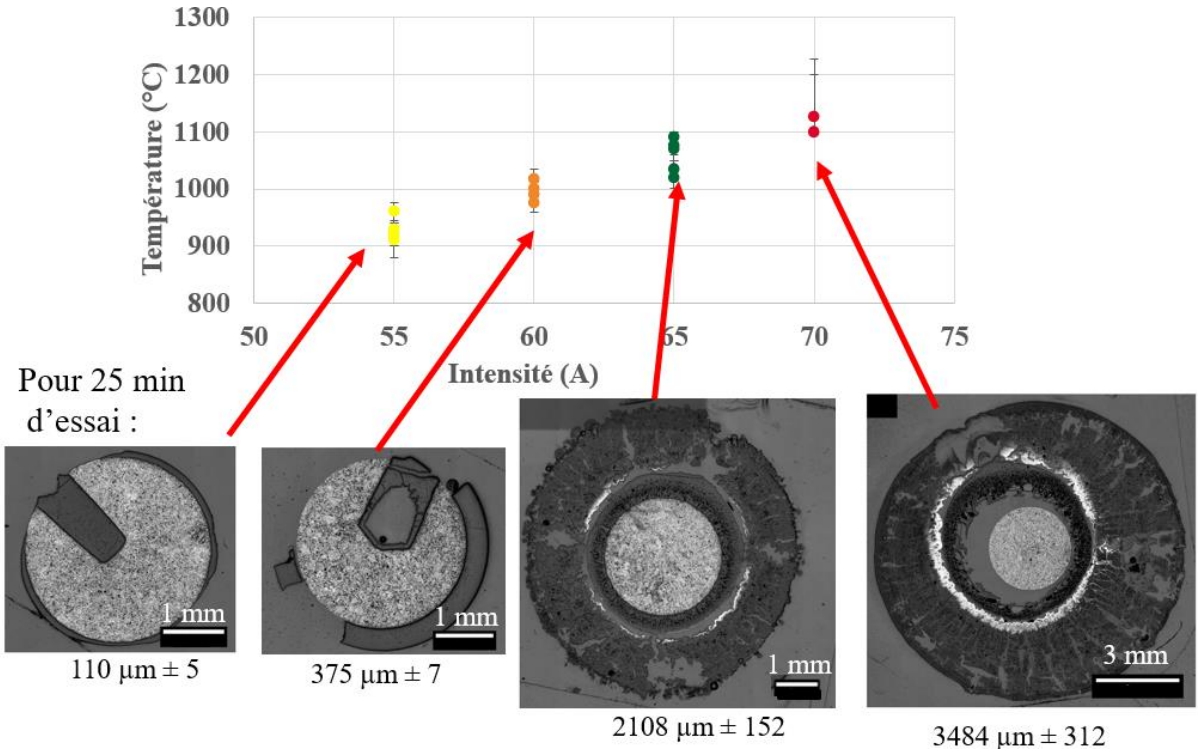


Figure III. 17 : Bilan des structures des dépôts obtenus pour 25 min d'essai et des températures déterminées (méthode n°2) pour une intensité fixée (A)

Afin de caractériser au mieux les échantillons élaborés, les analyses se sont focalisées sur le système de trois couches. La couche 1 correspond aux dépôts obtenus pour les températures basses d'élaboration. Les résultats obtenus dans cette partie seront généralisés à l'ensemble des dépôts élaborés à partir du TEOS. Des essais « hautes températures » ont été réalisés (70 A pendant 15 min puis 66 A pendant 25 min). Les échantillons obtenus sont bien composés de trois couches distinctes Figure III. 18.

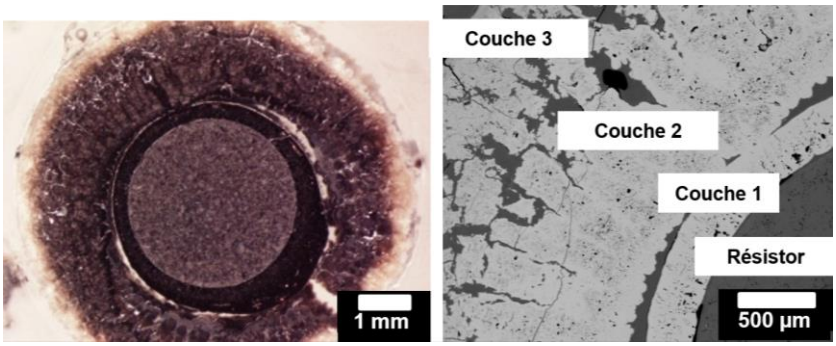


Figure III. 18 : Observations à la loupe binoculaire et au MEB d'un échantillon « hautes températures »

Plusieurs caractérisations ont été réalisées sur les différentes couches de cette échantillon. L'objectif est de quantifier les espèces et de caractériser les liaisons présentes dans chaque couche afin de les différencier. Le Tableau III. 3 récapitule l'ensemble des résultats pour chaque couche et pour les différentes techniques de caractérisation utilisées. Les spectres FTIR et les analyses RMN sont en Annexe 3.

Les résultats des caractérisations quantitatives et semi-quantitatives Tableau III. 3 témoignent de la présence majoritaire des éléments Si et O dans les trois couches. Un pourcentage résiduel de carbone est détecté dans les trois cas. La couche 3 est plus hétérogène chimiquement que les autres couches et possède un pourcentage de carbone un peu plus élevé, de l'ordre de 9%at.

A partir de la quantification des éléments présents par microsonde de Castaing, il est possible de déterminer le pourcentage théorique de carbone libre présent dans les couches. En effet, d'après les travaux réalisés par G.Puyoo [259], il est possible de déterminer ce pourcentage dans les matériaux Si-O-C à partir des hypothèses suivantes et en appliquant l'équation 10 :

- Seules les liaisons Si-C et Si-O existent dans ces systèmes, puisque la liaison C-O, instable, est exclue
- Le silicium se trouve dans un environnement tétraédrique SiC_xO_{4-x} (avec $0<x<4$) et l'oxygène à une coordinence égale à 2
- La phase C_{libre}, n'est pas chimiquement liée à la phase $SiC_xO_{2(1-x)}$

$$\%atC_{libre} = \%atC_{total} - \%atSi + \frac{\%atO}{2} \qquad \textit{(Equation 10)}$$

Dans la première couche, le pourcentage d'oxygène détecté est important Tableau III. 3. L'application de l'équation 10 n'est pas possible. Il est probable que la contamination en surface de l'échantillon influe sur la valeur mesurée. A la vue de la valeur mesurée, tout l'oxygène est certainement lié au silicium et 100% du carbone est sous forme libre. Pour les couches 2 et 3, le pourcentage de carbone libre équivaut respectivement à 4%at et 5%at.

Afin de vérifier la structure chimique de ces différentes couches, des analyses FTIR, XPS, RMN et par spectroscopie Raman ont été réalisées. Les analyses RMN et FTIR confirment la présence d'un

réseau SiO_4 caractéristique de la silice. La présence de liaisons -OH et $-CH_3$ est détectée par FTIR et RMN dans les couches 2 et 3. Le carbone libre est détecté seulement dans la couche 1 par des analyses par spectroscopie Raman. La fluorescence des couches ne permet pas de caractériser plus spécifiquement l'ensemble de l'échantillon par spectroscopie Raman. Des analyses XPS réalisées sur une coupe de l'échantillon valident la présence de Si, O et C Figure III. 19. Néanmoins, la contamination de surface couplée à une technique d'analyse semi-quantitative ne permettent pas d'avoir une quantification précise par cette technique dans ces conditions. L'analyse des pics en énergie obtenus par XPS pour les éléments Si, O et C n'est pas non plus concluante. En effet, la taille du spot (150 µm) et la contamination de surface induisent des erreurs d'analyse. De plus, la propriété d'isolant électrique ne permet pas une bonne évacuation des charges lors de cette analyse dans ce système. Les pics obtenus ne sont pas déconvoluables. Néanmoins, les pics centrés en 104 eV pour Si_{2p} sont caractéristiques d'un système majoritairement composé d'un réseau SiO_4 dans les trois couches Figure III. 19 [144].

Tableau III. 3 : Bilan des résultats obtenus pour différentes techniques de caractérisation pour les trois couches élaborées par caléfaction à partir du TEOS [135], [260]–[262]

		Couche 1 « proche du résistor »	**Couche 2 « milieu »**	**Couche 3 « externe »**
Epaisseur		415 µm ± 98	1308 µm ± 130	314 µm ± 43
DRX		Amorphe	Amorphe	Amorphe
MEB EDS	**Coupe polie**	4%atC ± 1 ; 33%atSi ± 1 63%atO ± 1	4%atC ± 1 ; 33%atSi ± 1 63%atO ± 1	9%atC ± 6 ; 31%atSi ± 2 61%atO ± 4
	Poudre	4%atC ± 1 ; 33%atSi ± 1 63%atO ± 1	4%atC ± 1 ; 34%atSi ± 1 63%atO ± 2	8%atC ± 4 ; 32%atSi ± 4 60%atO ± 5
Microsonde de Castaing		2,1%atC ± 0,2 ; 31,8%atSi ± 1,9 65,9%atO ± 0,8	3,1%atC ± 1,5 ; 34,1%atSi ± 1,8 62,8%atO ± 1,8	6,3%atC ± 4,5 ; 32,1%atSi ± 1,8 61,6%atO ± 2,8
Raman		Fluorescence Pics bandes D (1340 cm^{-1}) et G (1610 cm^{-1}) du carbone	Fluorescence	Fluorescence
FTIR		Pic à 800 cm^{-1} Pic à 1096 cm^{-1} avec épaulement à 1200 cm^{-1} : Elongations symétrique et asymétrique de la liaison Si-O (silice)	Pic à 800 cm^{-1} Pic à 1090 cm^{-1} avec épaulement à 1200 cm^{-1} : Élongations symétrique et asymétrique de la liaison Si-O (silice) Bosse de faible intensité à 3330 cm^{-1} : -OH ; Si-OH	Pic à 800 cm^{-1} Pic à 1073 cm^{-1} avec épaulement à 1200 cm^{-1}: Élongations symétrique et asymétrique de la liaison Si-O (silice) Pic à 957 cm^{-1} : Défauts Si-O (silice) Bosse à 3330 cm^{-1} : -OH ; Si-OH
XPS		Quantités de Si, O et C constantes Présence résiduelle de carbone confirmée : 3%atC ± 5 Pic Si_{2p} centré en 104 eV (silice)	Quantités de Si, O et C variables Pic Si_{2p} centré en 104 eV (silice)	Quantités de Si, O et C variables Pic Si_{2p} centré en 103,5 eV (silice)
RMN ^{29}Si		Pic centré en -114,4 ppm : SiO_4	Pic centré en -114,7 ppm avec épaulement à -110ppm : SiO_4 et $(SiO)_3$-$Si(OH)_x(OEt)_{1-x}$	Pics centrés en -113,9 ppm ; -106,5 ppm et -96,9 ppm : SiO_4 et $(SiO)_3$-$Si(OH)_x(OEt)_{1-x}$

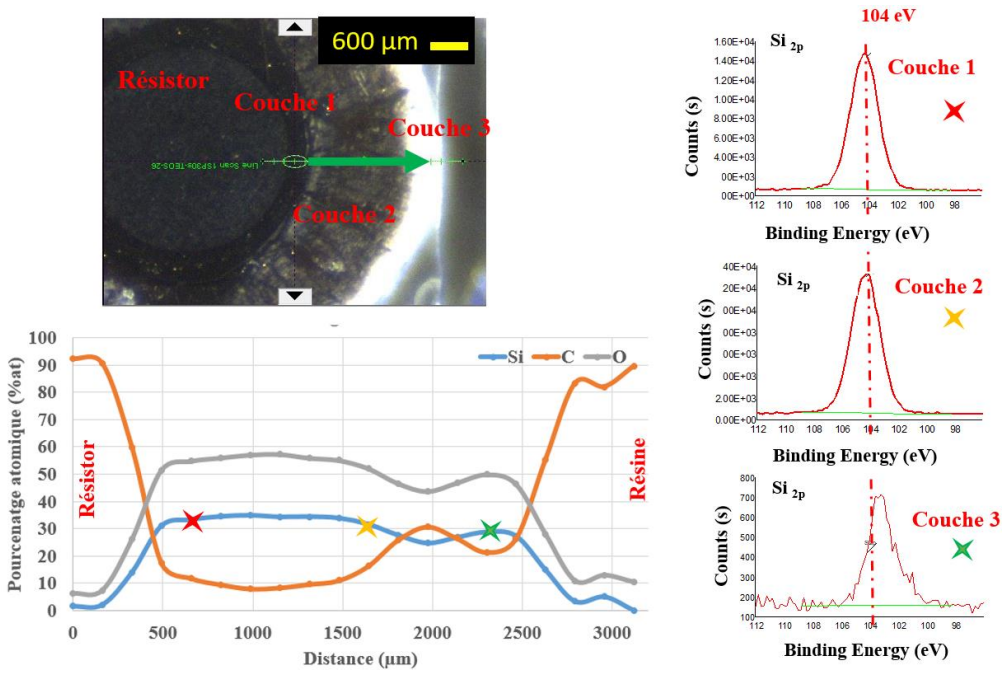


Figure III. 19 : Analyses semi-quantitatives des éléments Si,O et C par XPS dans les trois couches élaborées à partir du TEOS

La présence de carbone détectée par ces analyses quantitatives et semi-quantitatives est à la limite de détection des capteurs. Afin de vérifier que ce faible pourcentage n'est pas lié à de la contamination de surface, une analyse complémentaire a été réalisée par XPS. Dans ce cas, l'analyse n'a pas été réalisée en surface de l'échantillon mais ce sont plusieurs décapages successifs sur une zone de 30 µm qui ont permis une analyse dans la profondeur (0,3 nm/s). La contamination de surface liée à des polluants ou à la métallisation n'est donc plus prise en compte. Les résultats obtenus pour la couche 1 valide bien la présence de carbone à la limite de détection de l'appareil et des pourcentages atomiques en Si, O et C constants dans cette couche Figure III. 20. La structure hétérogène des couches 2 et 3 ainsi que la taille importante du spot XPS (30 µm) n'ont pas permis de réaliser le même type de caractérisation sur ces deux couches.

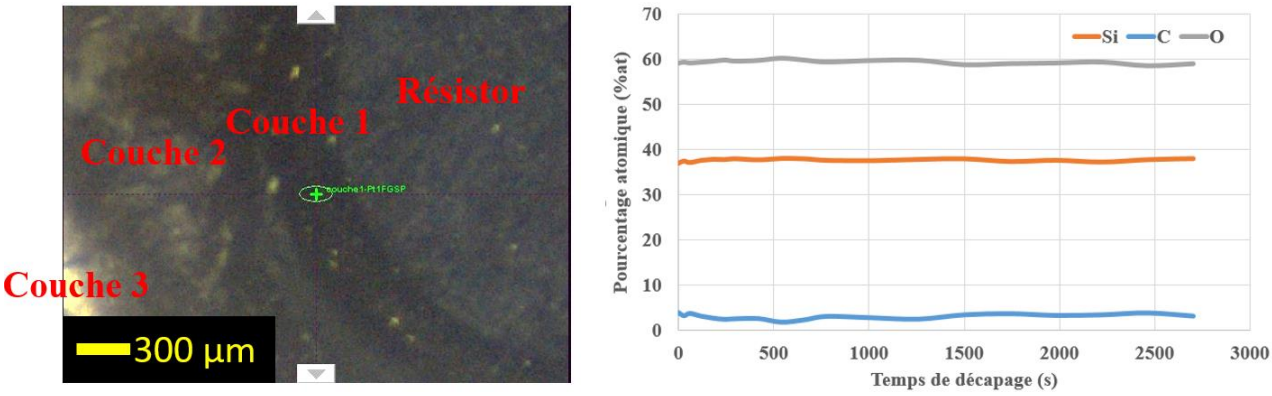


Figure III. 20 : Analyses semi-quantitatives des éléments Si, O et C par XPS dans la couche 1 (décapage en profondeur 0,3 nm/s)

Ces différentes caractérisations témoignent de la présence de Si, O et C dans les trois couches. La couche 1 est homogène chimiquement et dense. Elle est composée d'un réseau de silice amorphe et d'un pourcentage résiduel de carbone. Cette couche correspond aux revêtements obtenus à plus basse température. Les couches 2 et 3 sont hétérogènes chimiquement et structuralement. Elles sont poreuses, composées de silice amorphe, d'impuretés du type -OH et -CH_3 et d'un pourcentage résiduel de carbone plus important que dans la couche 1. Ces impuretés sont certainement issues du TEOS et des espèces secondaires liées à sa décomposition dans le réacteur. A partir de leur structure et de leur composition, ces couches peuvent être issues de nucléation homogène en phase gazeuse. La porosité importante rend ces couches plus difficiles à caractériser que la couche 1.

Le pourcentage résiduel de carbone détecté dans les couches n'a pu être convenablement étudié. Même si l'analyse par spectroscopie Raman valide la présence de carbone libre dans la couche 1 et la RMN l'absence de groupement Si-O-C, le pourcentage faible de carbone détecté ne permet pas la caractérisation précise du système. Il semblerait néanmoins que la couche 1 soit composée majoritairement de silice amorphe et de nanodomaines de carbone libre.

I.4.2. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction chimique

A partir des résultats obtenus, la détermination de l'énergie d'activation de la réaction considérée à partir du TEOS par caléfaction a été réalisée. Dans le cas de ces travaux et pour comparer aux données de la littérature, seuls les dépôts constitués d'une seule couche (couche 1) sont pris en compte pour les cinétiques. Les couches issues de nucléation homogène ne sont pas considérées.

Plusieurs paliers en intensité ont été réalisés. Les températures ont été déterminées pour chaque essai par la mesure de la résistance du resistor (méthode n°2). Les revêtements obtenus pour les différentes conditions expérimentales sont regroupés Figure III. 21. Des dépôts homogènes sont obtenus tels que le revêtement élaboré à 60 A 25 min Figure III. 15. Dans certains cas, des fissures sont visibles, issues des contraintes dans les matériaux lors de la descente en température pendant les essais.

Les vitesses de dépôt en fonction de la température sont représentées pour l'ensemble des échantillons réalisés pour ces conditions expérimentales Figure III. 22. Les vitesses sont élevées, de l'ordre de plusieurs microns par minute. Les cinétiques obtenues semblent suivre une loi d'Arrhénius Figure III. 23.

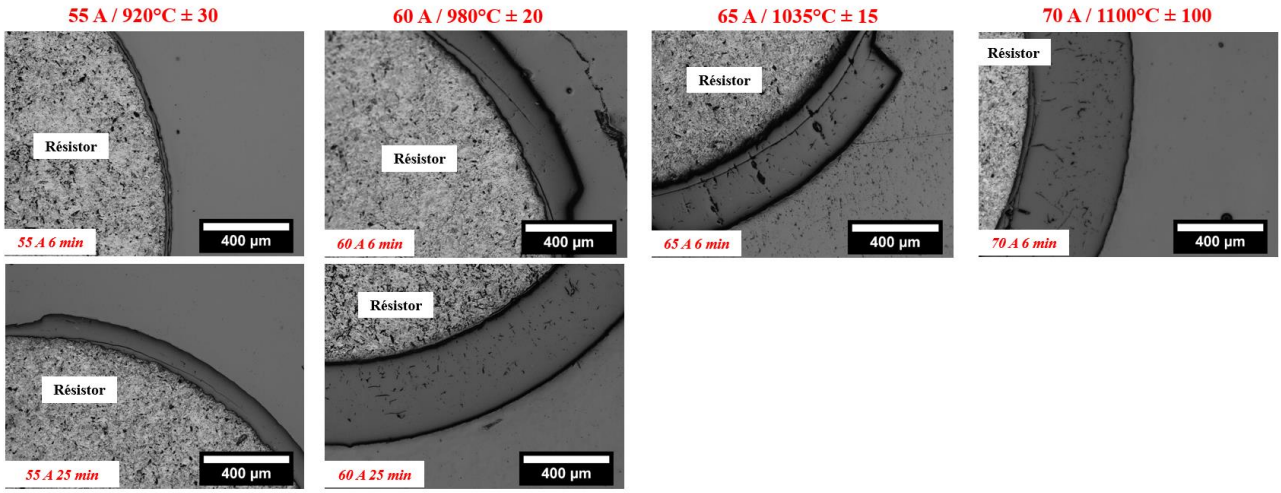


Figure III. 21 : Observations MO pour les revêtements élaborés à partir du TEOS à : 55 A (920°C ± 30), 60 A (980°C ± 20), 65 A (1035°C ± 15) et 70 A (1100°C ± 100) à divers temps

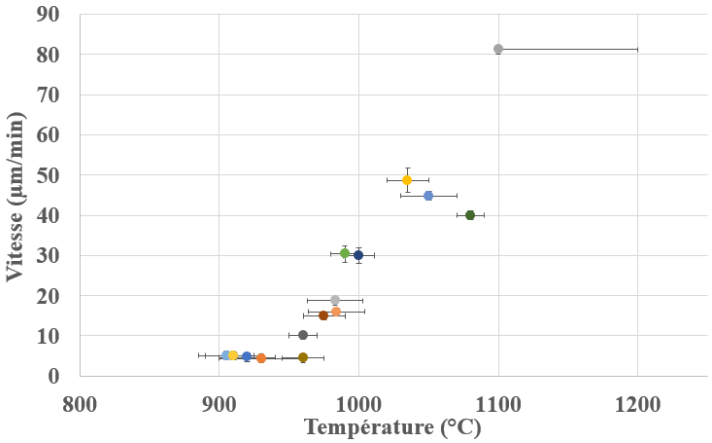


Figure III. 22 : Vitesse de dépôt (µm)/min) en fonction de la température (°C) déterminée par la méthode n°2

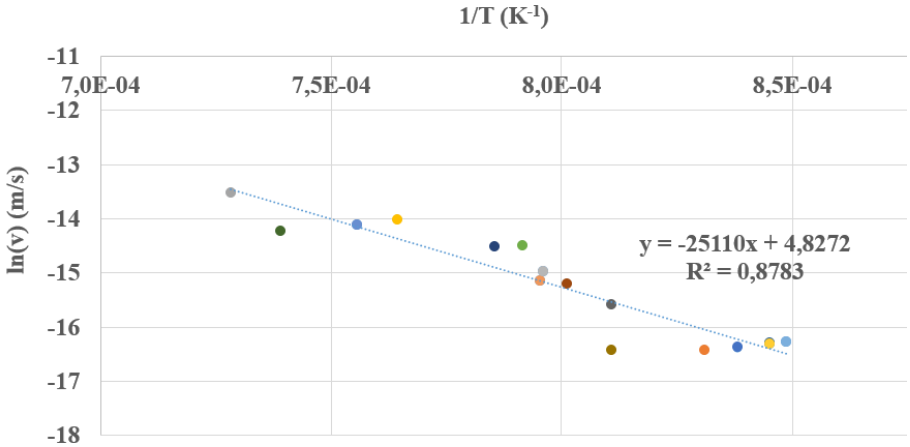


Figure III. 23 : Tracé de la loi d'Arrhénius obtenue à partir des dépôts élaborés à partir du TEOS

A partir de cette courbe et de la loi d'Arrhénius (Equation 11), il est possible de déterminer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction considérée. L'énergie calculée est de l'ordre de **209 kJ/mol ± 20**. Ces premiers essais donnent un ordre de grandeur de l'énergie d'activation.

$$\ln(v) = \ln(A) - \frac{E_a}{R.T} \qquad \textit{(Équation 11)}$$

Avec v vitesse de dépôt (m/s) ; A facteur pré-exponentiel (s^{-1}) ; E_a énergie d'activation (J/mol) ; R constante des gaz parfait ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) ; T température (K)

L'énergie d'activation déterminée dans ce travail pour l'élaboration d'un revêtement est du même ordre de grandeur que celles déterminées dans la littérature pour l'élaboration de silice par CVD à partir du TEOS [82]. Les valeurs de la littérature se situent aux alentours de 190 kJ/mol pour une gamme de températures considérée de 600°C à 800°C à pression atmosphérique [82], [263]. Selon les conditions expérimentales telles que l'ajout d'oxydant et la pression utilisée, cette valeur varie entre 200 kJ/mol et 180 kJ/mol. **Ce point permet de confirmer que la caléfaction peut être considérée comme un dépôt en voie gazeuse même si le précurseur est liquide.**

I.4.3. Traitements thermiques

I.4.3.a) Poudres

Afin de compléter les analyses microstructurales et chimiques réalisées sur les revêtements, des traitements thermiques ont été réalisés sur les couches élaborées. L'objectif est d'étudier la stabilité thermique du système, l'évolution de la composition chimique des couches sous différents environnements et plus particulièrement la présence de carbone par l'intermédiaire de réactions d'oxydation et de carboréduction. Des traitements thermiques ont été réalisés sous air et sous argon à 900°C (oxydation) et à 1300°C (carboréduction). Les revêtements constituants les couches 1 et 3 ont été broyés séparément afin de caractériser des poudres. La couche 2 n'a pas été caractérisée car il est difficile de l'obtenir séparément des deux autres couches. Par la suite, la poudre correspondant au broyage de la couche 1 est nommée « N_{ini} » et celle de la couche 3 « B_{ini} ». La Figure III. 24 présente l'ensemble des traitements thermiques réalisés sur chaque poudre ainsi que la référence de l'échantillon associé. Des analyses DRX et FTIR ont été réalisées sur les différentes poudres à chaque étape du protocole.

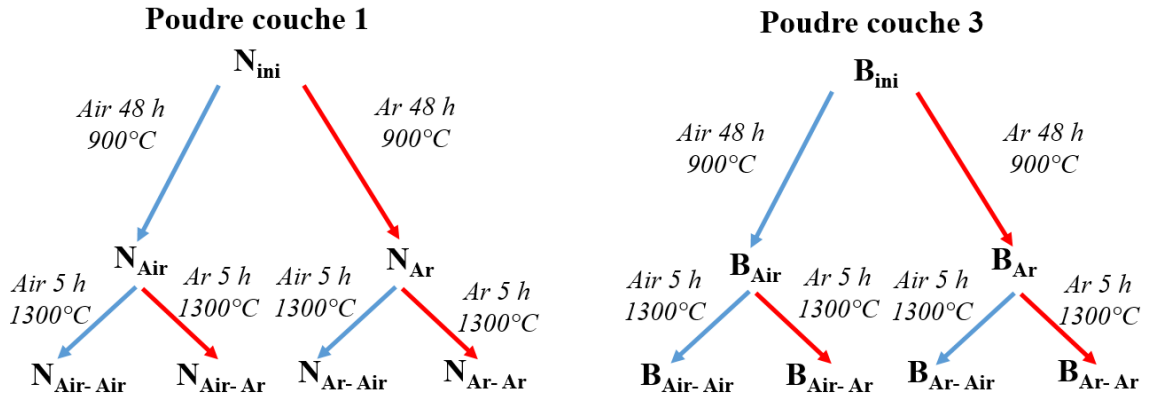


Figure III. 24 : Traitements thermiques réalisés sur les poudres issues d'un système de multicouche élaboré par caléfaction (poudre « N_{ini} » et poudre « B_{ini} »)

Le Tableau III. 4 regroupe plusieurs observations réalisées après chaque traitement thermique : la perte de masse (%m), les résultats des analyses DRX et des analyses FTIR.

Tableau III. 4 : Bilan des résultats obtenus après les traitements thermiques pour les deux poudres

Référence poudre couche 1	Perte de masse en %mas	DRX	FTIR	Référence poudre couche 3	Perte de masse en %mas	DRX	FTIR
$N_{ini} \rightarrow N_{Air}$	7%	Amorphe	1103 cm^{-1} 798 cm^{-1}	$B_{ini} \rightarrow B_{Air}$	20%	Amorphe	1103 cm^{-1} 798 cm^{-1}
$N_{ini} \rightarrow N_{Ar}$	1%	Amorphe	1102 cm^{-1} 801 cm^{-1}	$B_{ini} \rightarrow B_{Ar}$	25%	Amorphe	1102 cm^{-1} 802 cm^{-1}
$N_{Air} \rightarrow N_{Air\text{-}Air}$	1%	Cristobalite	1196 cm^{-1} 1090 cm^{-1} 793 cm^{-1} 620 cm^{-1}	$B_{Air} \rightarrow B_{Air\text{-}Air}$	1%	Cristobalite	1196 cm^{-1} 1090 cm^{-1} 793 cm^{-1} 620 cm^{-1}
$N_{Air} \rightarrow N_{Air\text{-}Ar}$	1%	Amorphe + Cristobalite	1196 cm^{-1} 1092 cm^{-1} 793 cm^{-1} 620 cm^{-1}	$B_{Air} \rightarrow B_{Air\text{-}Ar}$	1%	Amorphe + Cristobalite	1196 cm^{-1} 1095 cm^{-1} 793 cm^{-1} 620 cm^{-1}
$N_{Ar} \rightarrow N_{Ar\text{-}Air}$	2%	Cristobalite	1196 cm^{-1} 1093 cm^{-1} 793 cm^{-1} 622 cm^{-1}	$B_{Ar} \rightarrow B_{Ar\text{-}Air}$	4%	Cristobalite	1196 cm^{-1} 1090 cm^{-1} 792 cm^{-1} 620 cm^{-1}
$N_{Ar} \rightarrow N_{Ar\text{-}Ar}$	2%	Amorphe + Cristobalite	1194 cm^{-1} 1093 cm^{-1} 793 cm^{-1} 620 cm^{-1}	$B_{Ar} \rightarrow B_{Ar\text{-}Ar}$	2%	Amorphe + Cristobalite	1194 cm^{-1} 1093 cm^{-1} 793 cm^{-1} 620 cm^{-1}

A partir des résultats du Tableau III. 4, plusieurs observations peuvent être réalisées. Dans un premier temps, les pertes de masse les plus importantes sont lors des premiers traitements thermiques. Une perte de l'ordre de 20%mas est détectée pour la poudre B_{ini} après 900°C 48h sous air ou après 900°C 48h sous argon. Ces pertes de masse sont certainement liées au départ des espèces -OH et -CH_3. L'oxydation du carbone est aussi une possibilité, surtout pour le traitement sous air à 900°C de la poudre de N_{ini}. Pour les autres traitements thermiques, les pertes de masse sont négligeables et de ce fait ne peuvent être interprétées.

Dans un second temps, concernant l'évolution chimique et structurale des poudres après traitements thermiques, les résultats DRX et FTIR se complètent. Après les différents traitements thermiques à 900°C, les poudres restent amorphes et les pics FTIR sont caractéristiques d'un réseau de silice amorphe. Après les traitements thermiques à 1300°C, la cristobalite est détectée par les analyses DRX et par la présence des pics à 620 cm^{-1} et à 1196 cm^{-1} caractéristiques de cette phase par FTIR. Aucun traitement thermique n'a donné lieu à la formation de SiC comme il est possible d'observer généralement lors d'un traitement thermique réalisé sur les matériaux Si-O-C aux environs de 1300°C dans la littérature [262], [264]–[266].

Même après des traitements thermiques à 1300°C, les poudres restent hétérogènes. La présence de phases cristallisées et amorphes est détectée même si les traitements thermiques sous air tendent à cristalliser l'ensemble du système. La présence de dédoublement de bandes en FTIR Figure III. 25 et en DXR Figure III. 26 témoigne d'hétérogénéités chimiques et structurales dans le système.

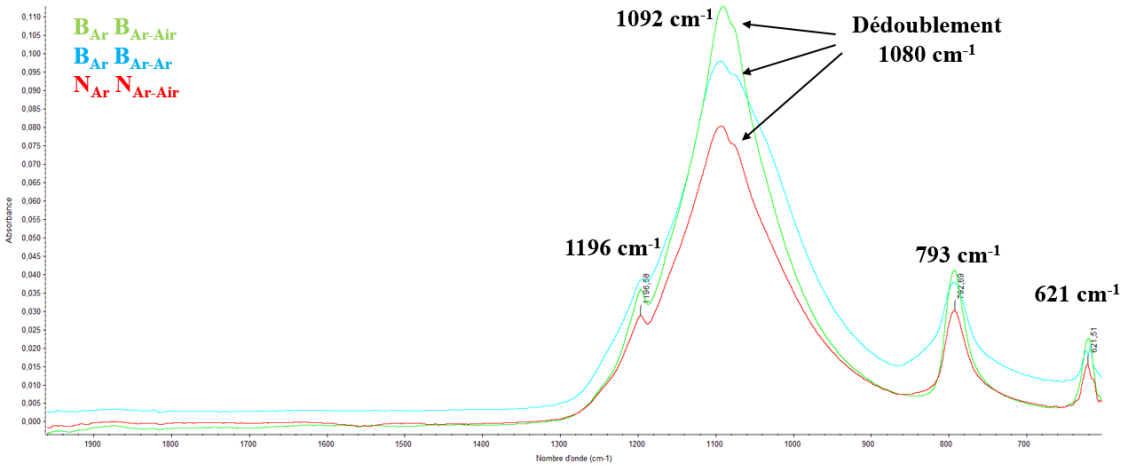


Figure III. 25 : Spectres FTIR des poudres B_{Ar} $B_{Ar\text{-}Air}$; B_{Ar} $B_{Ar\text{-}Ar}$ et N_{Ar} $N_{Ar\text{-}Air}$

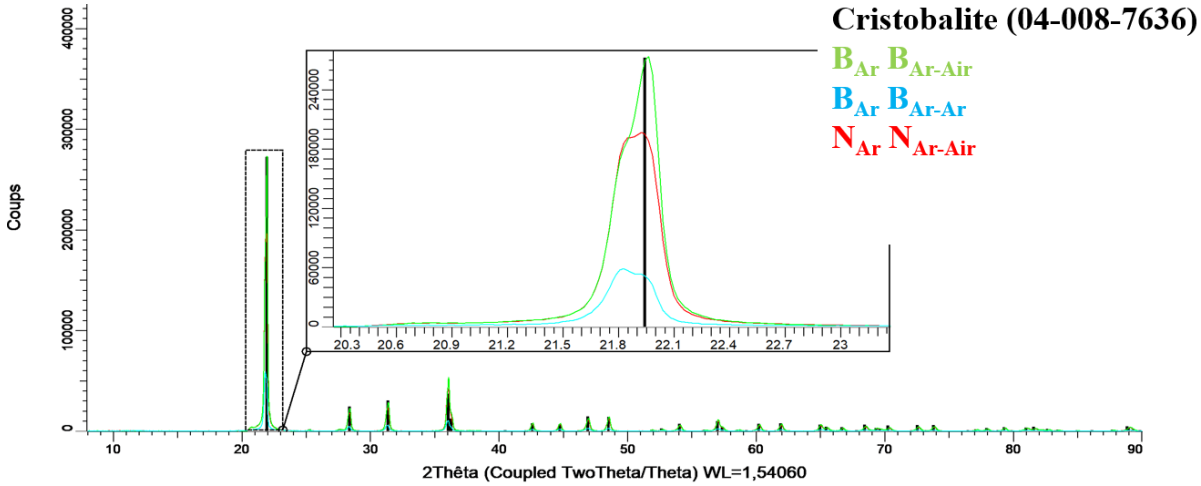


Figure III. 26 : Diffractogrammes des poudres B_{Ar} $B_{Ar\text{-}Air}$; B_{Ar} $B_{Ar\text{-}Ar}$ et N_{Ar} $N_{Ar\text{-}Air}$

I.4.3.b) Massif

Des traitements thermiques complémentaires sous air et sous argon pour un palier final en température de 1450°C pendant 5h accentuent ces hétérogénéités structurales Figure III. 27 et Figure III. 28. Dans ce cas, les traitements thermiques ont été réalisés sur un système de multicouches massif : couche 1, couche 2 et couche 3. Après traitement thermique, les revêtements obtenus sont très poreux et les différentes couches ne sont plus discernables. Des analyses EDS témoignent de la composition chimique identique des revêtements après traitement thermique sous air ou sous argon : 4%atC ± 1 ; 62%atO ± 1 et 34%atSi ± 1 et 4%atC ± 1 ; 63%atO ± 1 et 33%atSi ± 1 respectivement pour le traitement sous air et le traitement sous argon. Dans les deux cas, de la cristobalite est détectée par FTIR et par analyses DRX. Cependant, pour les deux traitements thermiques, des zones riches en carbone sont toujours détectées. Pour le revêtement qui a subi un traitement thermique sous air, des zones visibles en noire Figure III. 27 contiennent du carbone libre d'après des analyses par spectroscopie Raman. D'après ces mêmes analyses, le reste de l'échantillon n'est composé que de cristobalite. Pour le revêtement qui a subi un traitement thermique sous argon, des multicouches riches en carbone sont détectées par cartographie EDS Figure III. 28.

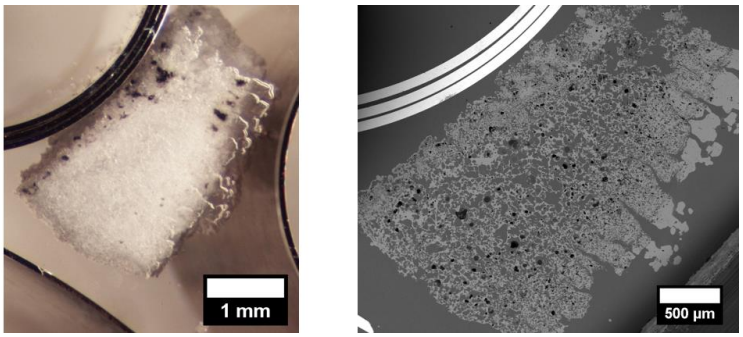


Figure III. 27 : Observations à la loupe binoculaire et au MEB d'un échantillon Air-Air (1450°C 5h)

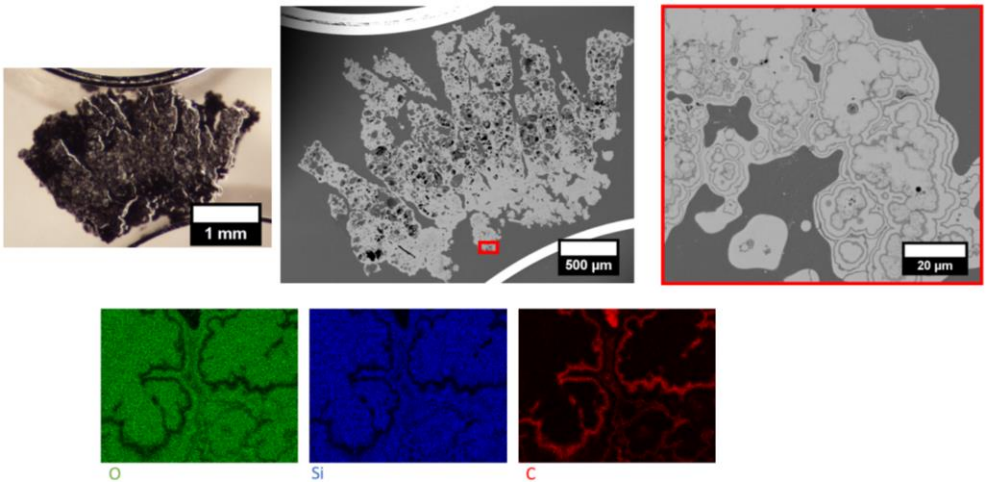


Figure III. 28 : Observations à la loupe binoculaire, au MEB et cartographies EDS d'un échantillon Ar-Ar (1450°C 5h)

Les traitements thermiques réalisés sur les revêtements confirment les résultats observés précédemment sur les poudres. Les couches élaborées sont composées essentiellement de silice et d'un pourcentage résiduel de carbone. Ce carbone même après des traitements thermiques sous air à 1450°C ne s'oxyde pas complétement et a tendance à s'agréger sous argon. Les revêtements obtenus sont poreux à cause de l'oxydation du carbone et à des réactions de carboréduction qui relarguent sous forme gazeuse SiO et CO à haute température.

Le procédé de caléfaction a donc permis à partir du TEOS d'élaborer un revêtement homogène composé de silice amorphe. La cinétique de dépôt est importante, plusieurs microns par minute et l'énergie d'activation est de l'ordre de 209 kJ/mol ± 20. Néanmoins, pour tous les essais réalisés un pourcentage de carbone est présent dans cette couche. Les analyses réalisées tendent à confirmer la présence de ce carbone sous forme libre, certainement des nanodomaines difficiles à identifier spécifiquement. Ce type de structure est généralement observée dans les matériaux Si-O-C mais pour un pourcentage de carbone plus important, supérieur à 10%at. Ces matériaux, dit « Black Glass », sont composés de Si-O-C et de nanodomaines de carbone libre. Ils cristallisent sous forme de SiC à haute température [267].

Pour certaines conditions expérimentales, deux autres couches viennent s'ajouter lors du procédé de caléfaction. Ces dernières ont une composition plus hétérogène et sont poreuses et fissurées. Leur composition chimique est proche de la couche 1 mais des espèces résiduelles sont détectées. Ces espèces sont certainement issues de la décomposition du TEOS dans le réacteur. Ces deux couches au vu de leur structure et de leur composition ne sont pas souhaitées pour l'élaboration de silice par caléfaction.

Au cause du faible pourcentage de carbone, la caractérisation des revêtements élaborés à partir du TEOS par caléfaction reste compliquée. Des caractérisations plus spécifiques telles que le MET seraient nécessaires pour confirmer leur structure. En effet, les caractérisations réalisées dans cette partie ne permettent pas de valider la présence de domaines nanométriques. Néanmoins, à partir de ces résultats pour l'élaboration de revêtements, l'élaboration de composites oxyde/oxyde à partir du TEOS a été réalisée.

I.5. Elaboration de composites

I.5.1. Evolution microstructurale

Suite à l'élaboration de revêtements, la densification des préformes tissées Nextel™312 à partir du TEOS a été réalisée. Afin d'éviter la nucléation homogène et la formation d'un système de plusieurs couches, les essais de densification ont été réalisés à un ampérage inférieur à 60 A, c'est-à-dire à une température de résistor inférieure à 1000°C.

Dans un premier temps, plusieurs essais ont été réalisés pour des temps identiques d'essai : 10 min à 60 A (880°C ± 20), 10 min à 58 A (850°C ± 20) et 10 min à 55 A (790°C ± 10). Les coupes des échantillons élaborés sont présentées de la Figure III. 29 à Figure III. 31.

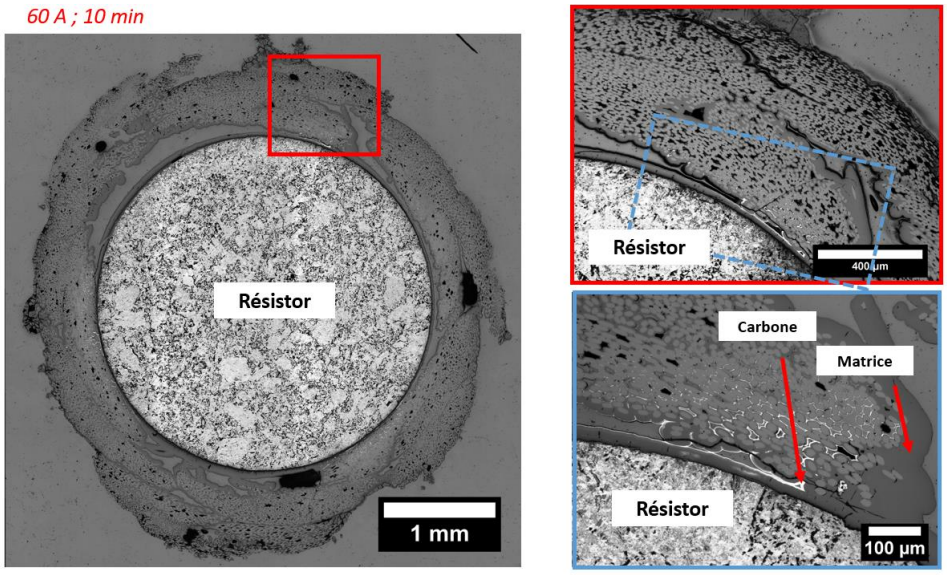


Figure III. 29 : Observations au MO d'une préforme Nextel™312 densifiée à partir du TEOS par caléfaction à 60 A (880°C ± 20) pendant 10 min

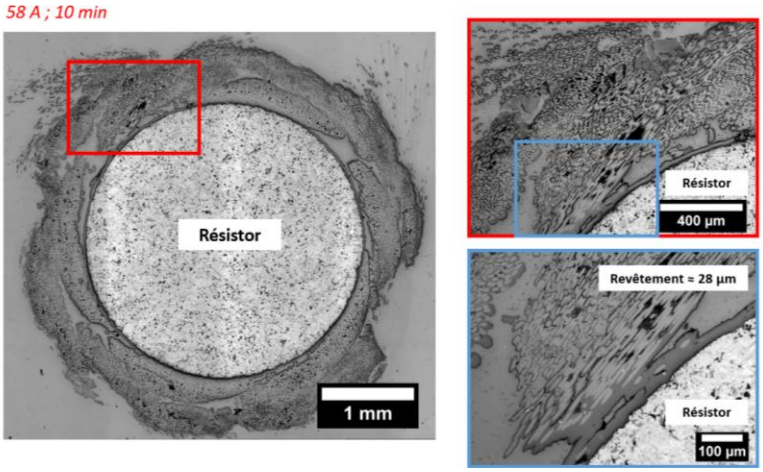


Figure III. 30 : Observations au MO d'une préforme Nextel™312 densifiée à partir du TEOS par caléfaction à 58 A (850°C ± 20) pendant 10 min

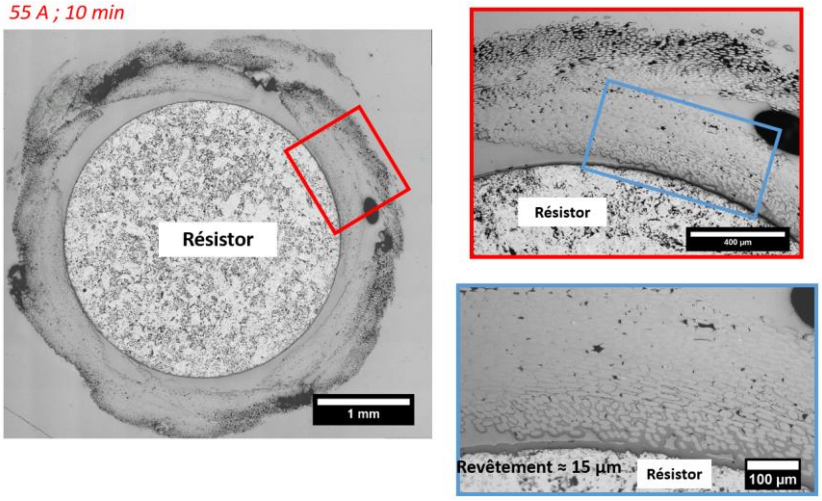


Figure III. 31 : Observations au MO d'une préforme Nextel™312 densifiée à partir du TEOS par caléfaction à 55 A (790°C ± 10) pendant 10 min

A partir de ces premiers essais de densification, plusieurs observations peuvent déjà être faites. Les observations par MO de l'échantillon élaboré à 60 A (880°C ± 20) Figure III. 29 témoignent de la densification partielle de la préforme par une matrice. Des macropores sont essentiellement présents entre les fils. D'autre part, le MO utilisé permet de détecter la présence de liserés de carbone (blanc) dans certaines zones proches du résistor en graphite comme observé Figure III. 29. Malgré une densification partielle et un temps court d'élaboration, une température de 880°C ± 20 induit la formation de carbone au sein du système. C'est certainement une température localement élevée qui favorise ce dépôt.

Pour des températures plus faibles, Figure III. 30 et Figure III. 31, aucune zone riche en carbone n'est détectée au MO. Les préformes ne sont cependant pas densifiées. Pour les deux essais, un dépôt de quelques microns est observé autour du résistor. Ces dépôts témoignent de la faisabilité d'élaborer un matériau à partir du TEOS à ces températures. En revanche pour ces essais, il est possible de penser que c'est le temps de manipulation qui n'est pas assez long pour densifier les préformes.

Afin de favoriser la densification, des essais plus longs ont donc été réalisés à 55 A (790°C ± 10) et 58 A (850°C ± 20) pendant 1h10. Les résultats obtenus Figure III. 32 et Figure III. 33 témoignent dans les deux cas de la densification des préformes par une matrice. Aucune zone riche en carbone n'est détectée pour ces deux températures au MO même pour des temps longs d'élaboration. Pour les deux échantillons, des porosités sont situées entre les fibres et entre les fils. Les zones inter-fils semblent être mieux densifiées pour l'échantillon élaboré à 58 A Figure III. 32 que pour celui élaboré à 55 A Figure III. 33. Les préformes sont densifiées même dans des zones éloignées des résistors.

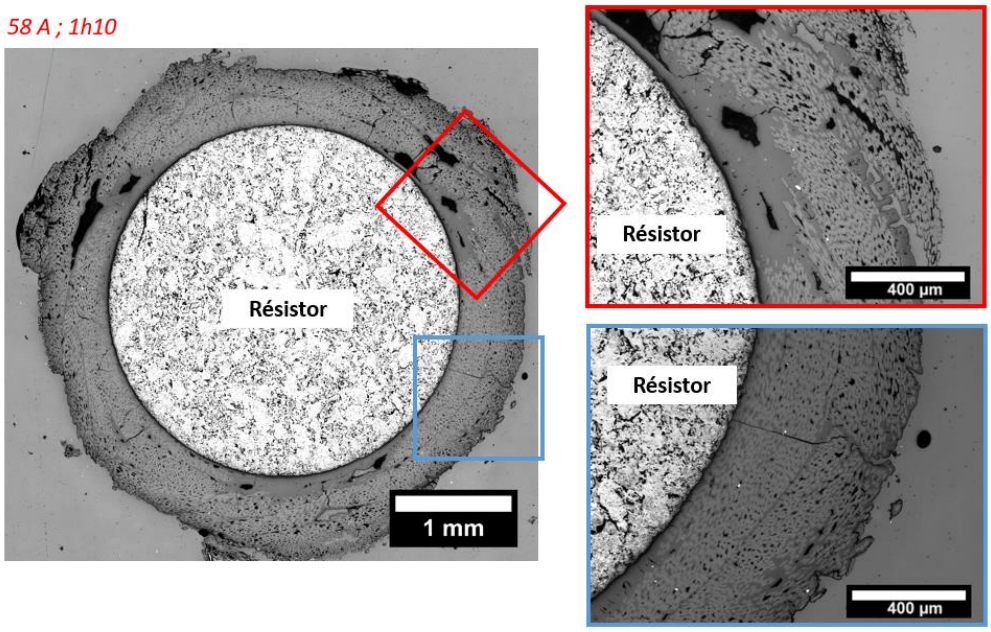


Figure III. 32 : Observations au MO d'une préforme Nextel™312 densifiée à partir du TEOS par caléfaction à 58 A (850°C ± 20) pendant 1h10

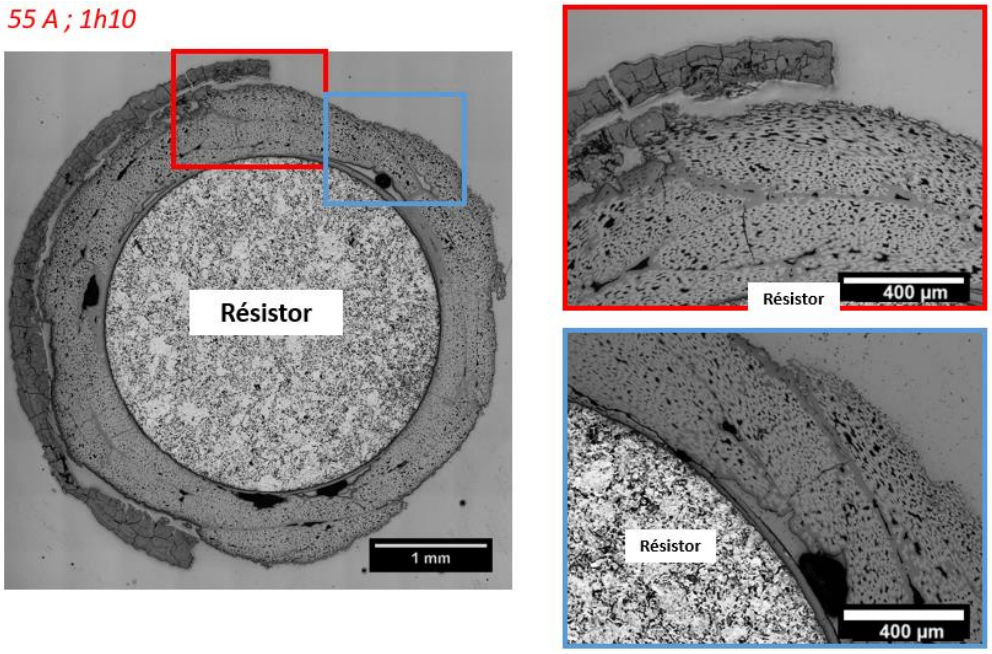


Figure III. 33 : Observations au MO d'une préforme Nextel™312 densifiée à partir du TEOS par caléfaction à 55 A (790°C ± 10) pendant 1h10

Outre l'élaboration de la matrice, une couche blanche vient revêtir la partie externe des préformes dans certains cas à 58 A et 55 A. Ce dépôt présent autour de l'échantillon Figure III. 33 est fissuré et peu adhérent. Il apparaît généralement lors du séchage de l'échantillon une fois sorti du réacteur. Il correspond très certainement à la couche blanche (couche 3) observée dans les systèmes de multicouches présentés précédemment. Une attention particulière sera portée sur la caractérisation de la matrice et de la couche blanche dans la partie suivante. Des essais à plus faible température ont été réalisés, 50 A (700°C ± 40) et 45 A (600°C ± 100) pendant 1h10. Dans les deux cas, les préformes ne sont pas densifiées Figure III. 34 et Figure III. 35. Seul un dépôt d'une dizaine de microns est observé Figure III. 34 pour 50 A.

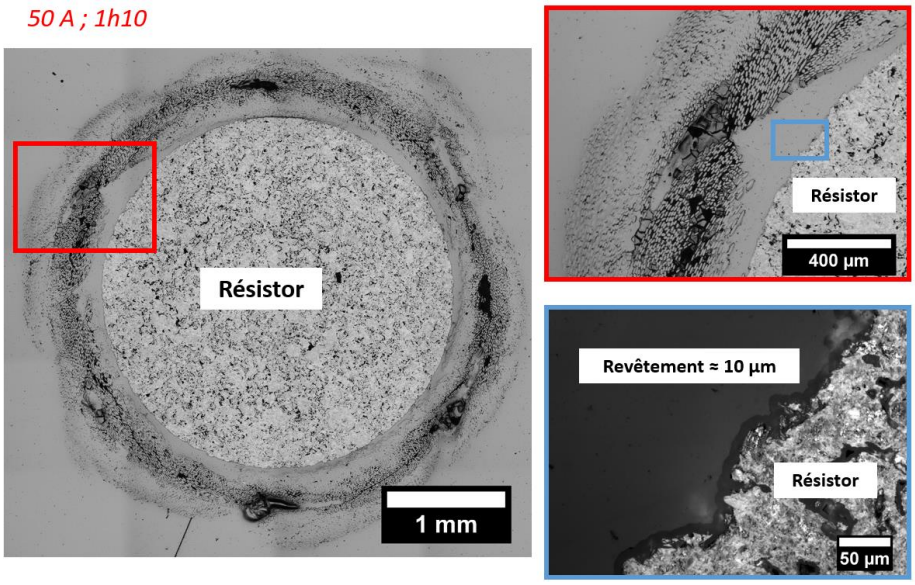


Figure III. 34 : Observations au MO d'une préforme Nextel™312 densifiée à partir du TEOS par caléfaction à 50 A (700°C ± 40) pendant 1h10

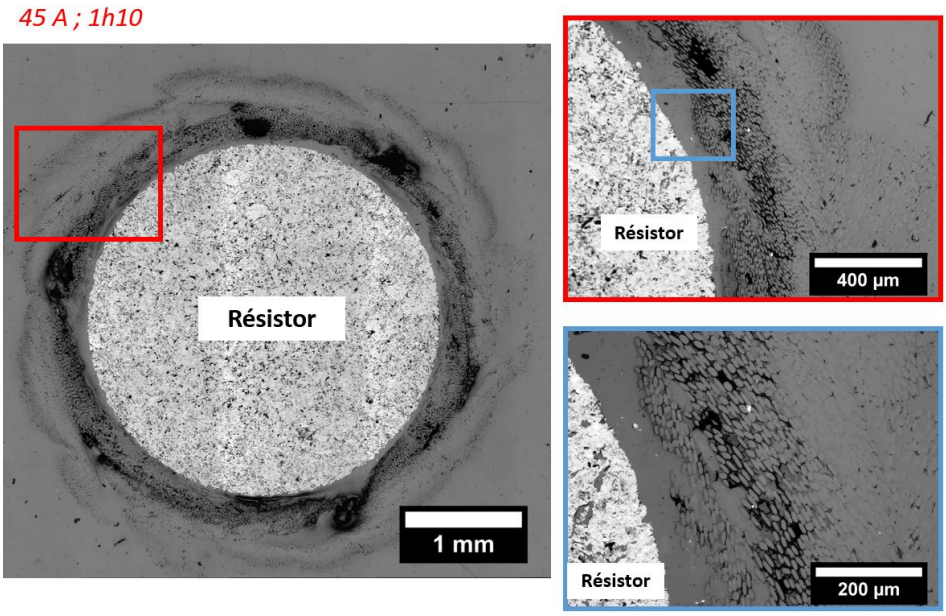


Figure III. 35 : Observations au MO d'une préforme Nextel™312 densifiée à partir du TEOS par caléfaction à 45 A (600°C ± 100) pendant 1h10

A partir de ces résultats, la gamme de températures permettant la densification de la préforme sans zone riche en carbone est donc restreinte. Il semble que la température optimale soit de l'ordre de 850°C ± 20. Afin d'optimiser la densification et les paramètres expérimentaux, une étude portant sur l'évolution de la porosité en fonction du temps à cette température a été réalisée. Les objectifs finaux sont de minimiser la porosité de l'échantillon et le temps d'élaboration.

I.5.2. Point optimal d'élaboration

Afin de déterminer les paramètres expérimentaux optimaux pour la densification des préformes Nextel™312, une étude de la porosité a été réalisée. L'objectif est de déterminer les paramètres optimisant la densification de la préforme. A partir des résultats obtenus précédemment, plusieurs temps d'élaboration ont été testés pour 58 A, soit 850°C ± 20. L'évolution de la porosité du composite final en fonction du temps d'élaboration est représentée Figure III. 36 a).

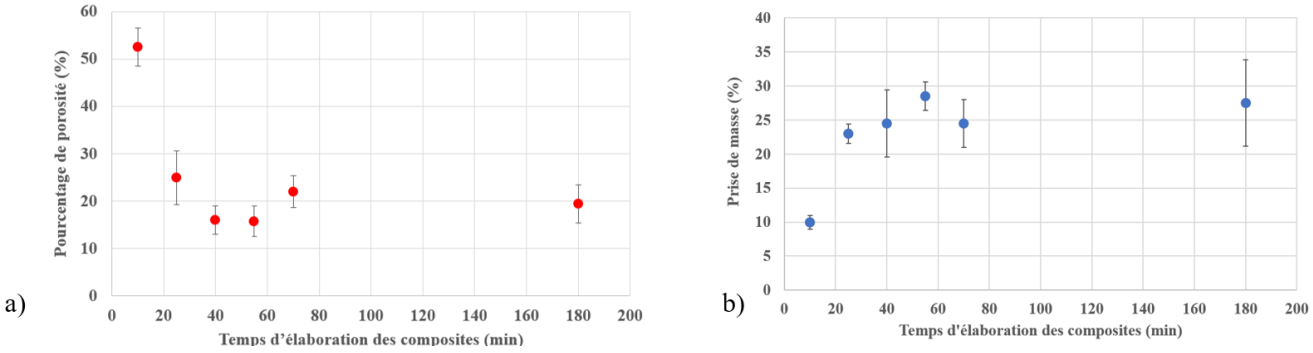


Figure III. 36 : a) Evolution de la porosité (%) et b) évolution de la prise de masse de l'échantillon (%) en fonction du temps d'élaboration (min) pour les composites élaborés à partir du TEOS à 58 A (850°C ± 20)

A partir de ces mesures, il semble qu'une porosité minimale de 15% ± 2 soit atteinte pour un temps d'élaboration de 40 min à 850°C ± 20. Au-delà de ce temps, le taux de porosité n'évolue plus. Ce résultat peut être en partie corrélé aux prises de masse de ces mêmes échantillons à la fin des essais en fonction du temps d'élaboration Figure III. 36 b) : un palier est obtenu après 40 min d'essai.

D'après les observations au MO Figure III. 37, les porosités sont concentrées entre les fils et entre les fibres. Aucun revêtement n'est observé autour de la préforme en plus de la matrice. Les réactions se sont localisées dans la préforme. C'est certainement une température trop faible qui engendre l'arrêt de la densification. En effet, les oxydes n'étant pas conducteurs thermiques et électriques, la température à l'extrémité de la préforme est plus basse que celle obtenue dans une zone proche du résistor. Ce phénomène est de plus accentué par la présence du précurseur liquide à sa température d'ébullition autour de la préforme qui refroidit le système. Cet arrêt de densification n'est pas observé lors de l'élaboration d'une matrice carbone puisque cette matrice est conductrice électrique et thermique [59].

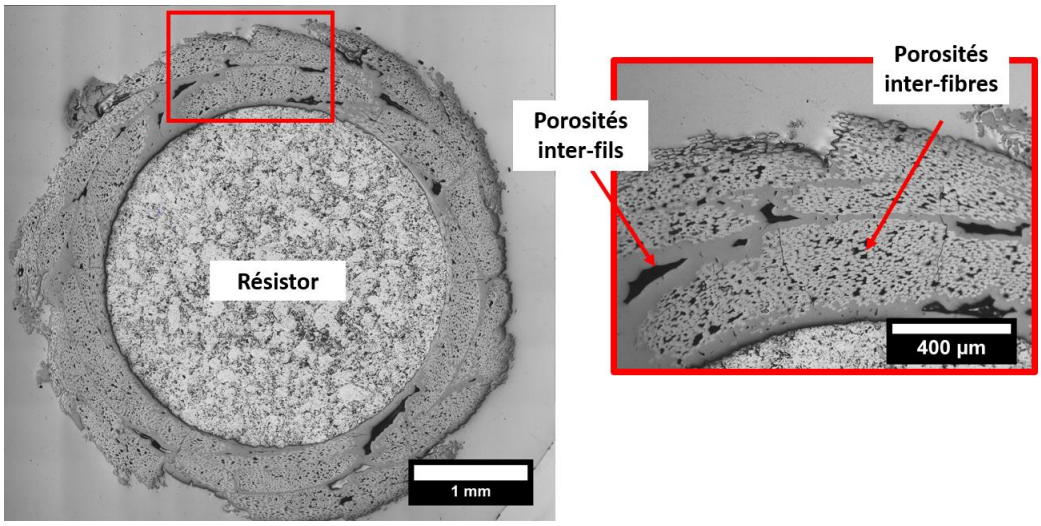


Figure III. 37 : Observations au MO d'une préforme Nextel™312 densifiée à partir du TEOS par caléfaction à 58 A (850°C ± 20) pendant 3h

Des mesures supplémentaires de porosité ont été réalisées au porosimètre à mercure afin de déterminer la taille de pores. Cependant lors de cette analyse, les signaux caractéristiques des pores du résistor viennent fausser les mesures dans le composite. Il n'a donc pas été possible de déterminer avec cette technique la taille des pores dans le composite final.

I.5.3. Analyses microstructurales

Des analyses microstructurales et chimiques ont été réalisées sur les composites élaborés. Dans cette partie sont présentées les caractérisations des matrices de certains échantillons. En effet, les résultats sont similaires pour toutes les matrices, quelles que soient les conditions expérimentales. Ces résultats sont généralisés pour l'ensemble des matrices élaborées à partir du TEOS dans les conditions présentées précédemment.

Dans un premier temps, des analyses DRX sur un échantillon non broyé ont permis de mettre en avant le caractère amorphe de la matrice élaborée Figure III. 38. Seuls les pics caractéristiques du résistor sont identifiés (voir Annexe 1). Les fibres sont amorphes, y compris après le procédé de caléfaction.

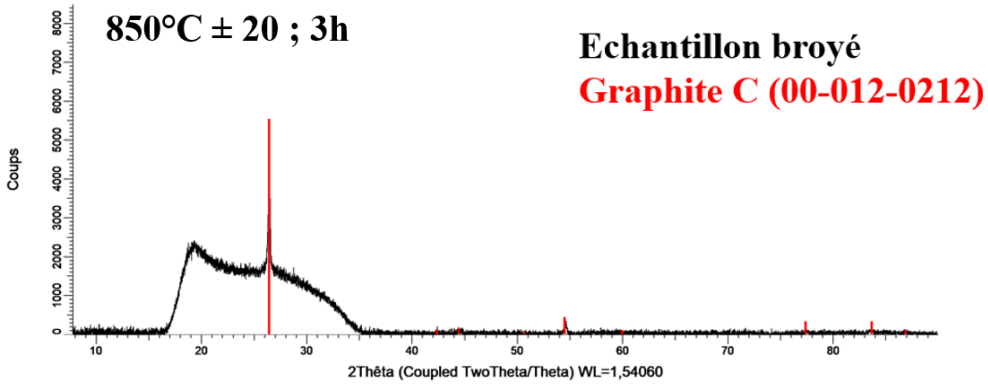


Figure III. 38 : Diffractogramme d'une préforme Nextel™312 densifiée par caléfaction à partir du TEOS

D'après des analyses EDS, la matrice est de composition homogène dans toute l'épaisseur de la préforme. Elle est composée de 4%atC ± 1 ; 63%atO ± 1 et 33%atSi ± 1 d'après différents pointés. Le ratio Si/O est de l'ordre de ½ comme pour SiO_2. Cette composition chimique est identique à celle de la couche 1 des revêtements élaborés à partir du TEOS (Chapitre III I.4.1.). Des analyses à la microsonde de Castaing viennent valider le ratio Si/O obtenu au MEB. Cependant, comme pour les revêtements, l'analyse du pourcentage atomique de carbone s'avère compliqué. Certaines cartographies réalisées par microsonde de Castaing ne détectent pas le carbone présent dans la matrice. Les cartographies en élément chimique Figure III. 39 témoignent seulement de la présence d'oxygène et de silicium dans la matrice. Comme pour les revêtements, le pourcentage de carbone est trop faible pour être interprété avec précision.

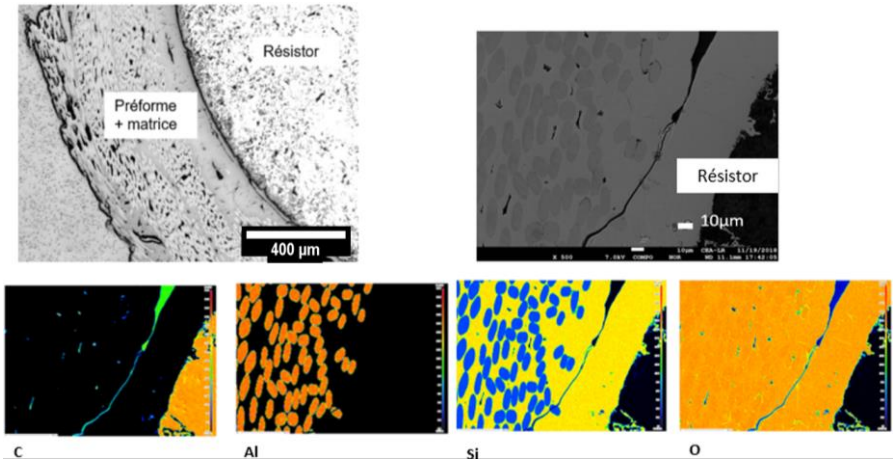


Figure III. 39 : Observation au MO et cartographies des éléments Al, Si, O et C à 7kV obtenue par microsonde de Castaing sur un composite Nextel^{TM}312/Silice amorphe élaboré à partir du TEOS (58 A pendant 40 min)

Les mêmes analyses au MEB et à la microsonde de Castaing ont été réalisées sur la couche blanche externe de l'échantillon de la Figure III. 33. La couche est composée de Si et O avec un rapport de l'ordre de 1/2 et d'un pourcentage de carbone résiduel de l'ordre de 6%at ± 3. La cartographie de l'élément carbone témoigne bien de la présence de carbone aléatoirement réparti sous forme de strates. Cette caractérisation complète les caractérisations déjà réalisées sur la couche blanche des systèmes de multicouches (couche 3). Leurs compositions sont identiques.

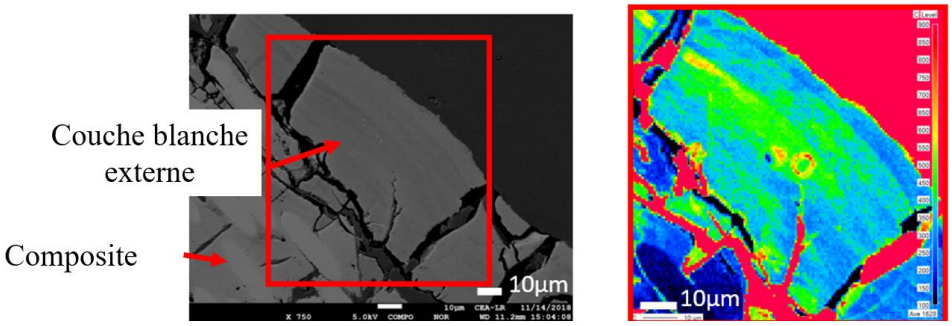


Figure III. 40 : Cartographie du carbone (CK_{alpha} 100-900 coups) à 5kV obtenue par microsonde de Castaing sur la couche externe blanche d'un échantillon élaboré à partir du TEOS

Enfin pour compléter les analyses de la matrice élaborée à partir du TEOS, une analyse FTIR d'une préforme Nextel™312 densifiée par caléfaction (850°C ± 25 pendant 3h) a été réalisée Figure III. 41. Les spectres FTIR d'une préforme Nextel™312 (traitement thermique 700°C 3h) et d'un revêtement élaboré à partir du TEOS (couche 1) sont rappelés. A partir de ces spectres, il est possible d'observer la similitude entre la préforme densifiée et le revêtement (couche 1). Les facteurs décisifs sont le décalage du pic principal à 1067cm^{-1} et la présence d'un pic marqué à 795cm^{-1} comparé à la préforme seule. Ces deux pics sont caractéristiques d'un réseau de silice. A noter la présence d'une bosse à 1431cm^{-1} caractéristique de la préforme.

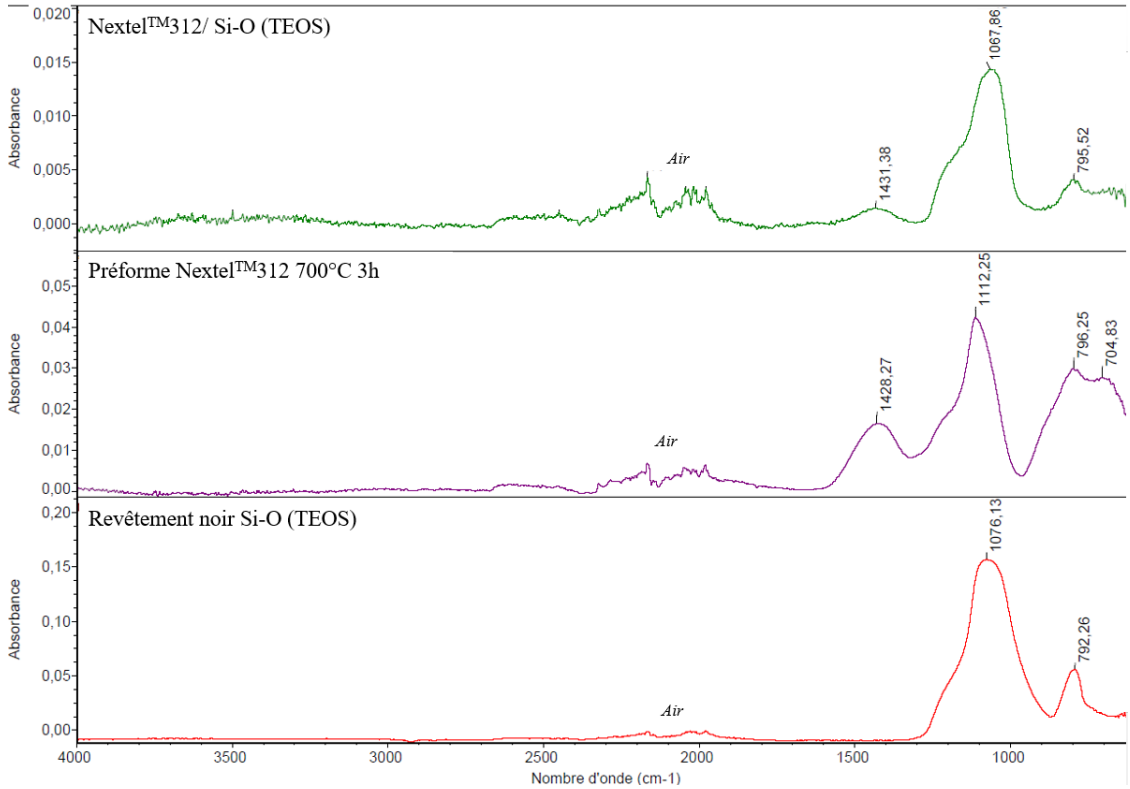


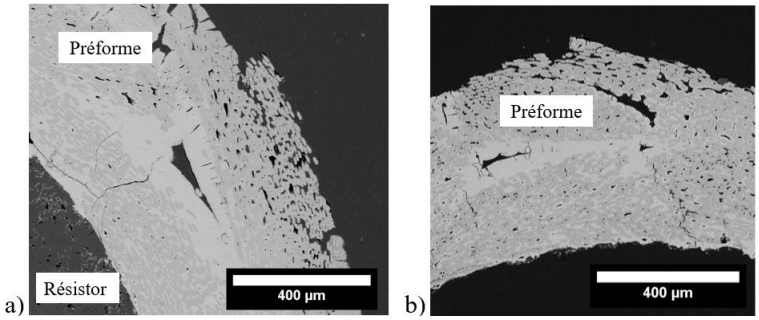
Figure III. 41 : Spectre FTIR d'une préforme Nextel™312 densifiée par caléfaction à partir du TEOS (58 A pendant 40 min) comparé aux spectres références de la préforme et des revêtements élaborés à partir du TEOS

D'après l'ensemble des caractérisations réalisées, la matrice élaborée par caléfaction à partir du TEOS dans les conditions optimales est composée de silice amorphe. Néanmoins, la présence résiduelle de carbone est détectée comme lors de l'élaboration de revêtements à partir du TEOS. Ces caractérisations mettent en avant la similitude entre la matrice obtenue et le revêtement dense élaboré dans la partie précédente (couche 1). C'est donc le même matériau sous forme de revêtement et de matrice. Concernant la couche blanche présente aléatoirement autour du composite, elle est de même composition que la couche 3 des systèmes de multicouches. Comme pour les revêtements, cette couche blanche peut être issue de nucléation homogène en phase gazeuse, de la décomposition du précurseur et peut apparaître aussi lors de la descente en température et lors du séchage du composite. Elle possède un pourcentage de carbone non négligeable.

A cause de la structure des composites élaborés, certains types de caractérisation n'ont pas été réalisés tels que des analyses XPS. Les caractérisations réalisées pour les revêtements complètent les caractérisations réalisées sur les matrices.

I.5.4. Traitements thermiques

Plusieurs traitements thermiques ont été réalisés sur les composites élaborés à partir du TEOS. Dans un premier temps, un traitement d'oxydation sous air a été réalisé afin d'enlever le résistor en graphite. Par exemple, l'échantillon de la Figure III. 42 a subi un traitement thermique à 650°C pendant 5h sous air avec une montée et une descente en température contrôlée de 10°C/min. Les analyses EDS réalisées témoignent de la même composition chimique avant et après traitement thermique Figure III. 42. La matrice est dans les deux cas amorphe. Le résistor en graphite a disparu après le traitement thermique sous air. Des analyses par spectroscopie Raman réalisées sur l'échantillon après traitement thermique témoignent encore de la présence de pics caractéristiques des bandes D (1340 cm^{-1}) et G (1610 cm^{-1}) du carbone dans le composite. Le carbone présent dans la matrice ne s'est donc pas oxydé.



Essais	C (%at)	Si (%at)	O (%at)
a) Avant traitement thermique	4 ± 1	32 ± 1	64 ± 1
b) Après traitement thermique	3 ± 1	34 ± 1	63 ± 1

Figure III. 42 : Observations au MEB et analyses EDS d'un composite élaboré à partir du TEOS a) avant et b) après oxydation sous air à 650°C pendant 5h

Des observations similaires ont été réalisées sur un même échantillon élaboré à partir du TEOS après un traitement thermique sous air à 1300°C pendant 5h. La matrice avant et après traitement thermique est de même composition : 3%atC ± 1 ; 63%atO ± 1 et 34%atSi ± 1. Néanmoins, comme pour les systèmes de multicouches, des hétérogénéités sont visibles à la loupe binoculaire avec la présence, même après traitement thermique à 1300°C sous air, de zones noires Figure III. 43. Ces zones ne sont pas discernables en contraste chimique au MEB. Des pics caractéristiques du carbone sont détectés par spectroscopie Raman. Une analyse DRX témoigne de la cristallisation partielle des fibres et de la cristallisation de la matrice sous forme de cristobalite.

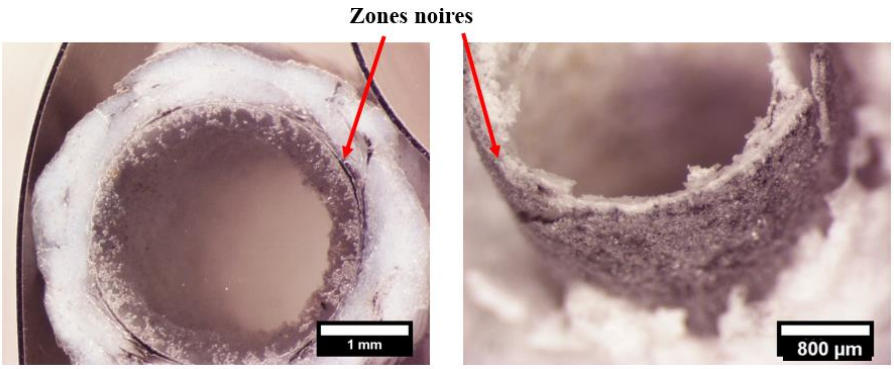


Figure III. 43 : Observations à la loupe binoculaire d'un composite élaboré à partir du TEOS après traitement thermique sous air à 1300°C pendant 5h

Des essais à des températures supérieures n'ont pas été réalisés car les fibres Nextel™312 ne sont plus stables à plus haute température.

A partir des résultats de ces traitements thermiques ainsi que des caractérisations réalisées, les matrices sont de même composition chimique avant et après traitement thermique. Après le traitement à 650°C, comme pour les revêtements élaborés précédemment (Chapitre III I.4), la matrice est amorphe avec Si/O ≈ ½ et un pourcentage résiduel de carbone à la limite de détection des techniques de caractérisation utilisées. Après traitement thermique à 1300°C, la matrice cristallise partiellement en cristobalite mais un pourcentage de carbone est toujours détecté.

L'optimisation des conditions expérimentales a permis d'élaborer un composite Nextel™312/silice amorphe, avec un pourcentage résiduel de carbone, à partir du TEOS par caléfaction. La porosité finale du composite est de l'ordre de 15% ± 2 après 40 min à 850°C ± 20. La structure du composite est uniforme. La matrice est de composition chimique homogène.

L'utilisation du TEOS par caléfaction a permis l'élaboration de revêtements et de matrices amorphes composés essentiellement de Si et O, avec des pourcentages atomiques proches de ceux de la silice. La présence de carbone à la limite de détection des appareils a été constatée dans les matériaux élaborés. Le carbone doit certainement être présent sous forme libre et de nanodomaines comme dans les revêtements « Black Glass » Si-O-C. Des traitements thermiques réalisés sur certains échantillons témoignent de la cristallisation des matériaux sous forme de cristobalite.

Afin de mieux comprendre les mécanismes chimiques présents au sein du réacteur de caléfaction qui engendrent la présence de carbone résiduel dans les matériaux élaborés à partir du TEOS, une étude des résidus liquides après dépôt a été réalisée.

I.6. Etude des résidus liquides

Pour comprendre le mécanisme mis en jeu lors de l'élaboration de silice par caléfaction à partir du TEOS, une analyse des résidus liquides après différents essais a été réalisée.

Visuellement après les essais, il s'avère que les résidus liquides obtenus sont transparents et incolores pour les essais en dessous de 1000°C. En revanche, ils sont transparents et jaunes pour les manipulations réalisées à des températures supérieures. Il y a donc une modification du milieu selon les conditions expérimentales.

Des analyses qualitatives ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse pour déterminer les molécules présentes en fin d'essai. La technique de caractérisation est présentée dans le Chapitre II. L'abscisse des chromatogrammes obtenus représente les temps de rétention (RT). Chaque temps est caractéristique d'une molécule détectée dans le liquide. Pour l'ensemble des résultats présentés dans cette partie, les molécules, autres que le TEOS, associées à leur temps caractéristique de rétention sont regroupés en Annexe 4.

Dans un premier temps, une analyse de référence du TEOS commercial a été réalisée. Le chromatogramme est présenté en Figure III. 44. Le seul pic présent, RT= 4,07 min, est caractéristique de la molécule de TEOS. Un second test a été réalisé sur le TEOS pur mais en saturant le pic RT= 4,07 min. L'objectif de cet essai est d'observer si d'autres pics sont présents en plus faible intensité. Le chromatogramme est représenté en Figure III. 45. Cette analyse plus précise permet de mettre en avant la pureté relative du TEOS utilisé puisque d'autres molécules sont présentes dans le précurseur. A partir des valeurs des temps de rétention, ces molécules sont de la même famille que la molécule TEOS mais présentent principalement des différences au niveau de la longueur de leurs chaînes carbonées. Par exemple, la molécule caractéristique du pic RT= 3,63 min est le triethoxymethoxysilioxane. C'est l'espèce minoritaire la plus présente dans le précurseur initial.

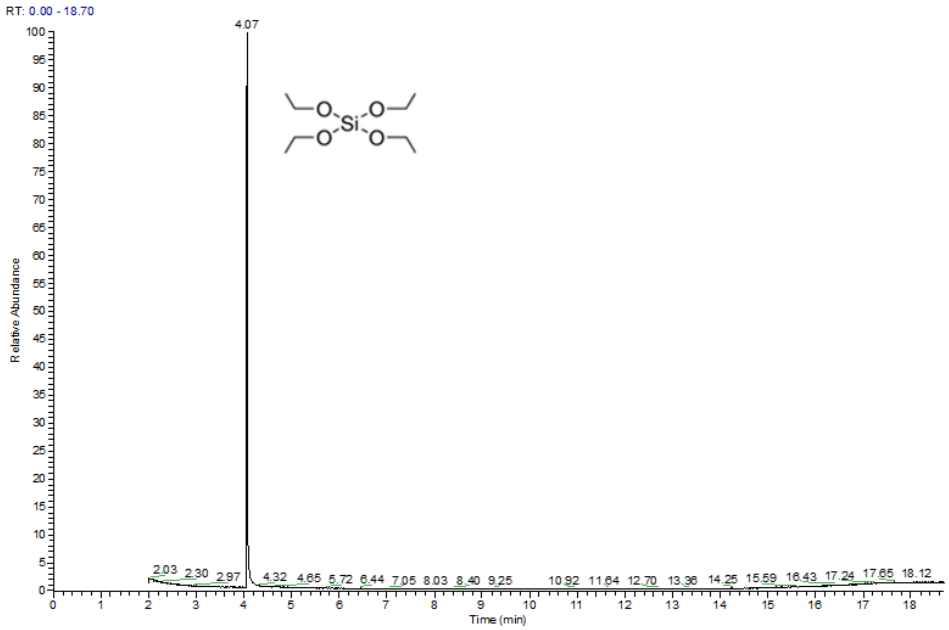


Figure III. 44 : Chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse, pour le TEOS pur

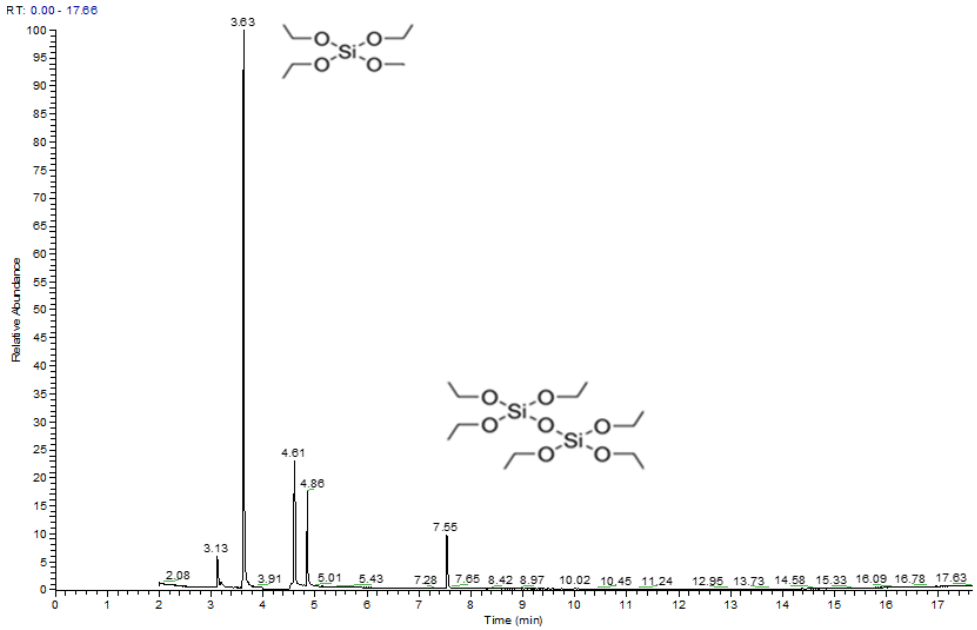


Figure III. 45 : Chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse, le TEOS pur saturé au pic RT =4,07 min

A partir de ces résultats préliminaires, des analyses de résidus liquides après essais ont été réalisées. Les liquides caractérisés sont issus d'essais de densification à partir du TEOS : 60A 10min (880°C ± 20), 55A 10min (790°C ± 10), 55A 25min (790°C ± 10), 55A 1h10 (790°C ± 10), 55A 3h (790°C ± 10). Des caractérisations ont aussi été réalisées sur les résidus des essais à « haute température » réalisés pour l'élaboration spécifique de multicouches (1100°C<T). Les chromatogrammes obtenus sont en Annexe 4. Dans tous les cas, le pic caractéristique du TEOS, RT= 4,07 min, a dû être saturé pour détecter les autres espèces présentes. C'est-à-dire que le TEOS est l'espèce largement majoritaire à plus de 90% dans tous les résidus liquides.

A partir de la hauteur des pics détectés, la répartition des espèces minoritaires détectées a été réalisée dans le TEOS initial saturé à RT= 4,07 min et dans chaque résidu, Figure III. 46 et Figure III. 47. Ces résultats permettent de comparer la proportion de chaque espèce dans les différents résidus liquides et dans le TEOS initial.

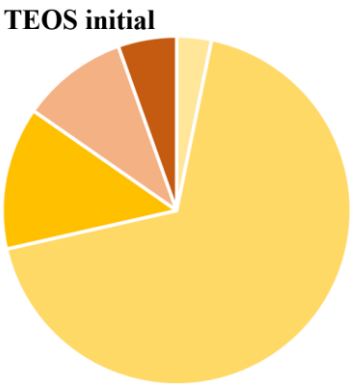
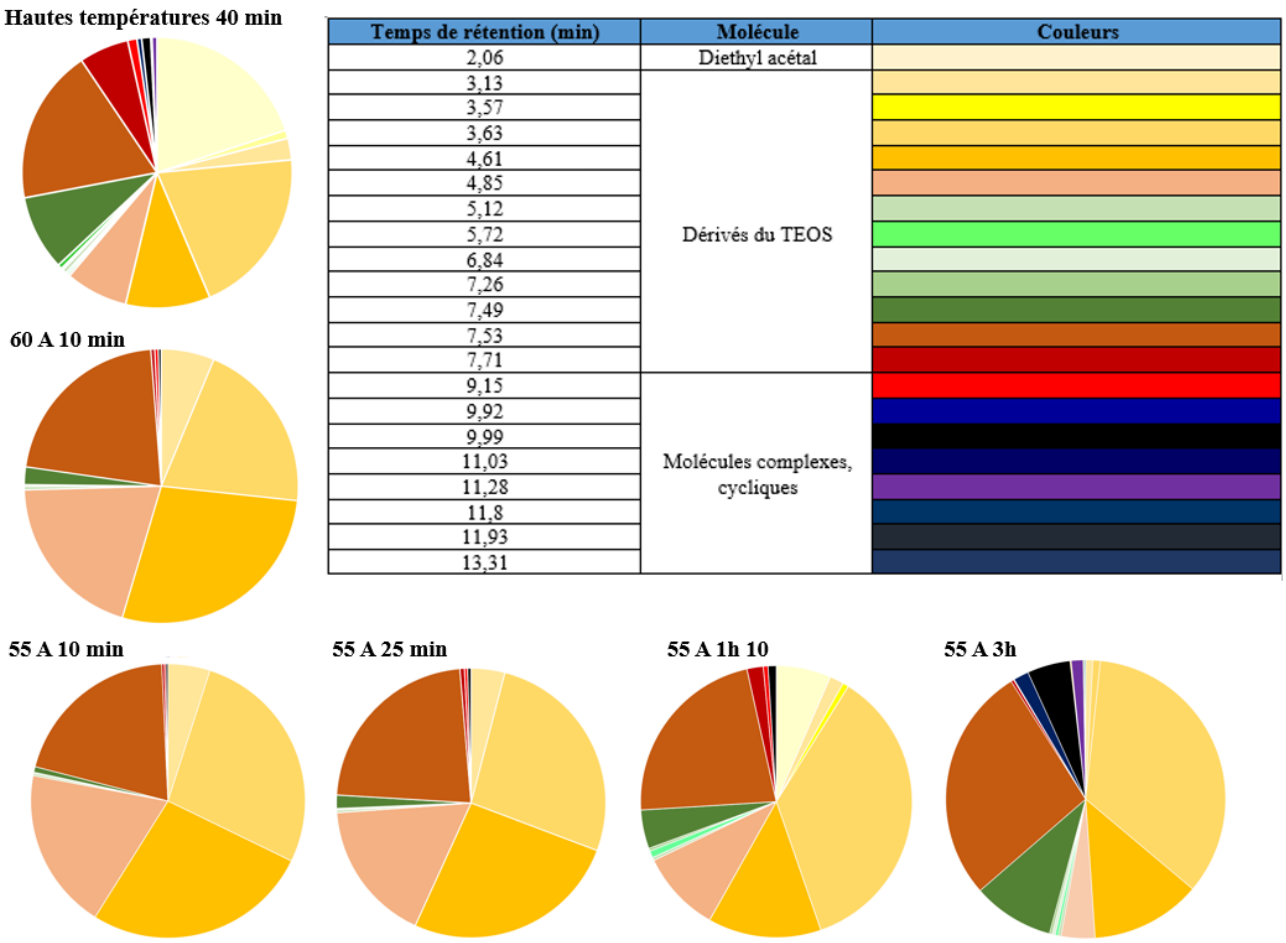


Figure III. 46 : Répartition des espèces minoritaires détectées (temps de rétention) dans le TEOS initial



Temps de rétention (min)	Molécule	Couleurs
2,06	Diethyl acétal	
3,13	Dérivés du TEOS	
3,57		
3,63		
4,61		
4,85		
5,12		
5,72		
6,84		
7,26		
7,49		
7,53		
7,71		
9,15	Molécules complexes, cycliques	
9,92		
9,99		
11,03		
11,28		
11,8		
11,93		
13,31		

Figure III. 47 : Répartition des espèces minoritaires détectées (temps de rétention) dans les résidus liquides des essais réalisés à partir du TEOS par caléfaction

A partir de la Figure III. 47, pour un même ampérage et donc une même température, plus le temps de manipulation augmente, plus les espèces pour RT > 5,72 min sont présentes au sein des résidus liquides. Il en est de même pour l'espèce détectée à RT = 3,13 min. Parallèlement à ces essais, plus la température augmente, plus les espèces pour RT > 5,72 min sont présentes dans les résidus. En revanche, les espèces détectées pour RT > 9,15 min ne sont pas tout à fait les mêmes pour des temps longs ou des températures élevées de manipulation. Il semble que plus le temps de manipulation augmente, plus des espèces avec un très long temps de rétention soient détectées comparées à une augmentation de température. Dans les deux cas, il est possible de conclure que plus le temps d'élaboration ou plus la température augmente, plus des espèces complexes et cycliques sont présentes dans les résidus liquides. Des espèces de la famille des siloxanes sont toujours détectées (3,13 < RT < 7,71).

De plus, la présence de diéthyl acétal (jaune très clair) est détectée en grande quantité dans les résidus des essais à haute température comparés aux essais à plus basse température. Cette molécule doit être directement issue de la décomposition du TEOS à haute température après dépôt.

Enfin, les espèces minoritaires détectées dans le TEOS initial sont toutes présentes dans les résidus liquides analysés après essais quelles que soient les conditions expérimentales. La molécule RT

= 3,63 min (jaune clair) est moins présente proportionnellement aux autres espèces dans les résidus. Elle est donc consommée en partie lors de la manipulation. La molécule RT = 4,61 min (jaune foncée) a une concentration plus élevée pour des temps courts d'élaboration mais est consommée par la suite pour les essais longs. Il en est de même pour la molécule RT = 4,85 min (beige). En revanche, l'espèce RT = 4,85 min (marron) est détectée dans des proportions identiques dans tous les résidus mais en plus grande proportion que dans le TEOS initial. Cette espèce est donc consommée et produite lors des essais.

Dans tous les cas, les espèces analysées dans cette partie sont toutes sous forme de traces au sein des résidus liquides. Le TEOS reste l'espèce largement majoritaire en fin d'essai quelles que soient les conditions expérimentales. Ce n'est donc pas un manque de TEOS qui engendre l'arrêt de la densification pour les essais présentés précédemment mais certainement une température trop faible car le matériau élaboré est isolant thermique. Les autres espèces détectées dans les résidus font partie de la famille des siloxanes. Plus le temps d'élaboration et/ou la température des essais augmente, plus une proportion importante de molécules complexes et cycliques est détectée. Cette concentration en molécules complexes peut expliquer la couleur jaune des résidus liquides pour les essais réalisés à plus de 1000°C. Ces résultats vont être discutés et comparés aux cycles réactionnels obtenus par exemple en CVD dans la partie suivante.

D'autre part, il faut rajouter qu'un résidu polymère blanc apparaît au fond du réacteur dans les résidus liquides analysés précédemment. Après filtration, séchage et traitement thermique avec un palier final à 1200°C 1h de ce résidu blanc, une poudre de silice cristallisée est obtenue.

I.7. Confrontation des résultats avec des techniques usuelles d'élaboration

A partir de l'ensemble des résultats obtenus dans cette partie, plusieurs parallèles peuvent être réalisés avec des techniques conventionnelles d'élaboration de revêtements et de matrices composés de silice.

I.7.1. Procédé d'élaboration

Dans un premier temps, concernant les cinétiques de densification et de dépôt, des parallèles peuvent être réalisés avec les techniques de CVD/CVI. Les cinétiques obtenues par caléfaction sont plus rapides que celles observées dans la littérature pour la CVD/CVI à partir du TEOS. Par caléfaction, les vitesses sont de l'ordre de plusieurs microns par minute alors qu'en CVD/CVI, il faut compter seulement plusieurs microns par heure [135]. La densification des préformes se fait en une seule étape et pour des temps relativement courts comparé à la CVI ou la voie sol-gel. D'autre part, les températures d'élaboration utilisées lors du procédé de caléfaction sont légèrement supérieures à celles utilisées généralement lors de l'utilisation du TEOS en CVD/CVI. Par comparaison, pour des conditions

expérimentales similaires, c'est-à-dire à pression atmosphérique et sans agent oxydant, la température nécessaire pour obtenir un dépôt par CVD est de l'ordre de 600°C et ne doit pas excéder 800°C [130]. Au-delà de cette température, de la nucléation en phase gazeuse est observée, engendrant l'élaboration de dépôt hétérogène [134]. Le contrôle des paramètres expérimentaux pour l'optimisation de la densification par caléfaction est plus restreint que pour la CVI : temps de séjour, composition du précurseur...

L'énergie d'activation déterminée dans ce chapitre pour l'élaboration d'un revêtement est du même ordre de grandeur que celles déterminées dans la littérature pour l'élaboration de silice par CVD à partir du TEOS [82]. Les valeurs de la littérature se situent aux alentours de 190 kJ/mol pour une gamme de température considérée de 600°C à 800°C à pression atmosphérique [82], [263]. Selon les conditions expérimentales telles que l'ajout d'oxydant et la pression utilisée, cette valeur varie entre 200 kJ/mol et 180 kJ/mol environ dans la littérature [82], [263]. La valeur de l'énergie d'activation en caléfaction déterminée dans ce travail, 209 kJ/mol ± 20, se situe donc dans la même gamme d'énergie. Des catalyseurs pourraient permettre de diminuer cette valeur. Ce résultat est cohérent puisque la caléfaction est un procédé qui permet le dépôt d'un matériau à partir d'un précurseur liquide en passant par la voie gazeuse.

Concernant le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de l'élaboration de silice par caléfaction à partir du TEOS, les analyses des résidus liquides peuvent être comparées aux analyses de la littérature. En effet, les résultats des analyses des résidus liquides après caléfaction témoignent de la présence de siloxanes de plus en plus lourds et complexes au cours de la réaction ainsi que de la formation d'un résidu blanc au sein du milieu réactionnel. Ces résultats tendent à confirmer un mécanisme réactionnel plutôt similaire à celui proposé pour l'élaboration de silice par CVD à partir du TEOS par Sorita et al. [146]. Ce mécanisme détaillé dans le Chapitre I témoigne d'une polymérisation en phase gazeuse entre les espèces très réactives qui induit le dépôt d'un revêtement blanc polymérique, en plus du dépôt de silice. La structure de ce dépôt est similaire au revêtement blanc obtenu par caléfaction qui est composé de résidus –OH et $–CH_3$ (couche 3). D'autre part, d'après les analyses des résidus liquides, pour les essais longs et à très haute température, le diéthyl acétal est détecté en quantité non négligeable dans le réacteur. Or dans la littérature, un des composés majoritairement formés lors de la CVD du TEOS est l'acétaldéhyde. Dans un milieu réactionnel, l'acétaldéhyde peut réagir avec l'éthanol pour former le diéthyl acétal [103], [148]. A partir de ces différents résultats d'analyse des résidus liquides, il semble que les réactions mises en jeu en caléfaction soient similaires à celles étudiées dans la littérature pour la CVD : une réaction du type β-élimination en phase gazeuse.

Néanmoins, la décomposition en interne du TEOS et la récondensation de la phase gazeuse dans le réacteur de caléfaction contrairement à la CVD accentuent la formation d'espèces résiduelles et la modification du milieu réactionnel. Même s'il a été montré que le TEOS reste l'espèce majoritaire, les

autres espèces engendrent l'élaboration d'un matériau hétérogène et explique la présence de carbone au sein du matériau. De plus, dans la littérature, il a été montré que plus la phase gazeuse est concentrée en TEOS, plus la silice élaborée contient des espèces résiduelles [82], [127], [134], [140]. La dilution importante du TEOS dans le gaz vecteur et l'ajout d'agents oxydants dans le milieu réactionnel sont des solutions proposées en CVD pour permettre d'homogénéiser le matériau élaboré et éviter la présence de carbone. Dans le cas du procédé de caléfaction, cela se traduirait par une dilution du TEOS en phase liquide [130].

I.7.2. Structure du matériau

A partir des caractérisations réalisées sur les revêtements et les matrices élaborés, un seul matériau homogène, amorphe et dense est obtenu en contrôlant les paramètres d'élaboration par caléfaction. Il est composé de silice avec un pourcentage résiduel de carbone à la limite de détection des appareils de mesure. Dans la littérature, pour les systèmes élaborés à partir du TEOS par CVD/CVI, peu de travaux relatent de la présence de carbone dans la silice amorphe élaborée à partir du TEOS. Dans les travaux évoquant la présence de carbone, ce dernier est facilement oxydable par calcination sous air du matériau entre 400°C et 500°C quelques heures [132], [141], ce qui n'est pas le cas ici dans la silice élaborée par caléfaction car il est probable que le carbone soit sous forme de nanodomaines.

Le faible pourcentage de carbone détecté dans les revêtements et les matrices élaborés n'a pas permis de caractériser finement les systèmes élaborés. Il semble cependant qu'aucune liaison Si-C ne soit détectée et donc que le réseau soit majoritairement sous forme SiO_4. Un parallèle peut être réalisé avec les systèmes Si-O-C qui contiennent des taux de Si et de C plus importants que ceux détectés dans les matériaux élaborés dans ce travail. En effet, pour les systèmes Si-O-C, les travaux de la littérature illustrent la présence de nanodomaines riches en carbone dans une matrice Si-O-C Figure III. 48 [57], [268], [269]. Les liaisons Si-C sont issues directement de la structure des précurseurs utilisés qui contiennent déjà ce type de liaison. D'autre part, des simulations réalisées par P. Kroll et al. [270], [271] témoignent de l'absence de liaison chimique entre les domaines de carbone libre et le reste du système Si-O-C. De plus, ce type de système cristallise en SiC à haute température par l'intermédiaire de l'oxydation du carbone et d'une réaction de carboréduction qui entraîne le dégagement de CO et SiO. Les études thermiques et les caractérisations microstructurales des matériaux élaborés à partir du TEOS par caléfaction ne témoignent pas de ce type d'évolution microstructurale. Il est donc probable que le système élaboré par caléfaction ne contienne pas ou très peu de liaisons Si-C. Ces observations tirées de la littérature et celles détaillées dans ce manuscrit tendent à confirmer la répartition en SiO_2 et nanodomaines de carbone libre dans les matériaux élaborés par caléfaction à partir du TEOS.

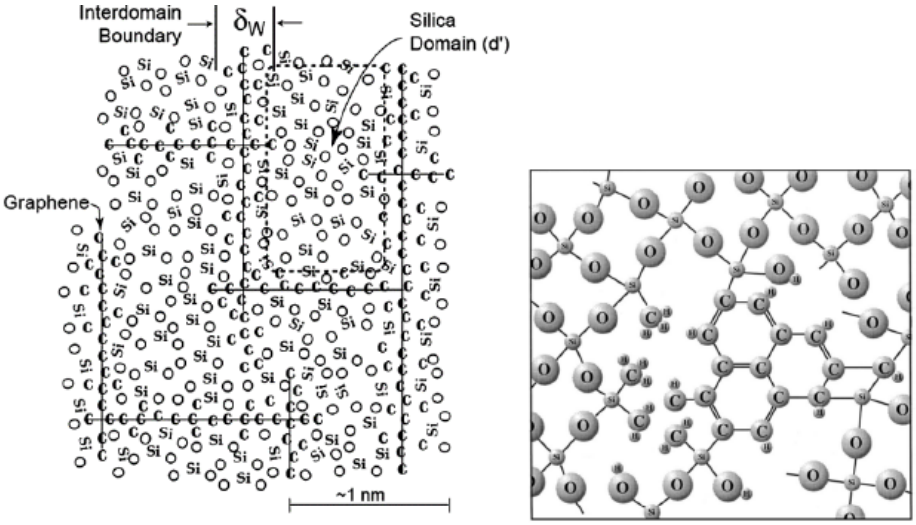


Figure III. 48 : Schémas de différents Si-O-C [57], [268], [269]

La faisabilité de l'élaboration de composites oxyde/oxyde par caléfaction a donc été montrée dans cette Partie. Les cinétiques de dépôt et de densification sont plus rapides que celles observées en CVI/CVD et par voie sol-gel. En optimisant les conditions expérimentales, un composite Nextel™312/silice amorphe a été élaboré avec un taux de porosité final de 15% ± 2 après seulement 40 min à 850°C ± 20. Les analyses du milieu réactionnel et des matériaux élaborés tendant à confirmer un mécanisme réactionnel similaire à celui observé en CVI/CVD. Le contrôle des paramètres expérimentaux permet d'élaborer un système de silice amorphe en évitant de la formation de phases solides secondaires issues de nucléation en phase gazeuse.

De plus, la silice élaborée sous forme de revêtement et de matrice contient un pourcentage résiduel de carbone libre. La structure semble être similaire à celle observée pour les systèmes Si-O-C avec la présence de SiO_2 et de nanodomaines C. La composition des systèmes élaborés par caléfaction à partir du TEOS est à la limite des domaines Si-O-C étudiés dans la littérature Figure III. 49. Des caractérisations complémentaires au MET seraient nécessaire pour valider la présence de nanodomaines.

L'étude d'un système oxyde simple a permis de mettre en avant différents phénomènes expérimentaux importants à prendre en compte lors de l'élaboration de matériaux isolants électriques et thermiques. La thermique du système est différente de celle observée lors d'élaboration de carbone par caléfaction par exemple. La propagation du front de densification n'est pas aussi marquée et ne permet pas une densification de pièces d'épaisseur trop importante. Comme montré dans cette partie, ce n'est pas le manque de TEOS dans le milieu réactionnel qui arrête la densification mais une température trop faible à l'extérieur du système car le matériau élaboré est isolant thermique. Il est donc important de bien contrôler la thermique du système pour affiner les paramètres expérimentaux. Pour contrôler la thermique, l'utilisation de thermocouples et du pyromètre n'ont pas permis d'avoir des résultats suffisants. La méthode n°2

de suivi thermique présentée dans le Chapitre précèdent a été utilisée. La température est déterminée par l'intermédiaire du calcul de la résistance du résistor. Les avantages principaux du procédé de caléfaction sont la présence d'un gradient thermique qui permet une densification en une étape et l'approvisionnement en continu du précurseur dans la zone à densifier.

Enfin, l'utilisation du TEOS par caléfaction a de nombreux avantages : il n'est pas toxique, commercialement disponible et peu onéreux. Son utilisation est donc intéressante dans le cas de la caléfaction. Les cinétiques réactionnelles sont très rapides et cela pour des températures inférieures à 1000°C. Néanmoins, le pourcentage atomique de carbone présent dans les systèmes élaborés, même faible, peut avoir une influence sur les propriétés thermiques et physiques des matériaux. Afin d'éviter l'incorporation de carbone dans la silice élaborée par caléfaction, un second précurseur a été testé : l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS).

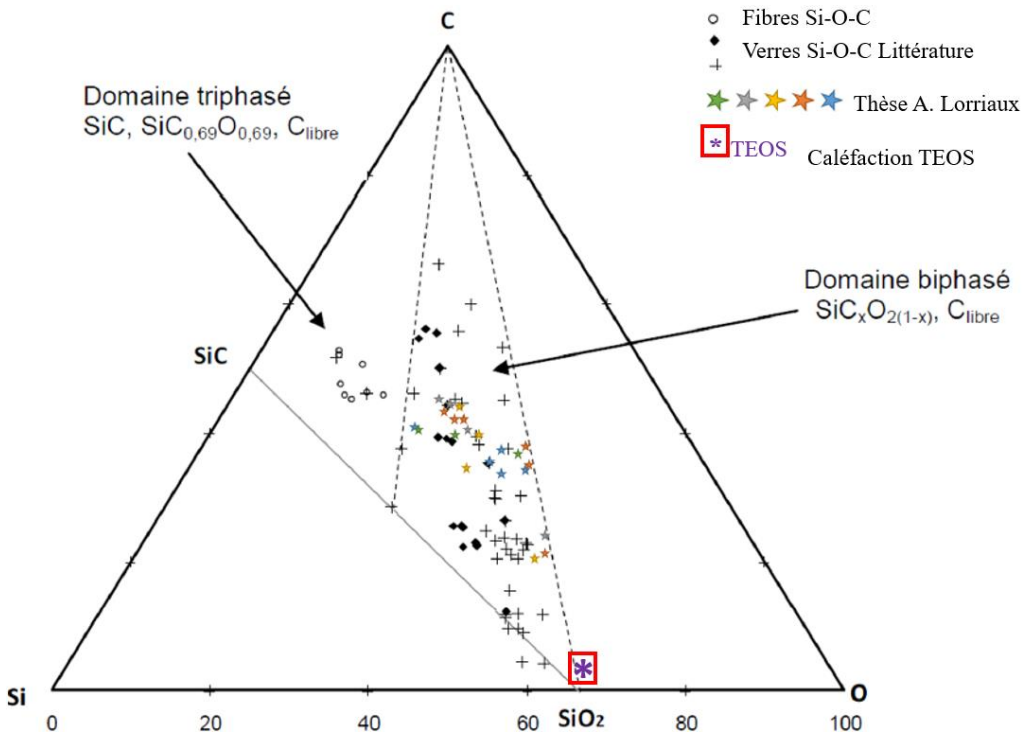


Figure III. 49 : Compositions chimiques reportées sur le diagramme de phase ternaire Si-O-C, données de la littérature et celle obtenue à partir du TEOS par caléfaction [57], [259], [266]

II. Elaboration de silice à partir du précurseur orthosilicate de tétraméthyle

La deuxième partie de ce chapitre se focalise sur l'élaboration de silice par caléfaction à partir du précurseur orthosilicate de tétraméthyle. Les résultats pour l'élaboration de revêtements et de composites seront présentés. Des caractérisations chimiques et microstructurales permettront de conclure sur l'utilisation de ce précurseur pour l'élaboration de silice par caléfaction.

II.1. Introduction

A partir des résultats obtenus pour l'utilisation du précurseur TEOS en caléfaction, un second précurseur de la silice est envisagé : l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) Figure III. 50. Ce précurseur liquide est principalement utilisé en voie sol-gel pour élaborer de la silice comme le TEOS. Il possède une quantité de carbone plus faible que le TEOS et une température d'ébullition moins élevée de 121°C. Il est envisagé que la silice élaborée avec ce précurseur contienne moins de carbone que celle élaborée à partir du TEOS.

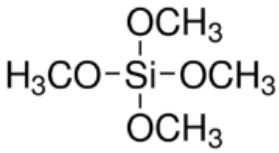


Figure III. 50 : Orthosilicate de tétraméthyle (TMOS)

II.2. Démarche expérimentale

Le TMOS étant peu sensible à l'air, le montage utilisé dans cette partie est le montage sans ampoule de coulée présenté dans le Chapitre II. Le protocole utilisé est celui présenté dans la partie précédente pour le TEOS. Les premiers essais ont pour objectif l'élaboration de revêtements Si-O. A partir des résultats obtenus, l'élaboration de composites oxyde/oxyde à partir du TMOS et des préformes Nextel™312 a été étudiée. Pour chaque essai, un palier en intensité a été fixé. La température correspondante a été déterminée par mesure pyrométrique et sera précisée.

Après élaboration, les échantillons ont été caractérisés au MO et au MEB. Les sections analysées pour les revêtements sont situées au milieu du résistor. Pour les composites, les sections analysées se situent au plus près de la zone centrale. Des analyses EDS ont été réalisées. Pour certains échantillons, des analyses complémentaires à la microsonde de Castaing, par FTIR, par DRX, par XPS et par spectroscopie Raman ont été réalisées. L'objectif est d'étudier la composition du matériau élaboré à partir du TMOS et plus particulièrement de quantifier le carbone, le silicium et l'oxygène présents au sein du système. Ces pourcentages seront comparés à ceux obtenus avec le TEOS et à des données de la littérature. Pour les composites, comme pour ceux élaborés à partir du TEOS, des mesures de porosité ont été réalisées. Le protocole est identique à celui de la partie précédente.

II.3. Elaboration de revêtements

II.3.1. Exploitation des résultats cinétiques

Dans un premier temps, des revêtements ont été réalisés à partir du TMOS. Plusieurs paliers en intensité ont été testés. Les microstructures obtenues pour les différentes conditions expérimentales sont présentées Figure III. 51. Les températures des essais sont spécifiées.

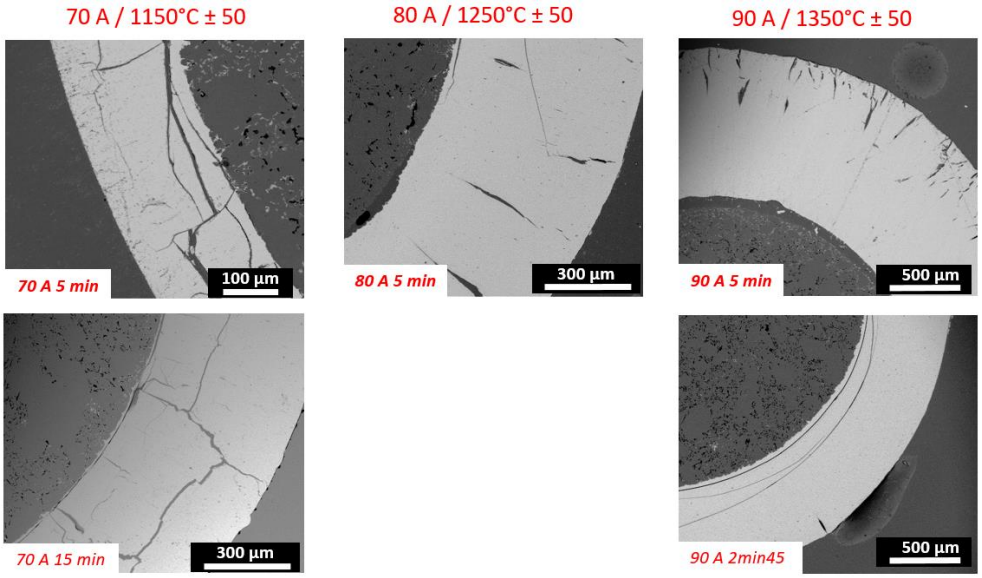


Figure III. 51 : Observations MEB pour les revêtements élaborés à partir du TMOS à : 70 A (1150°C ± 50), 80 A (1250°C ± 50) et 90 A (1350°C ± 50) à divers temps

Expérimentalement, pour toutes les conditions testées, un revêtement est obtenu. Ces revêtements sont tous fissurés. Ces fissures sont certainement dues aux chocs thermiques lors de la descente en température. En effet, la température lors des essais est élevée et la descente en température est presque instantanée en fin d'essai. Les coefficients de dilation thermique sont différents pour les deux matériaux : environ $4{,}3.10^{-6}$/°C pour le résistor (graphite 2020) et de l'ordre de 10^{-7}/°C pour le revêtement Si-O [246], [272]. Dans certains cas, le résistor s'est même désolidarisé du dépôt en fin d'essai pour 90 A. Ce phénomène n'était pas aussi marqué avec le TEOS car les températures des essais étaient plus faibles.

Les revêtements obtenus sont d'épaisseur uniforme autour d'une section du résistor comme en témoigne la Figure III. 52 pour l'échantillon élaboré à 90 A pendant 2 min 45. En revanche, les dépôts sont plus épais au centre du résistor qu'aux extrémités. Ce phénomène est expliqué comme pour le TEOS par une température localement plus élevée au niveau du trou d'insertion du thermocouple.

Contrairement aux revêtement élaborés à partir du TEOS, les revêtements obtenus à partir du TMOS sont composés d'une seule couche. En prenant en compte l'épaisseur de cette unique couche, les vitesses de dépôt obtenues sont élevées Figure III. 53, de l'ordre de plusieurs microns par seconde. Plus l'intensité augmente, plus la vitesse de dépôt augmente.

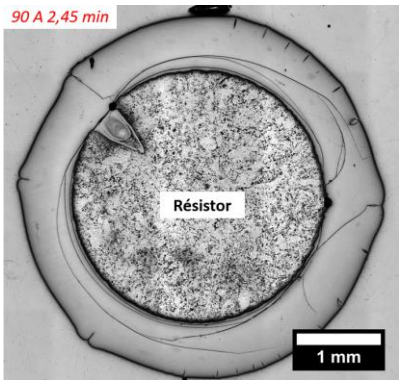


Figure III. 52 : Observation au MO du revêtement élaboré à partir du TMOS à 90 A pendant 2 min 45 (1350°C ± 50)

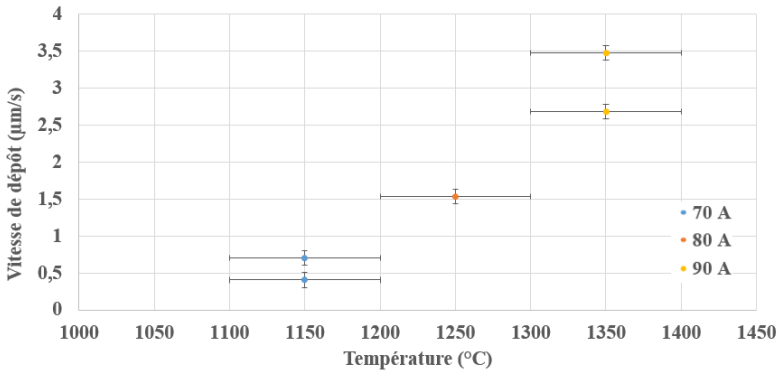


Figure III. 53 : Vitesse d'élaboration (µm/s) en fonction de la température (°C) à partir du TMOS

A partir de ces résultats, il semble que les cinétiques obtenues suivent une loi d'Arrhénius Figure III. 54. A partir de cette loi, comme pour le TEOS, il est possible de déterminer l'énergie d'activation de la réaction. Dans ce cas, elle est de l'ordre de 168 kJ/mol ± 25. Il serait nécessaire de réaliser plus de points pour affiner ces résultats. Ce tracé permet d'accéder à un ordre de grandeur de l'énergie d'activation. Cette valeur est plus faible que celle observée précédemment pour le TEOS (209 kJ/mol).

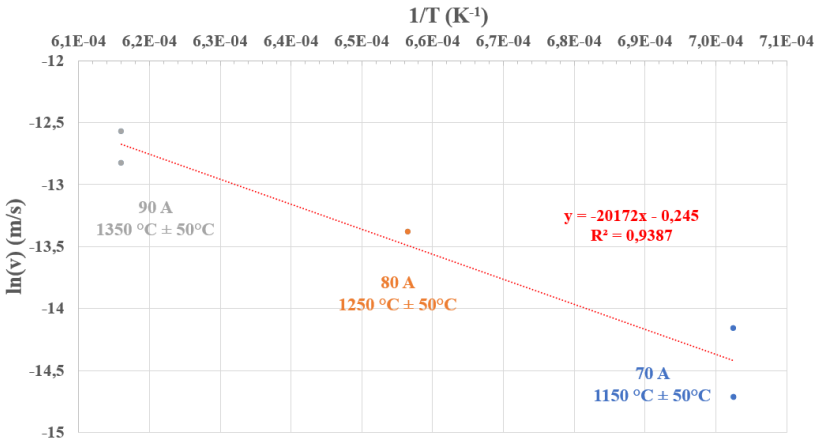


Figure III. 54 : Tracé de la loi d'Arrhénius obtenue pour l'élaboration de Si-O à partir du TMOS

Des essais réalisés à plus basse température (58 A pendant 25 min, 850°C ± 25) n'ont pas permis d'obtenir de dépôt.

II.3.2. Analyses microstructurales

Des analyses microstructurales et chimiques ont été réalisées sur les revêtements élaborés. Les résultats des pointés EDS sont répertoriés dans le Tableau III. 5. Les revêtements obtenus sont tous composés de Si, O et d'un pourcentage résiduel de carbone. Le rapport Si/O est légèrement supérieur à ½. Le pourcentage atomique de carbone détecté est élevé et il est identique dans tous les revêtements, quelles que soient les conditions expérimentales. Les dépôts obtenus sont amorphes d'après des analyses DRX.

Tableau III. 5 : Résultats de pointés EDS sur les revêtements élaborés à partir du TMOS à : 70 A (1150°C ± 50), 80 A (1250°C ± 50) et 90 A (1350°C ± 50)

Essais	C (%at)	Si (%at)	O (%at)
70 A - 5 min	7 ± 1	32 ± 1	61 ± 1
70 A - 15 min	7 ± 1	32 ± 1	61 ± 1
80 A - 5 min	5 ± 2	33 ± 2	62 ± 2
90 A - 2 min 45	7 ± 1	33 ± 1	60 ± 1
90 A - 5 min	8 ± 1	33 ± 1	59 ± 1

Pour compléter ces résultats, comme pour les échantillons élaborés à partir du TEOS, des caractérisations complémentaires à la microsonde de Castaing, par FTIR, par spectroscopie Raman et par XPS ont été réalisées sur certains échantillons. Pour le TMOS, l'échantillon caractérisé est le revêtement élaboré à 70 A pendant 15 min. L'objectif de ces analyses est d'identifier la répartition précise des éléments dans l'épaisseur du revêtement, de les quantifier et si possible d'identifier les liaisons présentes.

Dans un premier temps, des caractérisations à la microsonde de Castaing sont venues compléter les analyses EDS réalisées. Une série de pointés a été réalisée sur l'épaisseur du revêtement élaboré Figure III. 55. Les pourcentages atomiques sont constants dans l'épaisseur : 33,2%atSi ± 0,6 ; 61,1%atO ± 0,4 et 5,7%atC ± 0,7. Ces résultats sont proches des analyses EDS du Tableau III. 5. Ils confirment la présence résiduelle de carbone au sein du dépôt. Le ratio O/Si est légèrement inférieur à 2, de l'ordre de 1,85. Certains point aberrants sont dus aux défauts en surface de l'échantillon.

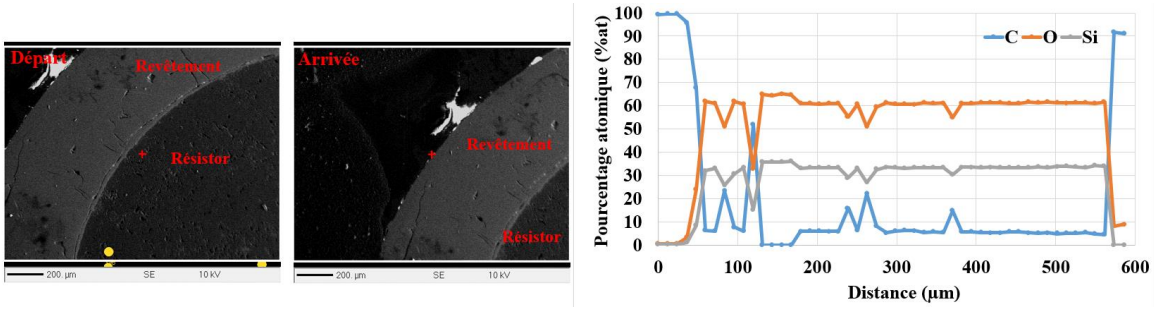


Figure III. 55 : Analyses chimiques réalisées par microsonde de Castaing dans l'épaisseur d'un revêtement élaboré à partir du TMOS (70 A – 15 min)

De façon similaire au TEOS, l'utilisation de la formule établie par Puyoo [259] et des compositions atomiques observées par microsonde de Castaing permettent de classer les liaisons présentes en deux groupes : Si-C et Si-O. En appliquant la formule et à partir des pourcentages atomiques déterminés Figure III. 55, le pourcentage théorique de carbone libre est d'environ 3%at ± 1. Le reste du carbone, soit environ 2,7%at ± 1, est lié à l'élément Si.

Les analyses XPS valident la présence non négligeable de carbone dans le revêtement Figure III. 56 et Figure III. 57. Comme pour le TEOS, une analyse réalisée perpendiculairement à la section, après des décapages successifs en profondeur, témoigne de pourcentages atomiques constants Figure III. 56. Le pourcentage de carbone détecté de 5%atC ± 5 est proche de celui obtenu par analyse microsonde. Cette mesure n'est pas faussée par la contamination de surface ou la métallisation. En revanche, comme pour le TEOS, les pics caractéristiques de chaque élément chimique ne permettent pas de déterminer précisément les liaisons présentes dans ce système Si-O-C. Malgré la contamination de surface lors de l'analyse Figure III. 57, les pics en énergie obtenus pour l'élément Si lors d'une analyse en ligne et en surface de l'échantillon valide en environnement majoritairement SiO_4 car le pic est centré aux alentours de 103,2 eV [144]. La microstructure de l'échantillon et sa propriété d'isolant électrique ne permettent pas une bonne évacuation des charges lors de cette analyse. Les pics en énergie obtenus ne sont pas déconvoluables et des analyses plus spécifiques ne peuvent être réalisées par XPS.

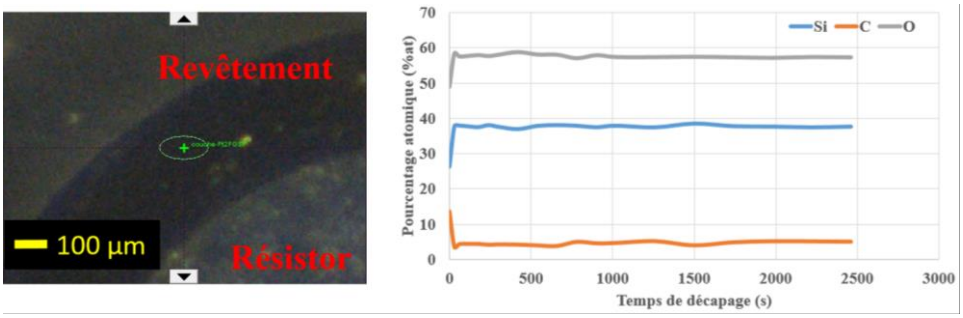


Figure III. 56 : Analyse semi-quantitative XPS des éléments Si, O et C dans le revêtement élaboré à partir du TMOS (décapage en profondeur 0,3 nm/s) (70 A – 15 min)

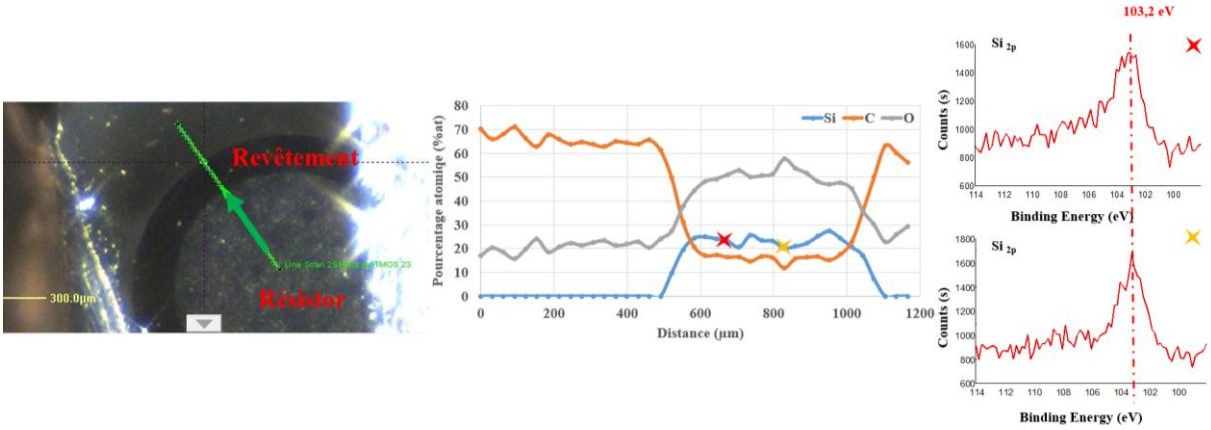


Figure III. 57 : Analyse semi-quantitative XPS des éléments Si, O et C dans le revêtement élaboré à partir du TMOS (analyse en surface) (70 A – 15 min)

Enfin, des analyses IR complètent ces résultats. Une analyse FTIR témoigne de la présence de pics aux alentours de 801 cm^{-1} et de 1090 cm^{-1} avec un épaulement, ces pics sont caractéristiques respectivement des élongations symétriques et asymétriques de la liaison Si-O de la silice [106], [273], [274]. La présence de résidus –OH et –CH n'est pas détectée. Comme pour les échantillons élaborés à partir du TEOS, l'analyse par spectroscopie Raman s'avère plus compliquée : le dépôt fluoresce. Néanmoins, des pics caractéristiques des bandes D (1340 cm^{-1}) et G (1610 cm^{-1}) du carbone libre sont détectés dans plusieurs zones de l'échantillon.

L'utilisation du TMOS en caléfaction a permis d'obtenir des dépôts denses, amorphes et composés de Si, O et C à haute température, supérieure à 1000°C. La cinétique de dépôt est très rapide, de l'ordre de plusieurs microns par seconde, avec une énergie d'activation de l'ordre de 168 kJ/mol ± 25. Néanmoins, les dépôts élaborés contiennent une quantité de carbone non négligeable qui, comme pour le cas du TEOS, est difficile à quantifier et à localiser précisément dans le système. Le pourcentage de carbone détecté dans les matériaux élaborés à partir du TMOS (7%at) est supérieur à celui détecté dans les matériaux élaborés à partir du TEOS (4%at). Les techniques de caractérisations FTIR et XPS valident la présence d'un réseau de silice. Le carbone est certainement présent sous forme de nanodomaines. Des caractérisations par spectroscopie RMN seraient nécessaires pour valider l'absence de liaison Si-C.

II.4. Elaboration de composites

II.4.1. Evolution microstructurale

Parallèlement à l'élaboration de revêtements, la densification des préformes Nextel™312 à partir du TMOS a été réalisée. Afin d'éviter au maximum la formation de nucléation homogène à haute température hors de la préforme, les essais ont été réalisés à 58 A (800°C ± 50°C), 70 A (1030°C ± 50°C) et 80 A (1200°C ± 100°C).

Au plus faible ampérage, après 25 min d'essai, la préforme n'est pas densifiée Figure III. 58. Seul un dépôt est visible en liseré de la préforme. Il correspond à un résidu solide piégé dans la préforme lors du séchage de l'échantillon et de l'évaporation du TMOS. En revanche à 70 A, ce phénomène n'est pas observé. La préforme est partiellement densifiée après 25 min d'élaboration et complétement après 1h d'essai Figure III. 59. Pour 1h de manipulation, la préforme est densifiée avec un pourcentage de porosité de l'ordre de 15% ± 3. D'après les microstructures obtenues, il semble que la porosité soit principalement située entre les fibres.

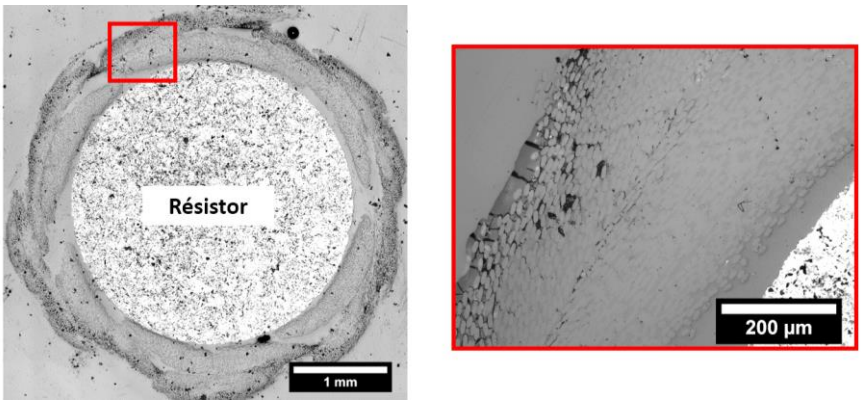


Figure III. 58 : Observations au MEB d'un échantillon élaboré à 58 A pendant 25 min à partir du TMOS

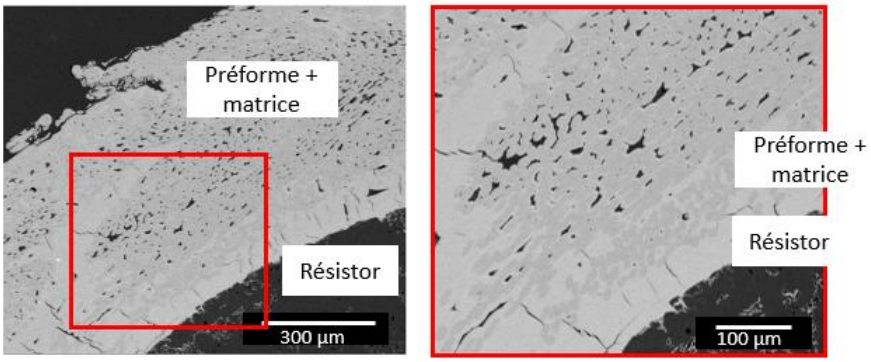


Figure III. 59 : Observations au MEB d'un échantillon élaboré à 70 A pendant 1h à partir du TMOS

Malgré les précautions prises, l'essai à 80 A 15 min réalisé ne permet pas de densifier complétement la préforme Figure III. 60. La cinétique est trop rapide. Un revêtement est réalisé à l'extérieur de la préforme et vient donc bloquer l'apport en TMOS au sein de la préforme.

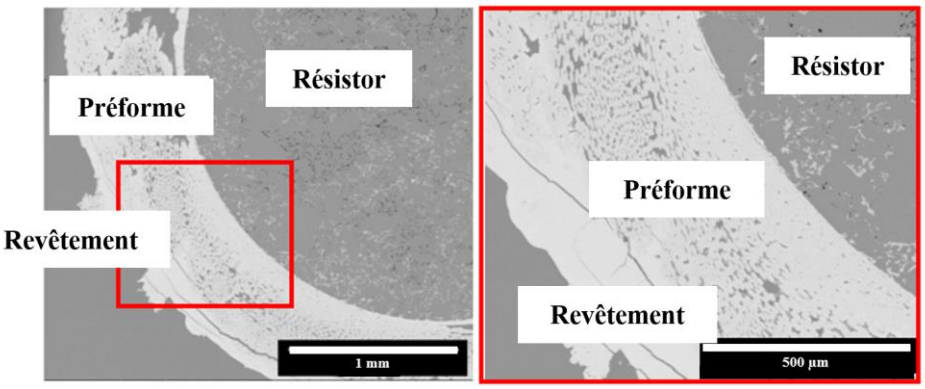


Figure III. 60 : Observations au MEB d'un échantillon élaboré à 80 A pendant 15 min à partir du TMOS

II.4.2. Analyses microstructurales

Des analyses microstructurales et chimiques ont été réalisées sur l'échantillon le plus densifié (Figure III. 59). La matrice obtenue est amorphe et composée d'après des analyses EDS de : 9%atC ± 2 ; 59%atO ± 1 et 32%atSi ± 1. Cette composition est proche de celle observée pour les revêtements élaborés à partir du TMOS dans la partie précédente. Une présence résiduelle de carbone est détectée.

La matrice élaborée est donc de même composition que les dépôts obtenus à partir du TMOS pour des températures similaires. Elle est composée de silice amorphe et d'un pourcentage résiduel de carbone de l'ordre de 7%at. Des analyses XPS n'ont pu être réalisées sur le composite. En effet, la présence de fibres mullite ($3Al_2O_3$-$2SiO_2$) de diamètre 12 µm dans les échantillons et la taille du spot supérieure à 30 µm ne permet pas d'avoir accès à la composition de la matrice seule.

A cause de la présence non négligeable de carbone détectée dans les matériaux, l'élaboration de silice à partir du TMOS par caléfaction n'a pas été poursuivie. Néanmoins, il est possible de comparer ces premiers résultats à ceux obtenus à partir du TEOS et ceux obtenus à partir d'autres techniques d'élaboration.

II.5. Exploitation des résultats expérimentaux et théoriques

A partir des résultats expérimentaux obtenus dans cette partie pour l'élaboration de revêtements et de composites à partir du TMOS par caléfaction, plusieurs observations peuvent être réalisées.

Expérimentalement des différences sont observées lors du procédé de caléfaction entre le TMOS et le TEOS. Les cinétiques de dépôts obtenues avec le TMOS sont supérieures à celles obtenues pour le TEOS. Néanmoins, la température de dépôt pour le TMOS est supérieure à celle nécessaire pour le TEOS. Ces phénomènes impliquent des problèmes de nucléation homogène lors de la densification de préformes avec le TMOS. D'un autre côté, la cinétique moins rapide pour le TEOS engendre des temps plus longs d'élaboration pour une épaisseur équivalente. Ce temps plus long favorise la décomposition du précurseur dans le réacteur et le dépôt d'un système de multicouches.

Les énergies d'activation déterminées par la loi d'Arrhénius sont du même ordre de grandeur pour les deux précurseurs : plusieurs centaines de kJ/mol. Des points supplémentaires seraient nécessaires pour avoir accès à des énergies d'activation dans la même gamme de température. Dans les cas envisagés dans ce manuscrit, les dépôts de multicouches à haute température avec le TEOS ne permettent pas de comparer les énergies d'activation pour une même gamme de température.

Néanmoins, la littérature peut permettre une première interprétation de ces résultats. En effet, comme détaillé dans la Partie synthèse bibliographique, le TMOS est plus stable thermiquement que le TEOS, une température supérieure est nécessaire pour l'amorçage des réactions [100], [154]. Ce phénomène observé lors de la décomposition thermique des précurseurs expliquent certainement les températures d'élaboration supérieures nécessaires lors de l'utilisation du TMOS en caléfaction. De plus, si comme pour le TEOS une corrélation est réalisée avec le mécanisme réactionnel proposé dans la littérature pour la CVD du TMOS, les mécanismes sont différents entre les deux précurseurs : de type radicalaire pour le TMOS et du type β-élimination pour le TEOS. Ces mécanismes engendrent des paramètres expérimentaux différents et des espèces secondaires qui peuvent varier.

Ces différences entre l'utilisation du précurseur TEOS et du précurseur TMOS sont des paramètres expérimentaux qui peuvent expliquer la présence plus importante de carbone dans les matériaux élaborés à partir du TMOS. La température importante nécessaire pour le craquage du TMOS peut engendrer le dépôt de carbone au sein du système. D'autre part, le mécanisme radicalaire et la présence de chaînes carbonées plus petites dans le TMOS que pour le TEOS peuvent aussi favoriser l'insertion d'éléments carbonés légers dans les matériaux élaborés.

Des analyses complémentaires seraient à réaliser telles que les analyses des phases liquides et gazeuses. Des caractérisations chimiques et structurales des matériaux élaborés telles que le MET et la spectroscopie RMN permettraient de conclure sur la présence de carbone au sein du matériau et sur son organisation. Comme pour le TEOS, des comparaisons avec la structure des systèmes Si-O-C peuvent être envisagées : système SiO_2 et nanodomaines de carbone libre [269]–[271]. La composition chimique des systèmes élaborés à partir du TMOS par caléfaction est reportée Figure III. 61.

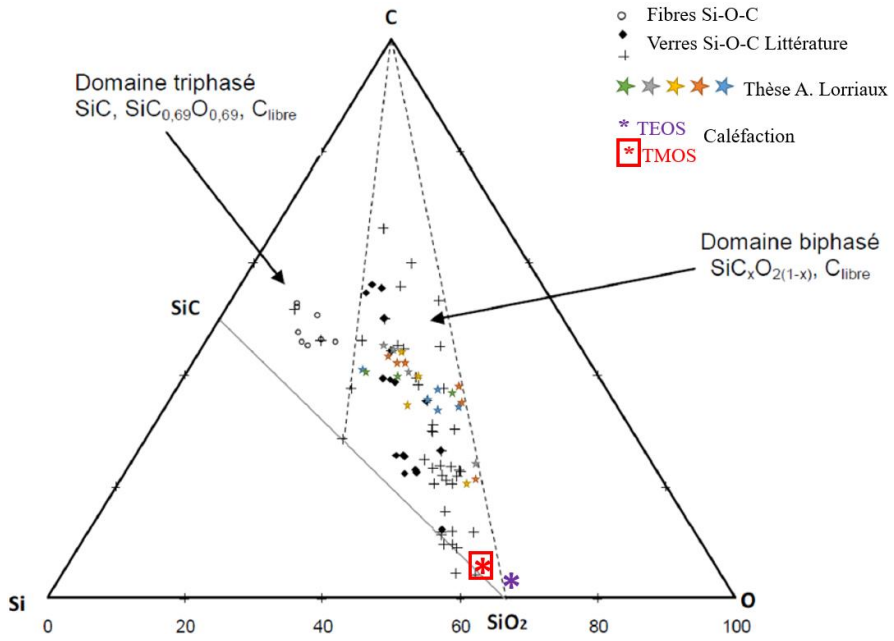


Figure III. 61 : Compositions chimiques reportées sur le diagramme de phase ternaire Si-O-C, données de la littérature et celles obtenues à partir du TEOS et du TMOS par caléfaction [57], [259], [266]

La présence de carbone est donc détectée dans les matériaux élaborés à partir du TMOS par caléfaction. La quantité de carbone détecté est supérieure à celle détectée dans les matériaux élaborés à partir du TEOS alors que la molécule TMOS contient moins de carbone que le TEOS et possède une température d'ébullition plus faible. Ce résultat n'est pas favorable pour l'élaboration de silice par caléfaction à partir du TMOS. A cause de ce pourcentage de carbone, les essais n'ont pas été poursuivis. Des analyses de la phase liquide ainsi que des caractérisations supplémentaires des matériaux élaborés pourraient permettre de valider le processus de décomposition thermique du TMOS proposé dans la littérature et de déterminer précisément la morphologie des matériaux élaborés.

III. Conclusion Chapitre III

Le premier Chapitre expérimental de ce manuscrit a permis l'étude de l'élaboration de revêtements et de matrices composés de silice par caléfaction. Deux précurseurs liquides alcoxydes ont été utilisés : le TEOS et le TMOS.

L'élaboration d'un système oxyde de type silice a permis de mettre en place un protocole expérimental reproductible et fiable qui sera utilisé lors de l'élaboration de systèmes oxydes plus complexes : l'utilisation des préformes tubulaires Nextel™312 et un suivi thermique par l'intermédiaire du calcul de la résistance du résistor au cours des essais (méthode n°2).

Pour les deux précurseurs de la silice envisagés dans ce travail, des résultats similaires sont obtenus. Les matériaux élaborés par caléfaction semblent être composés d'un réseau de silice amorphe et de nanodomaines de carbone. Des composites oxyde/oxyde ont été élaborés en moins d'une heure avec une porosité finale de l'ordre de 15%. Les matrices sont homogènes chimiquement. Ces deux précurseurs possèdent des avantages et des inconvénients. Pour le TEOS, la cinétique d'élaboration est rapide lors de l'élaboration de revêtements et de matrices. Néanmoins, il est nécessaire de contrôler la thermique du système et d'éviter des temps trop longs d'élaboration afin de ne pas élaborer des systèmes de multicouches. Le pourcentage de carbone détecté est inférieur à 5%at. Dans le cas du TMOS, la cinétique d'élaboration est plus rapide que celle obtenue pour le TEOS. Une couche homogène est obtenue. Cependant, la stabilité du TMOS engendre des températures d'élaboration élevées. Le pourcentage de carbone est plus élevé que pour les matériaux élaborés à partir du TEOS, supérieur à 7%at.

L'élaboration de systèmes oxydes a permis de définir les différents phénomènes thermiques à prendre en compte pour l'élaboration de systèmes plus complexes. Par exemple, la propriété d'isolant thermique des matériaux élaborés ne permet pas la densification de pièces d'épaisseur importante.

L'élaboration de revêtements oxydes et de composites oxyde/oxyde par caléfaction est donc possible. L'étude d'un système simple du type silice a permis de faire un parallèle avec les procédés de CVD/CVI et sol-gel. Ces résultats sont encourageants pour l'élaboration de systèmes binaires et ternaires par caléfaction. Un brevet a été déposé et porte sur l'élaboration de composites oxyde/oxyde par caléfaction [275].

Chapitre IV :
Elaboration d'aluminosilicate de baryum par caléfaction

Le dernier chapitre de ce manuscrit se focalise sur l'élaboration de systèmes oxydes plus complexes par caléfaction. Dans un premier temps, une première partie traitera de l'élaboration d'un système binaire Al_2O_3-SiO_2 par caléfaction. A partir des résultats obtenus, l'élaboration du système ternaire aluminosilicate de baryum (BAS) à partir d'un mélange de précurseurs sera ensuite réalisée par caléfaction. Les résultats expérimentaux permettront de conclure sur l'élaboration de composites oxyde/BAS par caléfaction.

I. Elaboration d'un système binaire Al_2O_3-SiO_2 par caléfaction

La première partie de ce chapitre se focalise sur l'élaboration par caléfaction d'un système oxyde binaire Al_2O_3-SiO_2. Dans un premier temps, la démarche expérimentale sera présentée. Une attention particulière sera portée sur le choix du mélange de précurseurs. Une étude thermodynamique permettra d'illustrer les choix envisagés. Dans un second temps, les résultats expérimentaux obtenus seront présentés. Une dernière partie permettra de conclure sur l'élaboration d'un système oxyde binaire par caléfaction.

I.1. Introduction

Après l'élaboration d'un système oxyde simple par caléfaction, il s'avère nécessaire d'étudier un système oxyde intermédiaire, avant le système ternaire BaO-Al_2O_3-SiO_2. En effet, ces systèmes complexes n'ont jamais été étudiés auparavant par caléfaction. Les essais se sont toujours focalisés sur l'élaboration de systèmes oxydes sans mélange de précurseurs.

Le système binaire choisi pour cette étude est le système aluminosilicate Al_2O_3-SiO_2. La seule phase stable cristallisée de ce système à pression atmosphérique est la mullite de formule $3Al_2O_3$ - $2SiO_2$. Lors de son élaboration par caléfaction, un mélange de précurseurs liquides est envisagé. A partir des résultats obtenus dans le chapitre précédent, le TEOS a été retenu pour l'apport des éléments Si-O. Pour Al-O, des essais présentés dans ce chapitre permettront de mettre en avant l'utilisation d'un autre précurseur.

L'objectif de cette partie n'étant pas l'élaboration d'un composite mais l'étude de faisabilité d'un système binaire, seuls des revêtements Al_2O_3-SiO_2 ont été élaborés. Le principal enjeu de cette partie est l'étude chimique du matériau obtenu. En effet, l'utilisation d'un mélange de précurseurs suscite de nombreuses interrogations principalement liées à la possible hétérogénéité chimique du matériau élaboré.

I.2. Démarche expérimentale

Afin d'appréhender au mieux ce système binaire, la première partie de l'étude consiste à élaborer des matériaux Al-O par caléfaction. Un des précurseurs testés étant sensible à l'air, tous les essais présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans le montage avec une ampoule de coulée (Chapitre II). Ces essais préliminaires permettent de sélectionner un précurseur pour l'élaboration par la suite du système binaire Al_2O_3-SiO_2.

Pour le système Al_2O_3-SiO_2, il s'avère nécessaire de bien choisir la composition du mélange de précurseurs et d'étudier sa possible réactivité. La première étape du travail consiste à analyser la stabilité

et la réactivité des précurseurs par différentes techniques. Parallèlement, des simulations ont été réalisées sur le logiciel Thermo-Calc® [252]–[256], [276]. Ces résultats décrits dans la partie suivante permettent l'étude thermodynamique en température des phases solides et gazeuses formées en fonction du mélange initial de précurseurs. A partir de ces résultats théoriques, les mélanges optimisés pour l'élaboration de mullite ont été utilisés pour l'élaboration par caléfaction. Les revêtements obtenus ont été caractérisés par MO, MEB EDS et DRX. Ces résultats expérimentaux seront comparés aux simulations thermodynamiques. Les compositions des mélanges sont indiquées en proportions molaires.

I.3. Elaboration du système Al-O

I.3.1. Choix du précurseur

Pour l'élaboration du système Al-O par caléfaction, plusieurs précurseurs peuvent être envisagés. L'objectif final de la thèse étant l'élaboration de l'aluminosilicate de baryum (BAS) par un mélange de précurseurs, les précurseurs testés sont tous utilisés dans la littérature pour élaborer du BAS par voie sol-gel.

D'après la littérature, deux précurseurs répondant aux critères du procédé de caléfaction peuvent être utilisés : l'aluminium tri-sec butoxyde (ATSB) et l'isopropoxyde d'aluminium dissous dans l'isopropanol (Figure IV. 1).

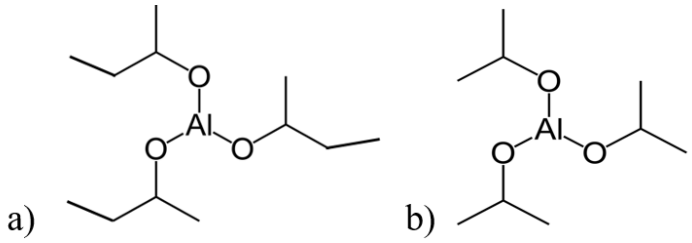


Figure IV. 1 : a) ATSB, b) Isopropoxyde d'aluminium

Ces deux précurseurs sont utilisés en voie sol-gel [164], [180], [208]–[212], [214], [215]. L'isopropoxyde d'aluminium présente l'avantage d'être dissous dans l'isopropanol possédant une température d'ébullition inférieure à 100°C. Les inconvénients principaux sont la possible reprécipitation de l'isopropoxyde d'aluminium pendant l'ébullition et le dépôt de carbone dû à la présence de l'alcool. En comparaison, l'ATSB possède une température d'ébullition plus élevée que l'isopropanol, supérieure à 206°C. De plus, il est sensible à l'air et visqueux. Néanmoins, il est utilisé en CVD à la place du chlorure d'aluminium [40], [277], [278]. D'autre part, l'ATSB mélangé au TEOS permet d'élaborer de l'alumine et de l'aluminosilicate par voie sol-gel [278]–[281] et par CVD à des températures inférieures à 700°C [281]–[283].

I.3.2. Résultats expérimentaux

I.3.2.a) Isopropoxyde d'aluminium

Dans un premier temps, des essais ont été réalisés dans le réacteur de caléfaction à partir d'isopropoxyde d'aluminium. La première étape est la préparation du précurseur liquide. Il faut dissoudre la poudre d'isopropoxyde d'aluminium dans de l'isopropanol. D'après la littérature [27], [214], l'isopropoxyde d'aluminium se dissout en proportion molaire 1 : 19 ([$C_{idéale}$]) dans de l'isopropanol anhydre sous agitation et chauffage (environ 50°C). La poudre s'hydrolysant rapidement, le mélange est réalisé sous azote. Après différents essais, il s'avère que la poudre se dissout difficilement dans l'isopropanol dans les conditions de la littérature [27], [214]. Une partie de la poudre doit déjà être hydrolysée. La quantité de poudre a donc été diminuée pour atteindre 1/2[$C_{idéale}$] et 3/4[$C_{idéale}$]. L'objectif est d'améliorer la solubilité de la poudre. Les solutions obtenues sont blanches et opaques. Il reste des particules en suspension malgré un temps d'agitation à chaud de plusieurs jours.

A partir de ces solutions, des essais de densification ont été réalisés par caléfaction. Les essais ont été réalisés à 45 A pendant 1h10 afin de maximiser le temps de densification, soit une température de 700°C ± 50°C. Les microstructures des échantillons élaborés à partir des deux mélanges sont présentées Figure IV. 2.

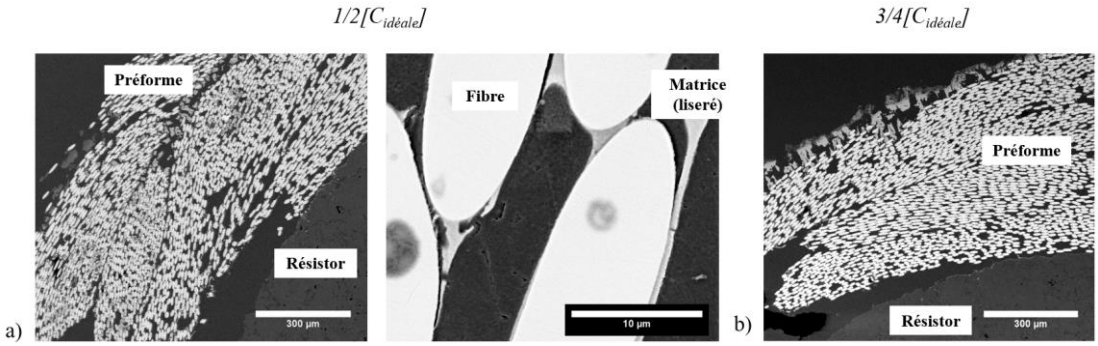


Figure IV. 2 : Observations au MEB des échantillons réalisés à partir du mélange a) 1/2[$C_{idéale}$] b) 3/4[$C_{idéale}$]

Pour les deux mélanges testés, les préformes ne sont pas densifiées après essais. A fort grandissement, un liseré est observé autour des fibres proches du résistor en graphite. Ce dépôt est composé d'après différents pointés réalisés par analyse EDS de 5%atC ± 1 ; 64%atO ± 2 et 31%atAl ± 2. Du carbone résiduel est observé. Cette composition est éloignée de la composition de l'alumine Al_2O_3.

Afin d'améliorer la densification, un essai supplémentaire a été réalisé à partir du mélange 1/2[$C_{idéale}$]. Dans ce cas, des paliers en intensité ont été réalisés de 30 A à 60 A, par pas de 5 A toutes les 5 min. Un dernier palier de 10 min à 65 A a été réalisé. L'objectif dans cet essai est de tester une augmentation progressive de la température pour atteindre au final 1020°C ± 20°C. Après élaboration, l'échantillon obtenu est recouvert d'un revêtement blanc Figure IV. 3 a). Après évaporation du solvant résiduel dans une étuve, la couche s'avère être peu adhérente à la préforme Figure IV. 3 b). L'analyse

DRX ne permet pas de trancher sur la cristallinité du dépôt à partir des pics obtenus Figure IV. 4. Le revêtement est certainement composé d'une phase amorphe, de boehmite et/ou d'hydroxyde d'aluminium.

Figure IV. 3 : Echantillon élaboré à partir du mélange 1/2[$C_{idéale}$] a) après caléfaction b) après caléfaction et séchage à l'étuve à 60°C 1h

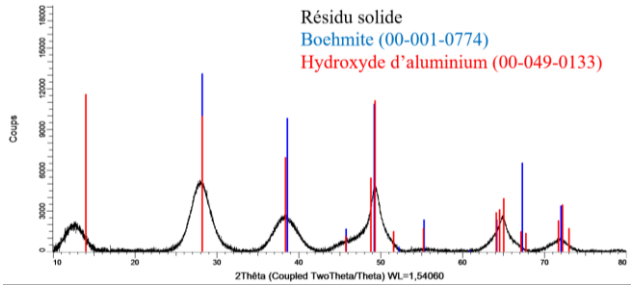


Figure IV. 4 : Diffractogramme du résidu solide sur l'échantillon élaboré à partir du mélange 1/2[$C_{idéale}$] après caléfaction et séchage à l'étuve à 60°C 1h

Pour cet essai, la préforme n'est pas densifiée Figure IV. 5. Un système de multicouche est visible à fort grandissement autour des fibres. Il est composé de deux couches d'une épaisseur de l'ordre du micromètre. La couche proche des fibres est composée d'après analyse EDS de 22%atC ± 4 ; 49%atO ± 1 et 29%atAl ± 2. La deuxième couche est composée à 100% de carbone. Il y a donc eu dans un premier temps un dépôt issu de l'isopropoxyde d'aluminium. Cependant, comme présagé l'isopropanol induit un dépôt de carbone à plus haute température.

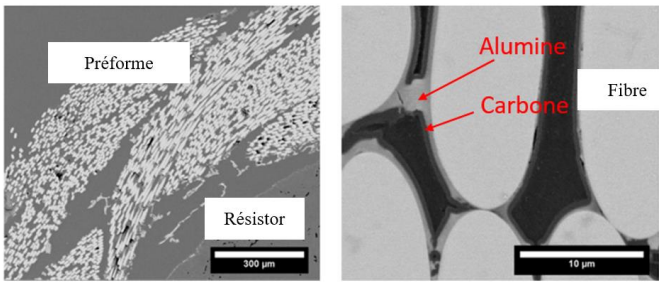


Figure IV. 5 : Observations au MEB de l'échantillon réalisé à partir du mélange 1/2[$C_{idéale}$]

Les résultats obtenus avec le précurseur isopropoxyde d'aluminium n'ont pas été concluants. Malgré 1h10 de manipulation, la densification de la préforme n'a pas lieu. D'autres solvants tels que l'éthanol absolu ou l'éthanol ont été envisagés pour dissoudre la poudre mais sans résultat.

I.3.2.b) Aluminium tri-sec butoxyde

Le second précurseur testé dans ce travail pour le système Al-O est l'aluminium tri-sec butoxyde (ATSB). Ce précurseur étant très sensible à l'air, il est manipulé sous boîte à gants. Le montage utilisé possède une ampoule de coulée (Chapitre II). Afin de densifier les préformes, plusieurs essais à intensité

constante ont été réalisés. L'intensité est restée constante pendant 32 min. Les essais ont été réalisés à 65A (T=1120°C ± 25°C), 55A (T=920°C ± 20°C), 50A (T=800°C ± 20°C) et 45A (T=700°C ± 50°C). L'objectif de ces essais est d'évaluer l'influence de la température sur la densification pour des temps proches de ceux utilisés avec le TEOS. Les microstructures des échantillons obtenus sont présentées Figure IV. 6.

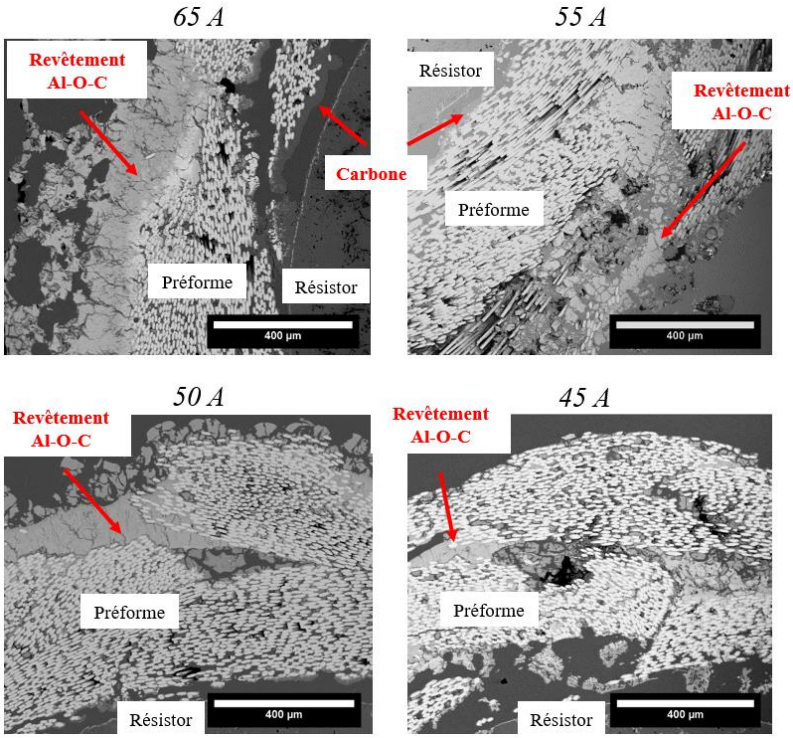


Figure IV. 6 : Observations MEB des échantillons réalisés à partir de ATSB par caléfaction pour 32 min d'essai

Quelle que soit l'intensité pour 32 min d'essai, les préformes ne sont pas densifiées dans les zones proches du résistor. En revanche, plus l'ampérage est élevé, plus du carbone est détecté dans ces zones comme en témoignent les liserés plus foncés pour 65 A et 55 A proches du résistor Figure IV. 6. Parallèlement à ces résultats, avec l'augmentation du palier en intensité, un revêtement vient recouvrir l'ensemble de la préforme et donc bloquer l'apport de matière à l'intérieur de celle-ci. Expérimentalement pour 65 A et 55 A, de la floculation est observée au sein du précurseur liquide. Ces phénomènes témoignent de nucléation au sein du système pour un ampérage supérieur à 50 A. A partir de ces résultats, un ampérage trop élevé est donc à proscrire pour la densification d'un préforme à partir d'ATSB. En effet, il induit une température élevée et donc le dépôt de carbone au sein de la préforme ainsi que de la nucléation au sein du précurseur.

Pour les ampérages plus faibles, les préformes ne sont que partiellement densifiées d'après la Figure IV. 6 après 32 min d'essai. Pour améliorer la densification, des essais complémentaires ont été réalisés avec une durée de 1h10. Les microstructures obtenues Figure IV. 7 ne sont pas différentes de celles obtenues à 50 A et 45 A 32 min Figure IV. 6. Dans tous les cas, les préformes ne sont que partiellement densifiées. En revanche, plus le temps de manipulation augmente, plus le revêtement hors

de la performe est épais. Dans les zones densifiées, des analyses EDS réalisées au MEB dans ces échantillons témoignent d'une composition atomique de 9%atC ± 2 ; 29%atAl ± 2 et 62%atO ± 4. Certaines zones plus foncées Figure IV. 8 ont une concentration plus élevée en carbone (jusqu'à 13%at). Les systèmes élaborés sont amorphes par analyse DRX.

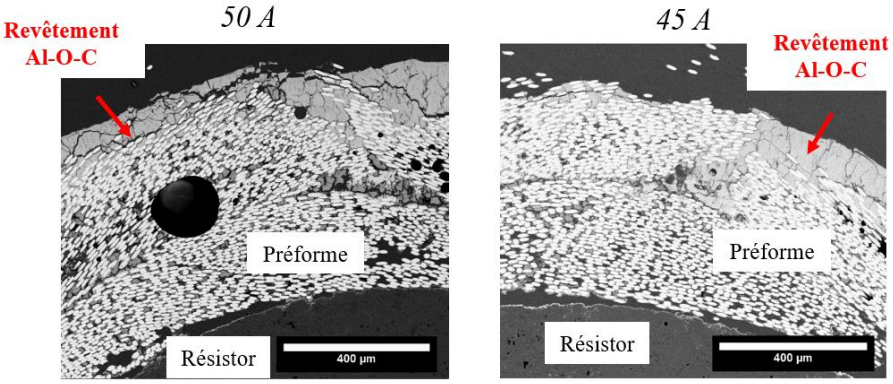


Figure IV. 7 : Observations MEB des échantillons réalisés à partir de ATSB par caléfaction 1h10

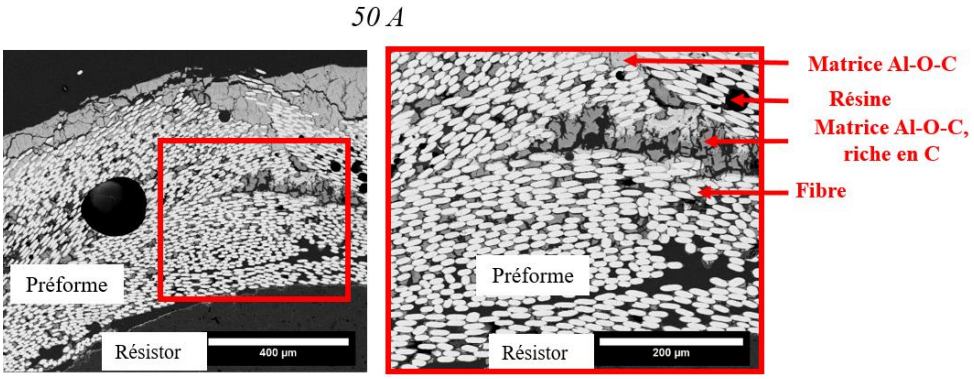


Figure IV. 8 : Observations MEB de l'échantillon réalisé à partir de ATSB par caléfaction 1h10 50 A

L'utilisation d'ATSB en caléfaction permet donc d'élaborer des systèmes Al-O avec un pourcentage résiduel de carbone. Les échantillons obtenus ne sont que partiellement densifiés. Des essais supplémentaires avec une pompe à vide ont par exemple été réalisés afin d'améliorer l'infiltration du précurseur dans la préforme avant la montée en température. Ces cycles de pompage n'ont pas permis d'améliorer la densification finale. L'ATSB étant visqueux, une montée plus progressive en température pourrait permettre l'infiltration du précurseur dans la préforme et donc l'amélioration de la densification finale. D'autre part, lors de son utilisation en CVI/CVD, l'ATSB est utilisé à des températures basses, inférieures à 700°C car de la nucléation en phase gazeuse est observée à plus haute température [281]–[283]. Les résultats obtenus ici témoignent bien du même problème par caléfaction. Ils valident, comme pour la CVI/CVD, l'utilisation d'ATSB à des températures plus basses que celles utilisées pour élaborer par exemple Si-O à partir du TEOS.

Même si les préformes ne sont que partiellement densifiées, les résultats obtenus avec l'ATSB sont plus prometteurs que ceux obtenus avec l'isopropoxyde d'aluminium. Par exemple pour les mêmes conditions expérimentales, 45 A 1h10, la préforme n'est pas densifiée à partir de

l'isopropoxyde d'aluminium alors que pour l'utilisation d'ATSB elle l'est partiellement. Ajouté à ces résultats, l'utilisation de ce précurseur en voie gazeuse avec le TEOS, l'ATSB a été retenu pour l'élaboration d'un système binaire Al_2O_3-SiO_2 et du système ternaire BaO-Al_2O_3-SiO_2. La partie suivante se focalise sur l'élaboration du système binaire à partir du mélange de précurseurs TEOS/ATSB.

I.4. Elaboration du système Al_2O_3-SiO_2

I.4.1. Etude préliminaire de la stabilité et de la réactivité du mélange de précurseurs

Dans un premier temps, le travail s'est focalisé sur la stabilité et la réactivité des deux précurseurs sélectionnés : TEOS et ATSB. En effet, la réactivité des précurseurs entre eux durant le processus de mélange peut modifier le système. Pour rappel, pour une utilisation optimale lors du procédé de caléfaction, le mélange de précurseurs doit rester liquide et permettre une ébullition rapide et homogène du mélange. Le mélange doit rester homogène afin de favoriser l'élaboration d'un matériau homogène structuralement et chimiquement. L'un des inconvénients lors de l'utilisation de ces précurseurs utilisés en voie sol-gel (Chapitre I Partie III) est la possible formation de gel ou de particules solides par réactions entre les deux précurseurs ou par hydrolyse [278], [279], [281].

Afin de vérifier l'homogénéité et la stabilité du mélange, plusieurs essais peuvent être réalisés. Des mesures de tension de surface ont par exemple été réalisées au LCTS par la méthode du dynamomètre de Du Noüy présentée Chapitre II. Ces valeurs sont caractéristiques des interactions moléculaires dans les fluides. Les valeurs obtenues pour le TEOS et ATSB sont respectivement de 24 mN/m ± 2 et 35 mN/m ± 2. Ces deux valeurs étant proches, lors du mélange des deux précurseurs, les interactions moléculaires au sein du TEOS et de ATSB vont être équivalentes. Il n'y aura donc certainement pas d'attractivité préférentielle entre les espèces : le mélange entre les deux espèces est favorable.

Pour évaluer la stabilité chimique du mélange TEOS/ATSB, des analyses FTIR ont été réalisées pour plusieurs compositions. L'objectif de ces mesures est d'étudier à température ambiante la stabilité du mélange. Dans un premier temps, des mesures ont été réalisées sur le TEOS et l'ATSB. Ces spectres en Annexe 5 sont les spectres de références des deux précurseurs. Ils sont en adéquation avec les spectres FTIR présents dans les bases de données [276], [284].

Dans un second temps, les mêmes analyses ont été réalisées sur deux mélanges TEOS/ATSB : 1TEOS / 1ATSB et 1TEOS / 3ATSB (rapport molaire). Le mélange 1TEOS / 3ATSB correspond aux proportions stœchiométriques pour obtenir de la mullite. Lors de ces analyses, la stabilité des mélanges a été évaluée. En effet, plusieurs spectres ont été enregistrés durant 20 min à température ambiante. Les spectres obtenus pour chaque mélange à t=0 et t=20 min sont en Annexe 5.

Pour les deux compositions testées à température ambiante, les spectres obtenus à t=0 et t=20 min sont identiques. Les deux spectres pour chaque mélange se superposent quel que soit le temps comme illustré en Figure IV. 9 avec le mélange 1TEOS / 1ATSB. Le mélange TEOS/ATSB est donc stable dans le temps. Ce résultat est intéressant puisqu'expérimentalement, un lapse de temps est nécessaire entre le mélange des précurseurs dans la boîte à gants et la montée en température au sein du réacteur de caléfaction. Concernant les bandes présentes sur les spectres Figure IV. 10, elles sont toutes caractéristiques du TEOS et d'ATSB. Aucune bande supplémentaire n'est détectée.

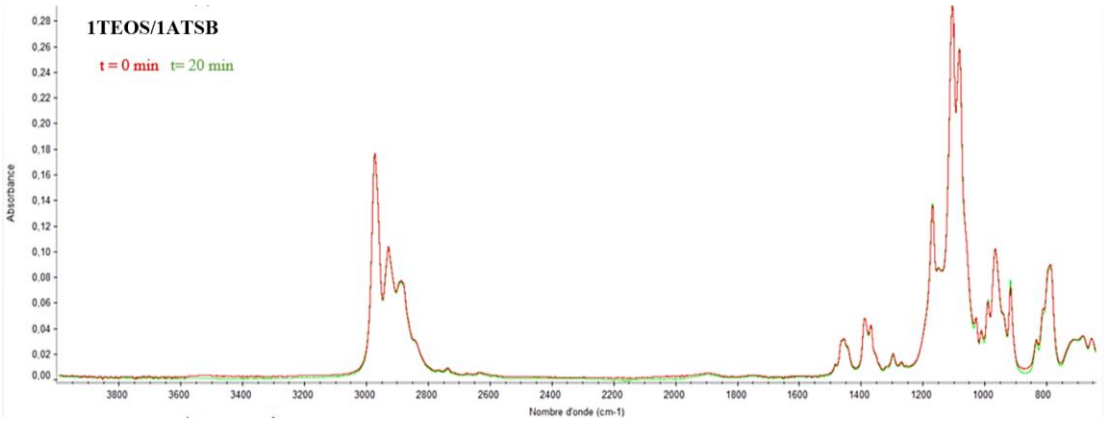


Figure IV. 9 : Spectres FTIR du mélange 1TEOS / 1ATSB à t=0 min et t=20 min à température ambiante

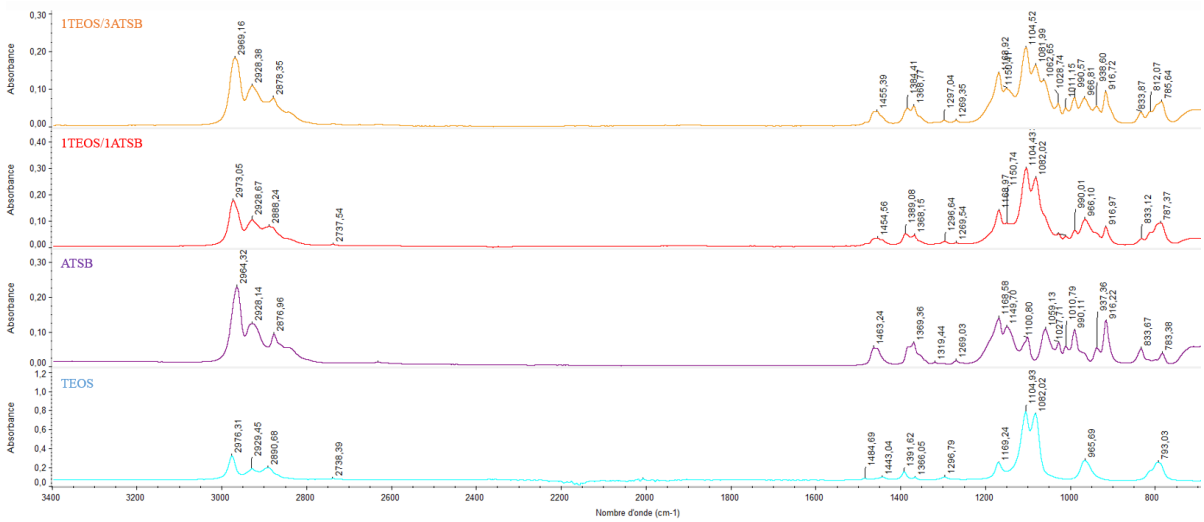


Figure IV. 10 : Spectres FTIR des mélanges 1TEOS / 3ATSB et 1TEOS / 1ATSB, d'ATSB et du TEOS à température ambiante

Enfin, une dernière technique de caractérisation est venue compléter ces résultats. Dans ce cas, c'est la réactivité du mélange en température qui a été étudiée. Des essais d'ATG ont été réalisés sur le mélange TEOS/ATSB à l'IRCER de Limoges. Dans ces essais, une montée en température va permettre d'observer l'ébullition du mélange et ainsi l'évaporation des constituants. Le protocole effectué est présenté dans le Chapitre Matériaux et Méthodes. Les essais ont été menés sur le TEOS et l'ATSB ainsi que sur deux mélanges de ces précurseurs. Le Tableau IV. 1 récapitule la composition des différents essais réalisés, les évènements thermiques observés ainsi que le pourcentage de masse résiduelle solide

à la fin de chaque essai. Les courbes ATG et de spectrométrie de masse obtenues pour chaque échantillon sous argon sont répertoriées de la Figure IV. 11 à la Figure IV. 14. Sur chaque figure, la courbe rouge correspond à la perte de masse en fonction de la température et en fonction du temps. Les valeurs de 2 à 193 sont les valeurs des m/z (masse sur charge) observées, soit des masses molaires des fragments détectés en spectrométrie de masse, en fonction du temps. Chaque courbe est caractéristique d'un rapport m/z spécifique. Dans le cas des mélanges, les évènements thermiques sont entourés en rouge.

Tableau IV. 1 : Composition (%mol) en précurseurs des différents échantillons testés et résultats obtenus par ATG à partir des précurseurs TEOS et ATSB

Echantillons	TEOS	ATSB	Evènements thermiques	Masse résiduelle finale (%m)
A	100		56°C<T<146°C (Evaporation TEOS)	20%
B		100	61°C<T<279°C (Evaporation ATSB)	9%
C (Composition stœchiométrique mullite)	25	75	T<81°C ; 81°C<T<203°C; 203°C<T<304°C	19%
D (1TEOS/1ATSB)	50	50	T<81°C ; 81°C<T<141°C; 141°C<T<285°C	14%

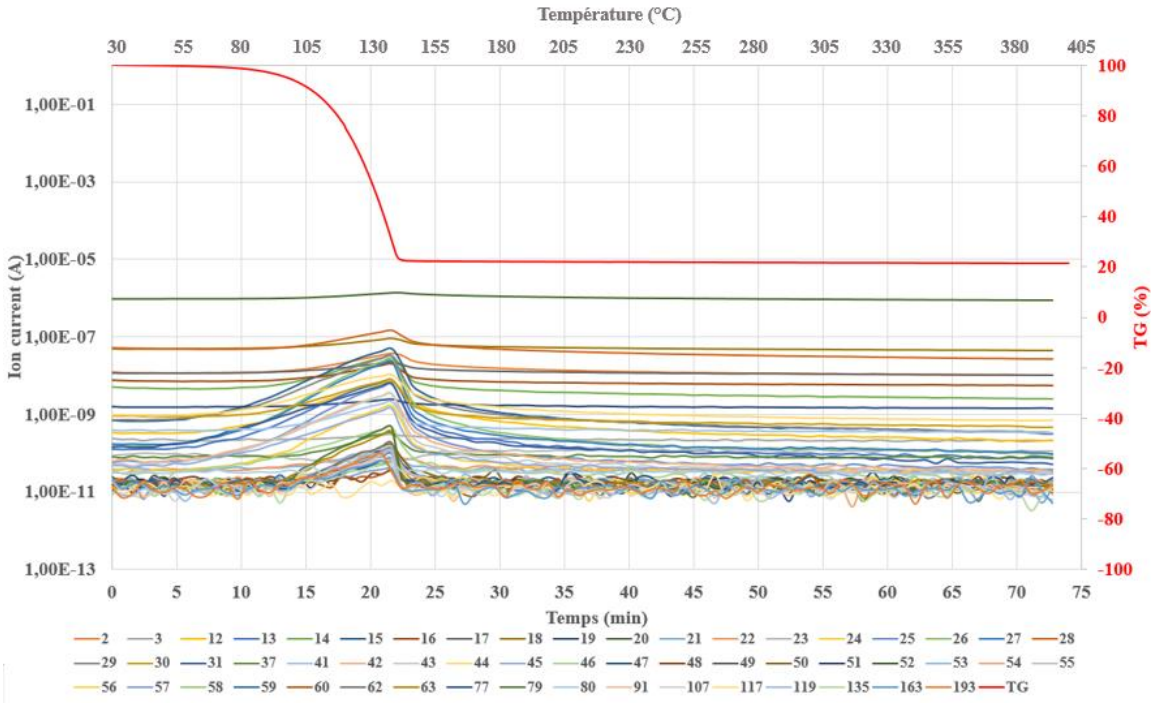


Figure IV. 11 : Suivi massique (rouge) en % en fonction du temps (min) et de la température (°C) et espèces détectées par spectrométrie de masse en fonction du temps (min) pour l'échantillon ***A (100%TEOS)***

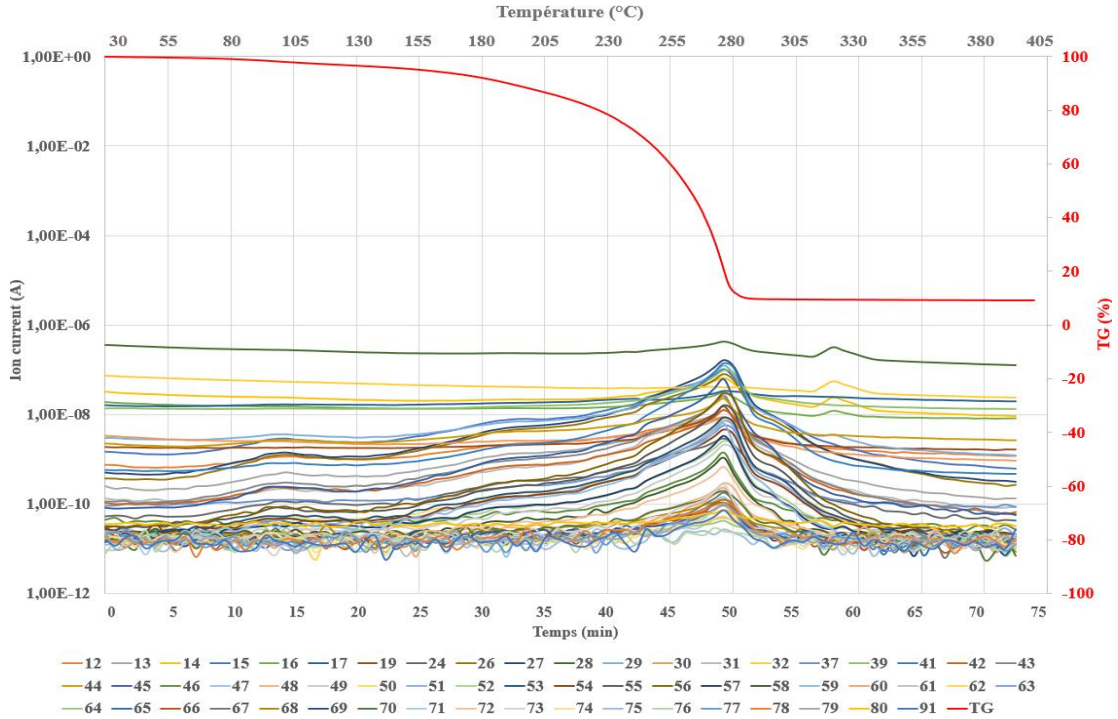


Figure IV. 12 : Suivi massique (rouge) en % en fonction du temps (min) et de la température (°C) et espèces détectées par spectrométrie de masse en fonction du temps (min) pour l'échantillon ***B (100%ATSB)***

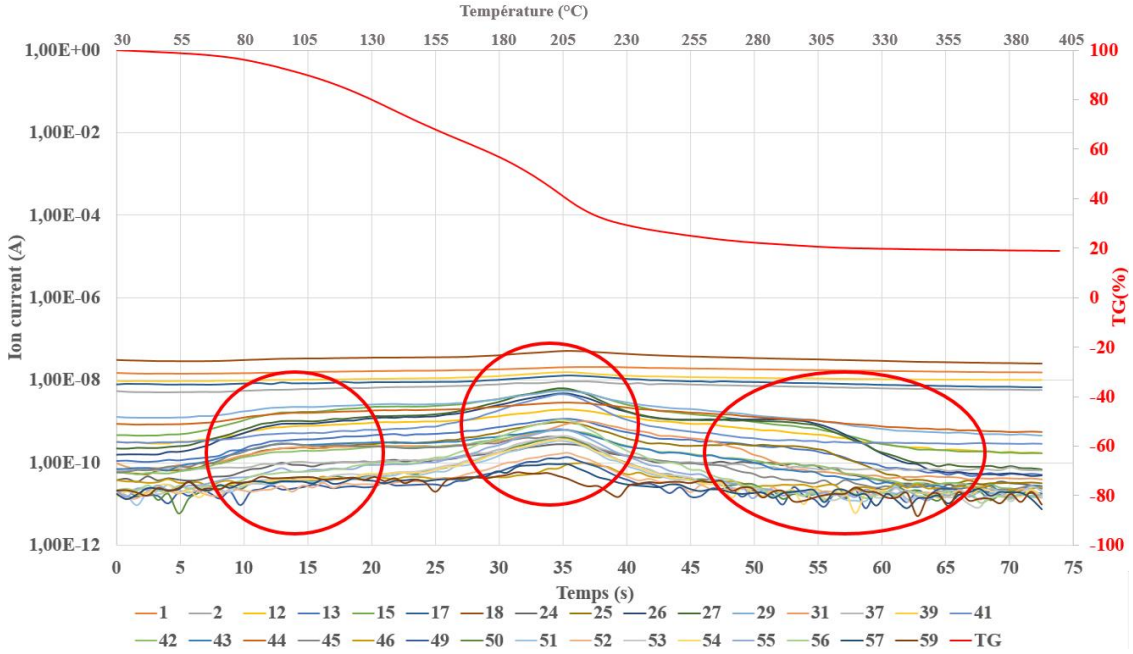


Figure IV. 13 : Suivi massique (rouge) en % en fonction du temps (min) et de la température (°C) et espèces détectées par spectrométrie de masse en fonction du temps (min) pour l'échantillon ***C (1TEOS / 3ATSB)***

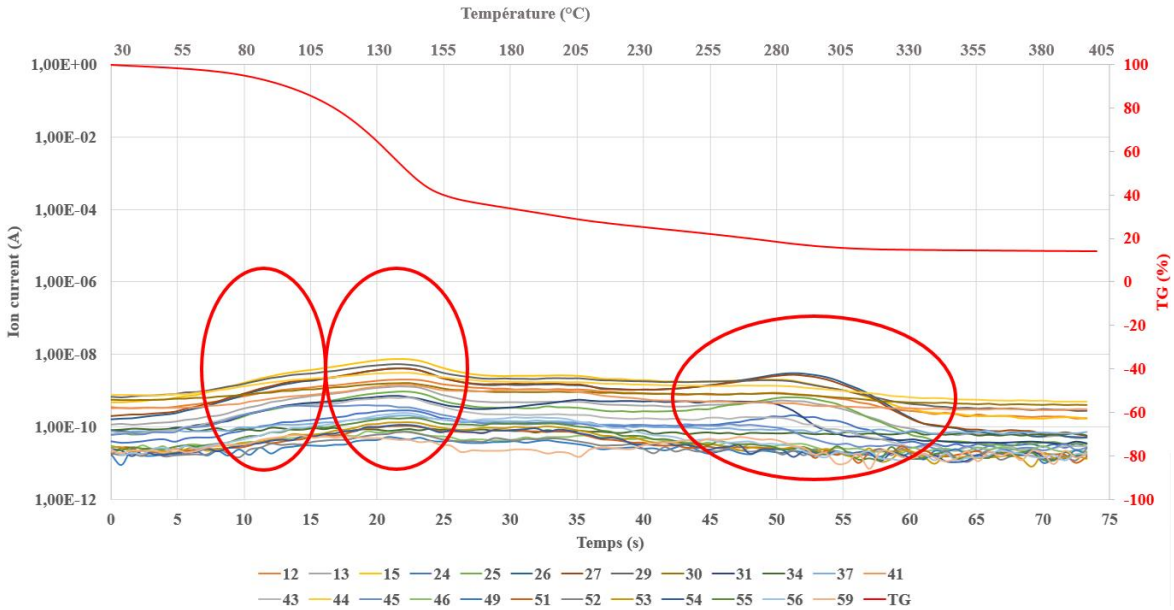


Figure IV. 14 : Suivi massique (rouge) en % en fonction du temps (min) et de la température (°C) et espèces détectées par spectrométrie de masse en fonction du temps (min) pour l'échantillon ***D (1TEOS / 1ATSB)***

Les premiers essais Figure IV. 11 et Figure IV. 12 sont caractéristiques respectivement du TEOS et de ATSB : la perte de masse correspond à l'évaporation du précurseur. Cependant, tout le précurseur ne s'évapore pas puisque dans les deux essais un résidu solide est présent à la fin du cycle thermique dans le creuset. Ces résidus sont certainement des résidus oxydes amorphes du même type que ceux élaborés par voie sol-gel. Pour les mélanges de TEOS et d'ATSB (C et D) Figure IV. 13 et Figure IV. 14, dans les deux cas, trois événements thermiques similaires sont observés. Ces évènements ne correspondent cependant pas aux températures des évènements du TEOS seul et de ATSB seul (A et B). Un pourcentage de résidu solide plus important est obtenu dans le cas C (1TEOS / 3ATSB). La présence de ces trois événements thermiques pour un mélange de deux précurseurs témoigne d'interactions entre les constituants lors de la montée en température telles que la formation d'azéotropes ou bien une réaction chimique. De plus, d'après les suivis massiques, la perte de masse est progressive au cours de la montée en température pour les deux mélanges. Il n'y a pas de ségrégation des constituants avec une première perte de masse caractéristique du TEOS et une seconde perte de masse caractéristique de l'ATSB. Ce phénomène est intéressant car il favorise la formation d'une phase gazeuse constituée certainement de tous les éléments chimiques. Il évite ainsi le dépôt d'un système de multicouches composé seulement d'une alternance de silice et d'alumine.

Concernant l'analyse des gaz détectés par spectrométrie de masse, l'objectif est d'identifier des rapports m/z spécifiques au TEOS et à l'ATSB. Les rapport m/z peuvent correspondre à des fragments issus directement des molécules TEOS et ATSB ou bien à des recombinaisons de fragments. Dans le cas du TEOS par exemple, le rapport m/z le plus élevé correspond au fragment du TEOS $(OC_2H_5)_3SiOCH_2^+$ (m/z=193). Les fragments majoritairement détectés ont des rapports m/z inférieurs à 50. Pour l'ATSB, contrairement au TEOS, aucun fragment avec un m/z supérieur à 91 n'a été détecté.

L'appareil détecte jusqu'à m/z=200. La molécule se fragmente en molécules de masses molaires différentes. En comparant plus spécifiquement une à une les courbes obtenues pour le TEOS et pour l'ATSB, il est possible de déterminer les fragments spécifiques à chaque précurseur (Tableau IV. 2). En comparant ces valeurs à celles obtenues pour les mélanges C et D, il est possible d'observer qu'aucun pic caractéristique de ATSB n'est observé pour les gaz issus des mélanges. En revanche, certains pics propres au TEOS se retrouvent dans le mélange D et plus particulièrement dans le mélange C. Il est possible d'attribuer certains pics aux fragments suivants : m/z=2 H_2^+, m/z=18 H_2O^+, m/z=25 C_2H^+ [285], [286]. Ces fragments ne sont pas directement liés à la molécule TEOS mais issus de sa décomposition en fragments plus petits ou pour H_2O^+ aux impuretés présentes dans le précurseur. Pour plus de détails, les fragments classiques détectés par cette technique et leur m/z associé sont regroupés Annexe 6.

Tableau IV. 2 : Rapports m/z obtenus à partir des analyses par spectroscopie de masse des gaz issus des essais ATG

Echantillons	Rapports m/z spécifiques à chaque précurseur
TEOS	2; 3; 18; 20; 21; 22; 23; 25; 107; 117; 119; 135; 163; 193
ATSB	32; 39; 61; 64; 65; 66; 67; 68; 69; 70; 71; 72; 73; 74; 75; 76; 78
	Rapports m/z des mélanges
C	1; 2; 12; 13; 15; 17; 18; 24; 25; 26; 27; 29; 31; 37; 39; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 49; 50; 51; 52; 53; 54; 55; 56; 57; 59
D	12; 13; 15; 24; 25; 26; 27; 29; 30; 31; 34; 37; 41; 43; 44; 45; 46; 49; 51; 52; 53; 54; 55; 56; 59

Au bilan, les résultats obtenus pour les mélanges sont complexes. De nombreuses masses varient : les molécules se fragmentent en molécules de masses molaires différentes. D'autre part, les pics spécifiques au TEOS et à l'ATSB ne sont pas détectés pour les mélanges. Les pics sont communs au TEOS et à l'ATSB. Il n'est donc pas possible de lier un évènement thermique à un précurseur spécifique. Ce résultat conforte l'hypothèse de réactions chimiques au sein du mélange de précurseurs lors de la montée en température et l'évaporation globale du système.

L'étude de la stabilité et de la réactivité du mélange TEOS/ATSB par mesure de tension de surface, par FTIR et par ATG a permis de mettre en avant plusieurs phénomènes. A partir des mesures de tension de surface des précurseurs, le mélange de ces deux précurseurs alcoxydes semble être favorable. Cette miscibilité permet d'obtenir un mélange initial de précurseurs homogène qui favorise l'élaboration d'un revêtement homogène chimiquement. Ce résultat n'est pas étonnant puisqu'en voie sol-gel le mélange TEOS/ATSB est reconnu pour former après agitation une solution homogène [279]. En complément, les analyses FTIR ont permis de mettre en avant la stabilité chimique à température ambiante de ce mélange avant la montée en température. Enfin, les analyses ATG ont, quant à elles, permis de valider la présence d'interactions moléculaires au sein du mélange TEOS/ATSB lors de la montée en température. Ces interactions sont favorables à l'évaporation simultanée des espèces présentes dans le mélange et donc au dépôt d'un système tel que la mullite. La vitesse de montée en température de l'ATG (5°C/min) est très différente de la vitesse réelle de montée en température du

réacteur de caléfaction qui est bien plus rapide. Ce point sera donc à prendre en compte lors de l'analyse des résultats expérimentaux.

Ces résultats sont encourageants pour l'utilisation du mélange TEOS/ATSB dans l'objectif d'élaborer un système binaire par caléfaction et valident son utilisation dans la suite de la thèse.

I.4.2. Etude thermodynamique du mélange

Après avoir étudié la stabilité et la réactivité du mélange TEOS/ATSB, il s'avère nécessaire d'optimiser la concentration en TEOS et en ATSB du mélange afin d'élaborer un système tel que la mullite. Pour cette optimisation, le logiciel de calculs Thermo-Calc® a été utilisé. Les simulations thermodynamiques de ce logiciel sont destinées à présélectionner les proportions TEOS/ATSB des mélanges qui favorisent thermodynamiquement la formation de mullite. En effet, dans le système Al_2O_3-SiO_2, seul le composé mullite est stable à pression atmosphérique Figure IV. 15.

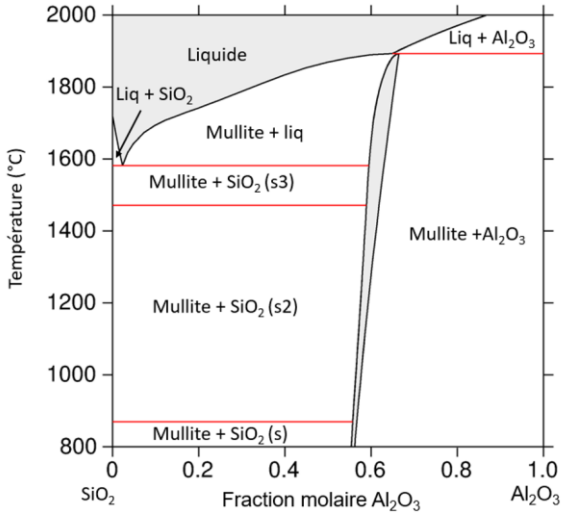


Figure IV. 15 : Diagramme de phases du système SiO_2 – Al_2O_3 [252]

Le logiciel Thermo-Calc® permet de simuler à partir de la composition atomique du mélange donné, les phases gazeuses et solides formées simultanément en fonction de la température. Par exemple, pour un mélange TEOS/ATSB correspondant à la stœchiométrie de la mullite ($2SiO_2$ - $3Al_2O_3$) pour les éléments Si et Al, le mélange doit contenir 1 molécule TEOS pour 3 molécules ATSB, soit 25%TEOS pour 75%ATSB (%mol). Les deux molécules possèdent respectivement un atome de Si et un atome de Al. Les courbes obtenues pour ce mélange initial à l'issue des calculs menés avec Thermo-Calc® sont tracées Figure IV. 16. Les résultats des phases solides sont obtenus en fraction molaire en constituants chimiques (fmc) en fonction de la température. Les résultats des espèces gazeuses sont obtenus en fraction molaire en espèces en fonction de la température.

Deux observations principales peuvent être tirées de ces courbes dans les conditions de température des essais, c'est-à-dire entre 500°C et 1200°C environ. Pour les phases solides, le graphite

est la phase solide majeure. La mullite varie entre environ 0,056 fmc à 500°C à 0,064 fmc à 1200°C et disparaît à 1380°C environ. Le corundum (alumine) est une espèce minoritaire. Concernant les espèces gazeuses, les espèces principalement formées sont des espèces légères telles que CH_4, CO et H_2.

1 TEOS / 3 ATSB :

n(Si)= 1 ; n(Al)= 3 ; n(O)= 13 ; n(C)= 44 ; n(H)= 101

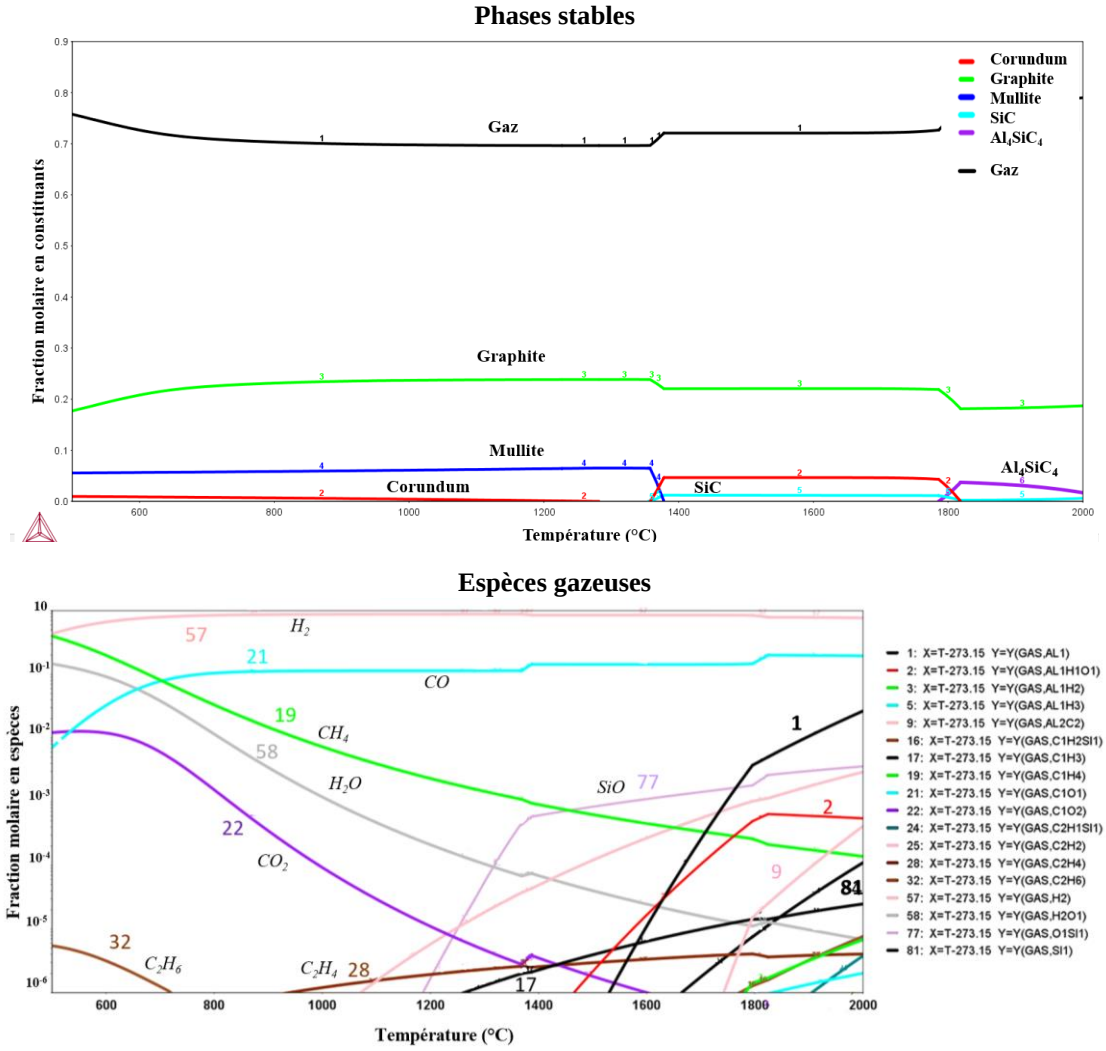


Figure IV. 16 : Evolution de la fraction molaire en constituants et en espèces gazeuses présentes pour un mélange donné en fonction de la température (°C)

D'autre part, à partir des calculs Thermo-Calc®, il est possible d'obtenir spécifiquement la composition de la phase gazeuse en fonction de la température si aucune phase solide n'est formée. Le graphique Figure IV. 17 correspond à la composition thermodynamique du gaz sans formation du revêtement. Il peut être considéré comme la composition du film de caléfaction à une température donnée et avant la phase d'amorçage des réactions hétérogènes entre le gaz et la surface du résistor. Dans ce cas, les espèces présentes sont plus nombreuses que celles obtenues lors du cas Figure IV. 16. Les espèces majoritaires restent cependant CH_4 et CO. Les espèces gazeuses lourdes contenant Al et Si sont les molécules qui vont participer aux réactions menant directement au dépôt contenant Al-O-Si.

1 TEOS / 3 ATSB :

n(Si)= 1 n(Al)= 3 n(O)= 13 n(C)= 44 n(H)= 101

Espèces gazeuses sans phase solide

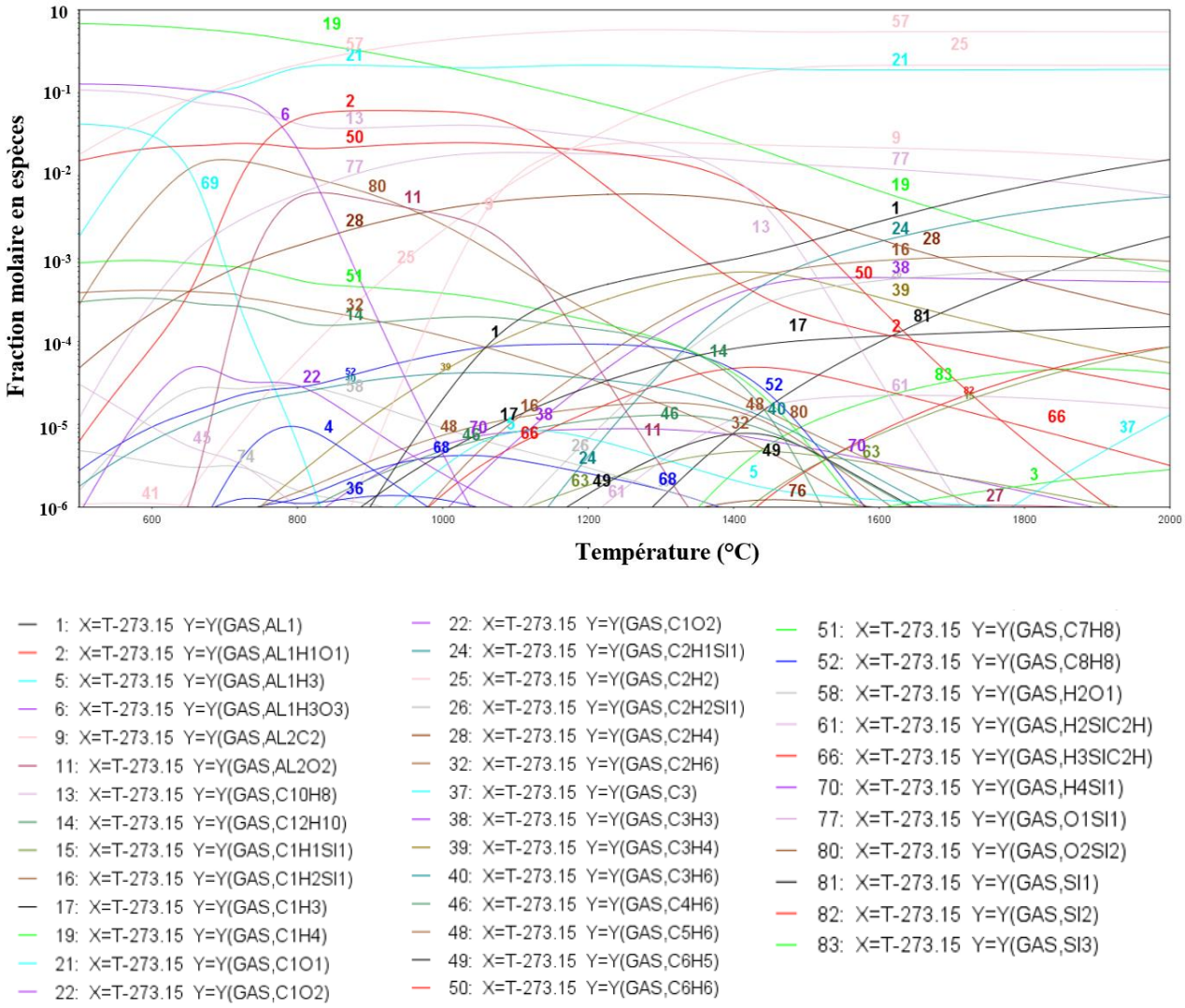


Figure IV. 17 : Evolution de la fraction molaire en espèces gazeuse sans formation de la phase solide pour un mélange donné en fonction de la température (°C)

Les Figure IV. 16 et Figure IV. 17 permettent d'obtenir les espèces thermodynamiquement stables en fonction de la température pour le mélange 1TEOS / 3ATSB, soit en pourcentages molaires 25%TEOS / 75%ATSB.

Des calculs ont été réalisés à partir d'autres mélanges initiaux afin d'évaluer l'influence de la proportion de TEOS et d'ATSB sur les phases solides obtenues. Avec x=TEOS/ATSB, les mélanges testés sont : 1TEOS / 4ATSB (x=0,25) ; 1TEOS / 3ATSB (x=0,33) ; 1TEOS / 2ATSB (x=0,50) ; 1,1TEOS / 2ATSB (x=0,55) ; 2TEOS / 3ATSB (x=0,67) ; 0,76TEOS / 1ATSB (x=0,76) ; 1TEOS / 1ATSB (x=1) et 2TEOS / 1ATSB (x=2). Dans chaque cas sont répertoriés pour T=500°C et T=1200°C Figure IV. 18 à Figure IV. 20 les proportions de mullite, de silice (quartz à T=500°C et tridymite à

T=1200°C) et d'alumine (corundum). Pour chaque essai, le graphite reste l'élément présent majoritairement comme montré Figure IV. 16. Il n'est cependant pas répertorié car ce sont les phases oxydes solides que nous souhaitons élaborer. Les résultats en moles sont répertoriés dans l'Annexe 7.

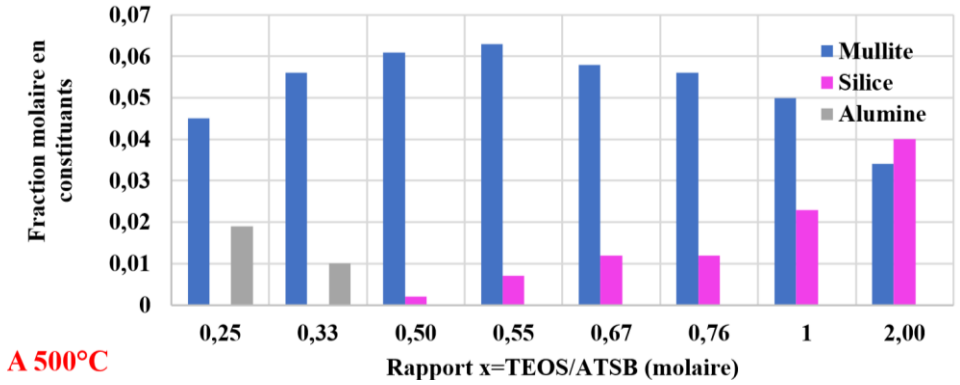


Figure IV. 18 : Evolution des fractions molaires en constituants des phases solides à 500°C en fonction du rapport x=TEOS/ATSB molaire dans le mélange initial

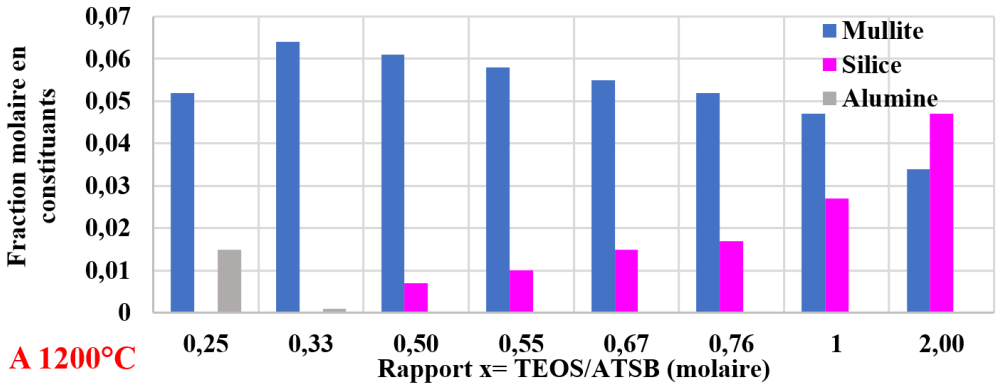


Figure IV. 19 : Evolution des fractions molaires en constituants des phases solides à 500°C en fonction du rapport x=TEOS/ATSB molaire dans le mélange initial

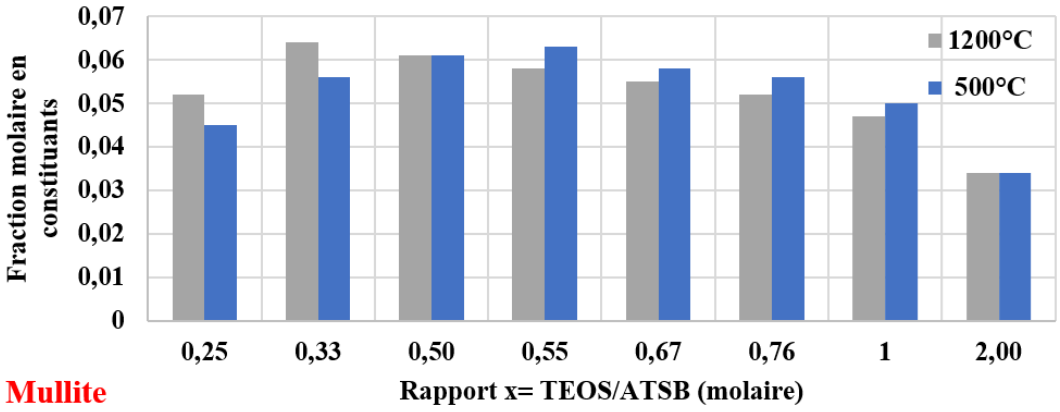


Figure IV. 20 : Evolution des fractions molaires en constituants de la phase mullite en fonction du rapport x=TEOS/ATSB molaire dans le mélange initial pour 500°C et 1200°C

A partir ces courbes, il est possible de conclure que thermodynamiquement pour les mélanges testés, pour x<1, la mullite est l'espèce oxyde majoritaire. En revanche, plus x augmente, plus la présence de silice tend à augmenter dans le matériau. Parallèlement, plus x diminue, plus le pourcentage

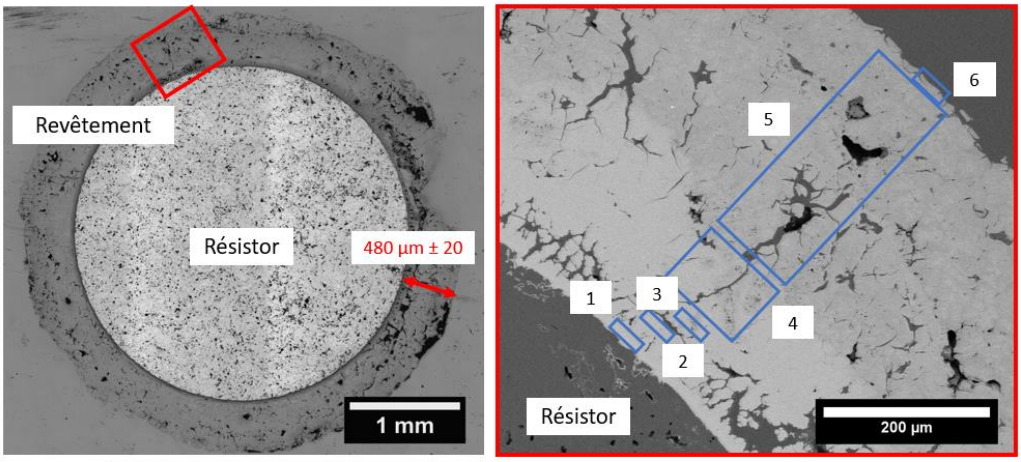
d'alumine augmente. Afin d'obtenir le plus de mullite au sein du matériau quelle que soit la température, le mélange optimal Figure IV. 20 est donc pour x=0,5, soit 1TEOS / 2ATSB.

Les calculs réalisés dans le logiciel Thermo-Calc® à partir de la base de données ont permis de mettre en évidence la présence simultanée de mullite et de silice et de mullite et d'alumine dans le matériau en fonction de la température. Ces résultats sont en accord avec le diagramme de phases du système Al_2O_3-SiO_2 (Figure IV. 15). En revanche, ces calculs ont mis en avant la formation majoritaire de graphite dans le matériau et ceci quels que soient la température et le mélange étudié. Concernant la phase gazeuse, elle est essentiellement constituée de molécules légères pour des températures comprises entre 500°C et 1200°C. Afin de favoriser la formation de mullite dans le matériau, le mélange 1TEOS / 2ATSB (proportion molaire) est le plus adapté d'après les calculs thermodynamiques. La partie suivante va permettre de vérifier si ces résultats théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cas de cette thèse, seules les phases solides ont été étudiées.

I.4.3. Elaboration de revêtements

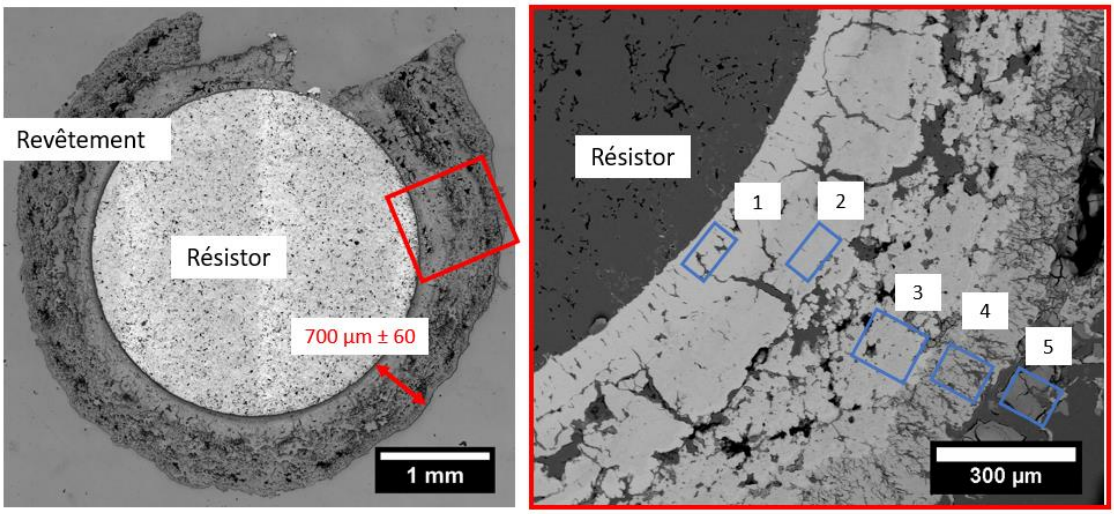
A partir des résultats thermodynamiques obtenus, plusieurs essais expérimentaux ont été réalisés dans le réacteur de caléfaction. Quatre compositions de mélange TEOS/ATSB ont été testées : 1TEOS / 1ATSB, 0,76TEOS / 1ATSB, 1TEOS / 2ATSB (composition thermodynamique) et 1TEOS / 3ATSB (composition stœchiométrique de la mullite). Les mélanges réalisés sous boîte à gants ont été insérés dans le réacteur par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée. Pour chaque mélange, un même cycle en intensité a été réalisé : une augmentation progressive de l'intensité par palier de 60 A à 72 A pendant 40 min. Ce programme équivaut à une augmentation de la température de 800°C à 1000°C ± 30°C. L'objectif de cette partie étant l'étude de faisabilité d'un système binaire Al_2O_3-SiO_2 par caléfaction et plus spécifiquement l'étude chimique du matériau élaboré, seuls des revêtements ont été étudiés.

Les résultats obtenus après chaque essai sont présentés de la Figure IV. 21 à la Figure IV. 24. Pour chaque échantillon, des caractérisations structurales et chimiques au MO, au MEB, des analyses EDS et DRX ont été réalisées. Le Tableau IV. 3 récapitule les résultats obtenus pour chaque échantillon. Les diffractogrammes obtenus sont en Annexe 8.



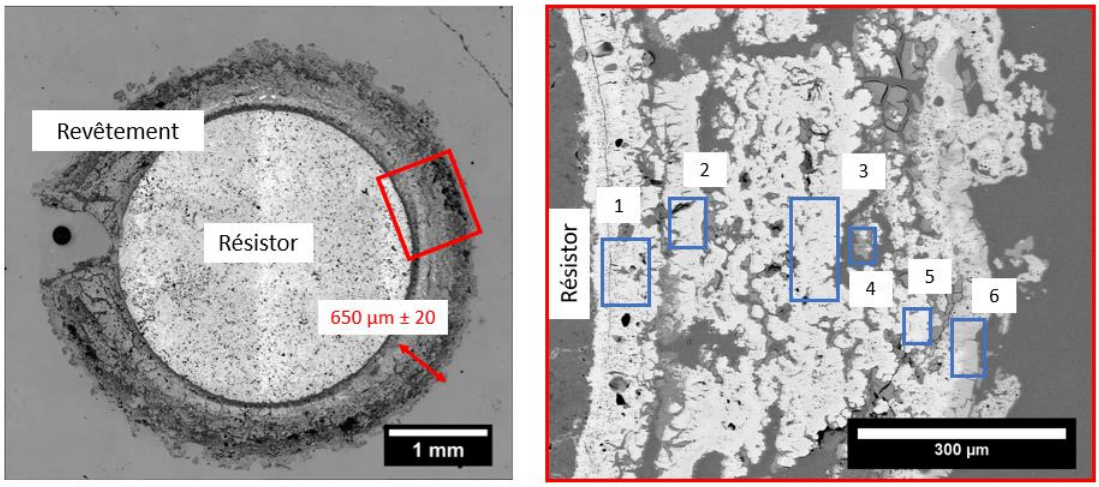
Zones	Composition (%at)			
	C	Si	Al	O
1	2 ± 1	32 ± 1	2 ± 1	64 ± 1
2	3 ± 1	25 ± 1	10 ± 1	63 ± 1
3	2 ± 1	15 ± 1	22 ± 1	61 ± 1
4	5 ± 2	10 ± 1	25 ± 1	60 ± 1
5	7 ± 2	5 ± 1	25 ± 2	63 ± 1
6	5 ± 1	/	25 ± 1	70 ± 1

*Figure IV. 21 : Observations au MO et au MEB ainsi que résultats des analyses EDS pour l'échantillon élaboré à partir du mélange **1TEOS / 1ATSB***



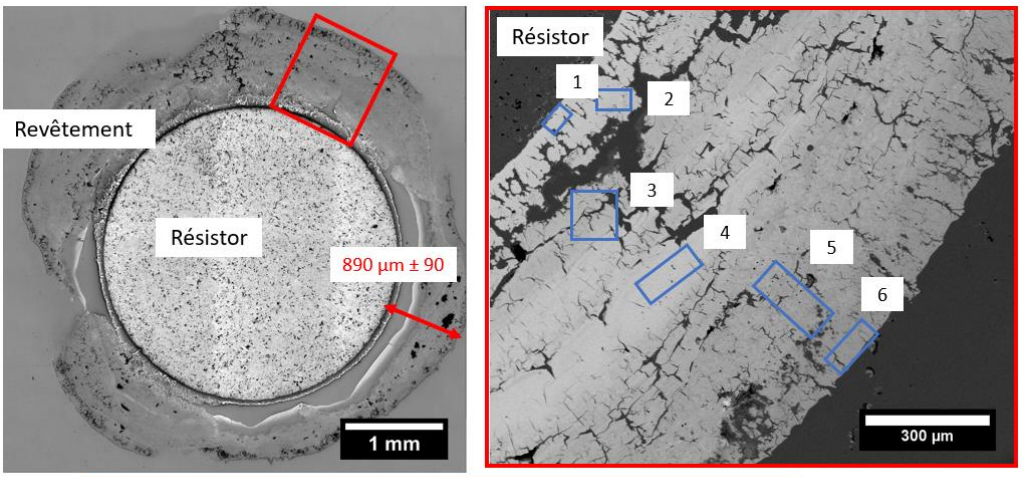
Zones	Composition (%at)			
	C	Si	Al	O
1	3 ± 1	28 ± 2	5 ± 2	64 ± 1
2	3 ± 1	20 ± 2	15 ± 2	62 ± 1
3	5 ± 1	8 ± 2	27 ± 2	59 ± 1
4	8 ± 1	4 ± 1	27 ± 2	61 ± 4
5	51 ± 2	4 ± 1	11 ± 2	35 ± 1

*Figure IV. 22 : Observations au MO et au MEB ainsi que résultats des analyses EDS pour l'échantillon élaboré à partir du mélange **0,76TEOS / 1ATSB***



Zones	Composition (%at)			
	C	Si	Al	O
1	3 ± 1	32 ± 3	3 ± 3	60 ± 5
2	14 ± 5	10 ± 1	24 ± 3	52 ± 3
3	5 ± 1	8 ± 3	28 ± 4	58 ± 1
4	51 ± 2	3 ± 1	11 ± 1	34 ± 1
5	4 ± 1	19 ± 5	17 ± 7	60 ± 2
6	78 ± 1	3 ± 1	26 ± 3	63 ± 1

*Figure IV. 23 : Observations au MO et au MEB ainsi que résultats des analyses EDS pour l'échantillon élaboré à partir du mélange **1TEOS / 2ATSB***



Zones	Composition (%at)			
	C	Si	Al	O
1	3 ± 1	29 ± 2	5 ± 1	63 ± 1
2	2 ± 1	22 ± 1	14 ± 1	62 ± 1
3	6 ± 3	3 ± 1	32 ± 1	59 ± 2
4	4 ± 1	14 ± 2	22 ± 2	60 ± 1
5	10 ± 1	4 ± 1	27 ± 2	59 ± 1
6	8 ± 3	/	26 ± 1	66 ± 2

*Figure IV. 24 : Observations au MO et au MEB ainsi que résultats des analyses EDS pour l'échantillon élaboré à partir du mélange **1TEOS / 3ATSB***

Tableau IV. 3 : Bilan des résultats expérimentaux obtenus pour les mélanges TEOS/ATSB

Composition du mélange (x = TEOS/ATSB)	Epaisseur du revêtement (µm) et vitesse de dépôt (µm/min)	Compositions chimiques globales (EDS)	Phases cristallisées
1TEOS / 1ATSB (x=1)	480 ± 20 ; 12 µm/min	Gradient de concentration en Si et Al	/
0,76TEOS / 1ATSB (x=0,76)	700 ± 60 ; 17,5 µm/min	Gradient de concentration en Si et Al	Mullite
1TEOS / 2ATSB (x=0,5)	650 ± 20 ; 16,3 µm/min	Hétérogénéités chimiques importantes, zone proche du résistor riche en Si-O mais gradient moins marqué que pour les autres essais	Mullite
1TEOS / 3ATSB (x=0,33)	890 ± 90 ; 22,3 µm/min	Hétérogénéités chimiques importantes, zones denses : gradient de concentration en Si et Al	Mullite

Expérimentalement, quel que soit le mélange testé, un dépôt est présent sur le résistor après manipulation. Ces revêtements sont tous composés de Si, O, Al et C mais possèdent des microstructures et des épaisseurs qui varient selon le mélange utilisé. Les vitesses de dépôts sont importantes, de l'ordre plusieurs microns par minute. Dans un premier temps, en considérant la structure globale des revêtements obtenus, plus le pourcentage d'ATSB augmente dans le mélange, plus l'échantillon élaboré est hétérogène. Par exemple, de nombreuses macroporosités sont observées pour l'échantillon 1TEOS / 2ATSB comparé aux échantillons 1TEOS / 1ATSB et 0,76TEOS / 1ATSB. Cette hétérogénéité est plus marquée pour l'échantillon 1TEOS / 3ATSB. Dans ce cas, le revêtement n'a pas une épaisseur constante.

Concernant la composition chimique des revêtements, des analyses EDS ont permis de mettre en avant dans chaque échantillon la présence de Si, O, C et Al dans des compositions variables. Dans les zones homogènes structuralement (1TEOS / 1ATSB, 0,76TEOS / 1ATSB et certaines zones de 1TEOS / 3ATSB), un gradient de composition chimique est observé : le pourcentage atomique de Si diminue en s'éloignant du résistor alors que parallèlement le pourcentage atomique de Al augmente. Le pourcentage de Si détecté à l'extérieur du revêtement est quasiment nul pour les quatre essais. Ces observations témoignent d'une réactivité rapide du TEOS en début d'essai comparé à ATSB. D'autre part, dans les zones intermédiaires des revêtements, des systèmes de multicouches sont observés au MEB. Une cartographie EDS réalisée dans la zone 3 de l'échantillon 0,76TEOS / 1ATSB (Figure IV. 22) témoigne d'une alternance de couches riches en Si et riches en Al Figure IV. 25. Des couches composées des éléments Si et de Al sont aussi détectées.

Enfin, des analyses DRX mettent en avant la présence de mullite cristallisée dans les échantillons 0,76TEOS / 1ATSB, 1TEOS / 3ATSB et 1TEOS / 2ATSB. L'échantillon 1TEOS / 1ATSB est amorphe. Ces zones cristallisées n'ont pas pu être localisées précisément dans les échantillons. Néanmoins, à partir des pourcentages atomiques obtenus par EDS, il semble que ces zones soient localisées au milieu de l'épaisseur des revêtements, dans les zones où Al et Si sont présents en assez grande quantité pour former la mullite ($3Al_2O_3$ - $2SiO_2$).

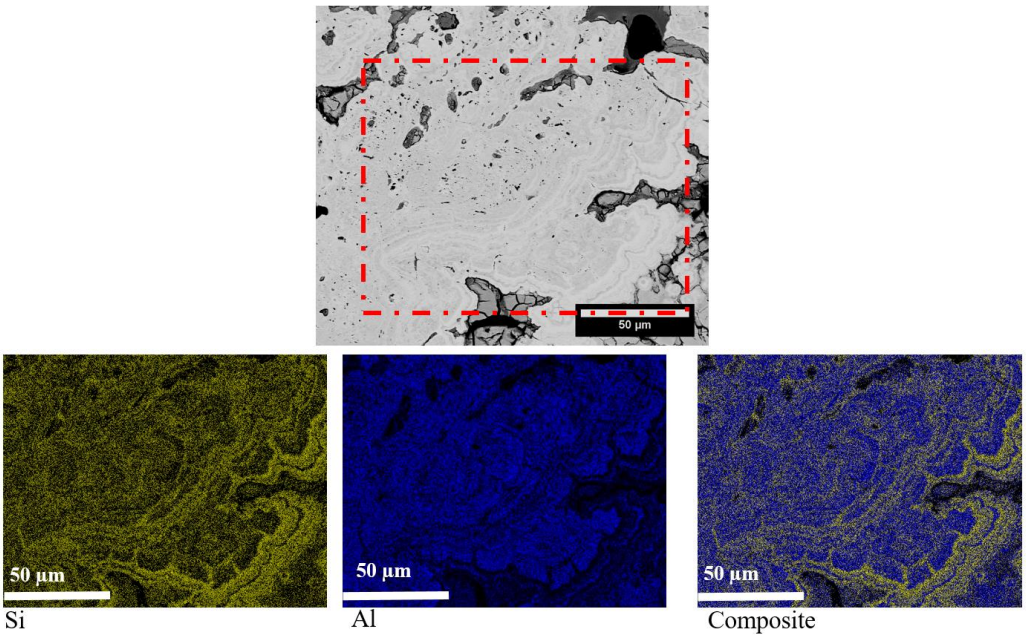


Figure IV. 25 : Cartographies EDS de Si et Al au MEB pour l'échantillon élaboré à partir du mélange ***0,76TEOS / 1ATSB*** *(Zone 3)*

Plusieurs observations peuvent donc être tirées des résultats expérimentaux obtenus à partir du mélange du TEOS et de ATSB. De manière générale, le pourcentage de précurseurs au sein du mélange a une influence sur la microstructure finale. En effet, une quantité minimale d'ATSB est nécessaire pour l'obtention d'un revêtement homogène. Lorsque l'ATSB est présent en trop petite quantité, la mullite cristallisée n'est pas obtenue. Néanmoins, quelle que soit la composition du mélange, les revêtements sont tous composés de O, C, Si et Al. Des zones homogènes composées de Si, O et Al sont détectées. Ces observations témoignent de la réactivité conjointe des précurseurs qui induit le dépôt simultané de tous les éléments chimiques. En revanche, dans le même échantillon, des systèmes de multicouches hétérogènes chimiquement sont aussi observés. Il a donc d'un autre coté la ségrégation des espèces chimiques. Ces résultats expérimentaux permettent de montrer que l'élaboration d'un système binaire Al_2O_3-SiO_2 à partir d'un mélange de deux précurseurs liquides par caléfaction est possible.

Ces revêtements sont similaires à ceux obtenus en CVD à partir d'un mélange TEOS/ATSB [43], [282], [283]. Lors de ces essais, des dépôts type composite alumine-silice amorphe sont obtenus. Les températures d'élaboration n'excèdent pas 600°C à pression atmosphérique sous gaz neutre [283]. En revanche, les cinétiques de dépôt ne dépassent pas 2,3 µm/h comparées à au minimum 12 µm/min en caléfaction. Les températures supérieures utilisées en caléfaction engendrent la cristallisation partielle du dépôt en mullite.

I.4.4. Exploitation des résultats expérimentaux et théoriques

A partir des résultats expérimentaux obtenus par caléfaction, il est possible maintenant de vérifier les résultats thermodynamiques obtenus à partir de Thermo-Calc®. Le Tableau IV. 4 récapitule les différentes phases solides obtenues expérimentalement et celles obtenues thermodynamiquement.

D'après ce tableau, les résultats thermodynamiques sont différents des résultats expérimentaux. En effet, le graphite n'est pas observé expérimentalement. Les molécules TEOS et ATSB sont composées d'un nombre important d'atomes de carbone mais expérimentalement ces éléments sont évacués sous forme gazeuse. Leur contribution au dépôt n'est présente qu'à l'extrémité des revêtements et pas sous forme graphitique. Ces résultats viennent donc contredire les prévisions thermodynamiques. De plus, en considérant les phases oxydes, la mullite cristallisée n'est détectée que dans certains dépôts. Les phases alumine et silice ne sont pas détectées en DRX. Il est cependant probable, au vu des pourcentages atomiques obtenus par les analyses EDS, que la silice et l'alumine soient présentes dans le système. Ces deux phases seraient présentes sous forme amorphe.

Tableau IV. 4 : Bilan des résultats expérimentaux et des simulations thermodynamiques (Thermo-Calc®) pour différents mélanges TEOS/ATSB en considérant seulement les phases solides formées

Composition du mélange (x :TEOS/ATSB)	**Résultats expérimentaux**	**Résultats thermodynamiques Pour 500°C<T (en fmc)**
1TEOS / 1ATSB (x=1)	Revêtement composé Si, O, Al et C Amorphe	Graphite majoritaire Mullite 0,05 Silice 0,019
0,76TEOS / 1ATSB (x=0,76)	Revêtement composé Si, O, Al et C Amorphe + Mullite	Graphite majoritaire Mullite 0,0505 Silice 0,012
1TEOS / 2ATSB (x=0,5)	Revêtement composé Si, O, Al et C Amorphe + Mullite	Graphite majoritaire Mullite 0,060 Silice 0,004
1TEOS / 3ATSB (x=0,33)	Revêtement composé Si, O, Al et C Amorphe + Mullite	Graphite majoritaire Mullite 0,056 Alumine 0,011

A partir de ces résultats, il semble donc que la caléfaction ne soit pas régie pas la thermodynamique. Les phases solides simulées ne correspondent qu'en partie à celles obtenues par le logiciel Thermo-Calc®. Expérimentalement, les montées instantanées à haute température, l'apport constant de précurseur ainsi que le régime d'ébullition sont des facteurs qui ne permettent pas d'être à l'équilibre thermodynamique. Des turbulences sont présentes proche de la zone de dépôt. C'est ce phénomène qui peut par exemple expliquer les systèmes de multicouches observés au MEB. A contrario en CVI/CVD par exemple, l'envoie des précurseurs seulement sous leur forme gazeuse, le contrôle de la vitesse des gaz, le contrôle de la zone de dépôt sont des conditions qui permettent d'aboutir à un équilibre proche de l'équilibre thermodynamique. Des analyses complémentaires des gaz et des résidus liquides formés par caléfaction permettraient d'étudier plus en détails le type de mécanisme mis en jeu dans ce mélange de précurseurs. Dans ce cas, la sensibilité à l'air de ATSB rend compliqué l'analyse des résidus liquides après essai.

Dans le cas du mélange TEOS/ATSB pour la caléfaction, il semble que le TEOS soit le précurseur qui se décompose le premier aux températures testées. Quelle que soit la proportion de TEOS dans le mélange, la zone proche du résistor pour chaque revêtement est composée de Si-O. Plusieurs hypothèses peuvent permettre d'expliquer ce dépôt préférentiel de Si-O. En effet, le TEOS a une température d'ébullition plus basse que l'ATSB (ATG Figure IV. 11 et Figure IV. 12). Lors de la montée

rapide en température dans le système de caléfaction, c'est donc la première espèce à être formée sous forme gazeuse. D'autre part, il a été montré en CVD lors de l'élaboration de revêtements alumine-silice à partir du TEOS et de ATSB que le dépôt de silice à partir du TEOS est favorisé pour une température supérieure à 400°C comparé au dépôt d'alumine à partir de l'ATSB [43], [282], [283]. L'apport de Si est favorisé à haute température alors que Al est favorisé à plus basse température. Au vu de la montée rapide à haute température en caléfaction, ce phénomène observé en CVD a certainement lieu ici. Enfin, il a été observé que la décomposition du TEOS est catalysée par le précurseur ATSB en CVD [282], [283]. Tous ces phénomènes observés en CVD lors de l'utilisation du TEOS et de l'ATSB peuvent expliquer en caléfaction le dépôt dans un premier temps d'une couche riche en Si.

Cette partie a permis de mettre en avant la faisabilité d'élaborer un système binaire Al_2O_3-SiO_2 à partir d'un mélange de précurseurs par caléfaction. Dans un premier temps, une étude bibliographique et expérimentale a permis de valider l'utilisation du précurseur ATSB pour l'élaboration d'un système Al-O. Les résultats obtenus rejoignent les observations faites en CVI/CVD : il est nécessaire d'utiliser une température d'élaboration basse afin d'éviter la nucléation homogène et de favoriser la densification. Les composites élaborés sont partiellement densifiés par une matrice composée de Al, O et C. Ces essais ont permis de valider la sélection de l'ATSB comme précurseur du système Al-O par caléfaction.

L'utilisation du mélange de précurseurs TEOS/ATSB a permis l'élaboration par caléfaction d'un système binaire Al_2O_3-SiO_2. Les caractérisations préliminaires réalisées sur le mélange ont montré l'obtention d'un mélange homogène, primordial dans l'objectif d'obtenir un revêtement homogène. Les simulations Thermo-Calc® ont permis une première sélection des compositions optimales pour l'élaboration de mullite. Expérimentalement, les revêtements obtenus à partir de différentes compositions sélectionnées sont hétérogènes chimiquement. Un gradient de composés Si et Al est observé. Ce phénomène peut s'expliquer par la réactivité préférentielle du TEOS à haute température comparée à ATSB. De plus, certaines zones sont constituées de systèmes de multicouches Si-O, Si-O-Al et Al-O. Cette observation témoigne d'une hétérogénéité du gaz et de la réactivité partielle des précurseurs entre eux. La présence des couches Si-O-Al et surtout de mullite par DRX montre que l'élaboration d'un système binaire par caléfaction est possible. Les résultats obtenus sont en accord avec les travaux disponibles dans la littérature lors de l'utilisation des deux mêmes précurseurs par CVD. En revanche, le temps d'élaboration par caléfaction est plus court que celui de CVD.

L'élaboration d'un système binaire est encourageante pour l'élaboration d'un système ternaire BaO-Al_2O_3-SiO_2 par caléfaction. Dans la partie suivante, pour l'élaboration de ce système, le TEOS et l'ATSB ont été retenus comme précurseurs respectivement de Si-O et de Al-O. Le choix du précurseur pour Ba-O sera détaillé.

II. Elaboration d'un système ternaire Al_2O_3-BaO-SiO_2 par caléfaction

La deuxième partie de ce chapitre se focalise sur l'élaboration par caléfaction d'un système oxyde ternaire Al_2O_3-BaO-SiO_2. Dans un premier temps, la démarche expérimentale sera présentée. Comme pour le système Al_2O_3-SiO_2, une attention particulière sera portée sur le choix du mélange de précurseurs. Dans un second temps, les résultats expérimentaux obtenus seront présentés. Une dernière partie permettra de conclure sur l'élaboration de système oxyde ternaire par caléfaction et plus particulièrement sur l'élaboration de l'aluminosilicate de baryum cristallisé sous sa forme hexagonale.

II.1. Introduction

La dernière partie de ce manuscrit se focalise sur l'élaboration du système ternaire Al_2O_3-BaO-SiO_2 par caléfaction. Le composé souhaité est l'aluminosilicate de baryum (BAS) de formule $BaAl_2Si_2O_8$. Ce matériau sous sa forme cristallisée hexagonale est stable à haute température de 1590°C à 1760°C. Le CEA au sein du LCTS a déjà étudié différents procédés d'élaboration permettant d'élaborer ce composé tels que le frittage réactif [27]. Le procédé de caléfaction pourrait être un procédé complémentaire qui permettrait d'élaborer des composites à fibres oxydes longues et à matrice BAS.

Après l'étude de faisabilité d'un système binaire Al_2O_3-SiO_2 à partir d'un mélange de précurseurs, la caléfaction est un procédé envisagé pour élaborer la phase hexagonale du BAS avec une seule étape d'élaboration. Comme pour le système Al_2O_3-SiO_2, l'utilisation d'un mélange de précurseurs suscite de nombreuses interrogations principalement liées à la possible hétérogénéité chimique du matériau élaboré. L'objectif final est d'élaborer un composite Nextel™312/BAS hexagonale.

II.2. Démarche expérimentale

La démarche expérimentale est similaire au système Al_2O_3-SiO_2 présenté précédemment. Dans un premier temps, une attention particulière est portée sur le choix du précurseur du système Ba-O. Comme pour le mélange de précurseurs pour le système binaire, une étude préliminaire de la stabilité et de la réactivité des précurseurs a été réalisée par mesure de tension de surface, ATG et FTIR. Des calculs thermodynamiques sur le logiciel Thermo-Calc® ont également été réalisés afin d'avoir une première approche des systèmes solides qu'il est possible d'élaborer à partir du mélange de précurseurs sélectionnés.

Dans un second temps, les résultats expérimentaux obtenus à partir des mélanges choisis seront détaillés. Le réacteur de caléfaction utilisé est celui présenté dans le Chapitre II pouvant contenir 80mL de précurseur et possédant une arrivée pour une ampoule de coulée. Les mélanges de précurseurs ont été réalisés dans une boîte à gants afin d'éviter la réaction des précurseurs vis-à-vis de l'air et de l'humidité. L'élaboration de revêtements et de composites a été réalisée. Plusieurs conditions

expérimentales ont été envisagées. La structure et microstructure des matériaux élaborés ont été caractérisées par MEB, EDS et DRX. Afin de compléter ces analyses, certains échantillons ont été caractérisés par microsonde de Castaing et par spectroscopie Auger. Un échantillon de BAS hexagonale élaboré au cours de la thèse de Romain Billard [27] a été caractérisé, il est considéré dans ce travail comme l'échantillon de référence pour le BAS cristallisé hexagonale (Annexe 9).

II.3. Choix du mélange de précurseurs

II.3.1. Précurseurs

Afin d'élaborer le système ternaire aluminosilicate de baryum $BaAl_2Si_2O_8$ par caléfaction, il est envisagé d'utiliser un mélange de trois précurseurs. A partir des résultats de la partie précédente, le TEOS et l'ATSB ont été sélectionnés pour l'apport respectivement de Si-O et Al-O. Pour l'apport de Ba-O, plusieurs conditions sont à prendre compte. Le précurseur doit répondre aux critères du procédé de caléfaction décrits dans le Chapitre II et ne pas contenir d'eau à cause de la sensibilité des alcoxydes et surtout d'ATSB à l'humidité.

A partir des recherches bibliographiques, peu de précurseurs répondent à ces critères. En effet, les précurseurs du baryum sont souvent commercialisés sous forme de poudre et pour la plupart solubles seulement dans l'eau [210], [287]. L'eau n'est pas envisagée en tant que solvant dans le réacteur car elle réagit avec le resistor en graphite pour former CO et CO_2 et avec ATSB. A partir de ces données et des précurseurs utilisés pour l'élaboration de BAS Chapitre I, plusieurs candidats ont été envisagés : l'acétate de baryum, l'hydroxyde de baryum et l'isopropoxyde de baryum. La poudre d'hydroxyde de baryum est soluble dans l'éthanol mais ce mélange est corrosif et forme de l'eau [287]. L'acétate de baryum est miscible dans un mélange eau/alcool avec ajout d'acide acétique [208], [210], [212], [288]. Or, l'acide acide acétique réagit avec les alcoxydes. Le précurseur envisagé est donc la poudre d'isopropoxyde de baryum. Cette poudre est obtenue par dissolution à chaud de baryum dans de l'isopropanol [289]–[294]. Le mélange isopropoxyde de baryum, TEOS et ATSB a permis par voie sol-gel d'obtenir du BAS [207], [212], [213], [295]. Commercialement l'isopropoxyde de baryum est disponible dissous dans l'isopropanol, 20%m/v. Ce précurseur est sensible à l'air et doit être manipulé dans une boite à gants.

Le mélange TEOS/ATSB/isopropoxyde de baryum dissous dans l'isopropanol (20%m/v) a été sélectionné pour ce travail de thèse. L'isopropoxyde de baryum dissous dans l'isopropanol sera noté Iso_Ba dans la suite du manuscrit. L'oxyde de baryum étant instable, toxique, corrosif et soluble dans l'eau, il a été choisi de ne pas l'élaborer en tant que système seul par caléfaction [296]. Les essais ont directement été réalisés à partir du mélange des trois précurseurs.

II.3.2. Etude préliminaire de la stabilité et de la réactivité du mélange de précurseurs

Le travail s'est focalisé dans un premier temps sur l'étude de la stabilité et de la réactivité de ce mélange de trois précurseurs TEOS/ATSB/Iso_Ba. Ce mélange étant utilisé en voie sol-gel, il est nécessaire d'étudier sa stabilité sous forme liquide et la miscibilité de ses constituants.

Dans un premier temps, afin de vérifier l'homogénéité et la stabilité du mélange, des mesures de tension de surface ont été réalisées au LCTS. Le montage utilisé est le montage du dynamomètre de Du Noüy présenté Chapitre II. Dans la partie précédente, il a été montré que les valeurs de tension de surface du TEOS et de l'ATSB sont du même ordre de grandeur, respectivement 24 mN/m ± 2 et 35 mN/m ± 2. Des mesures réalisées sur Iso_Ba témoignent d'une tension de surface de 22 mN/m ± 2. Cette valeur est proche de celle obtenue pour l'isopropanol anhydre sur ce même montage et de celle de l'isopropanol dans la littérature à température ambiante : 23 mN/m [297]. De plus, elle est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues pour le TEOS et l'ATSB. Il n'y aura donc certainement pas d'attractivité préférentielle entre les espèces : le mélange entre les trois espèces est favorable.

Concernant la stabilité du mélange des trois précurseurs, des analyses ont été réalisées par FTIR à l'IRCER de Limoges sous azote et au LCTS sous air. L'intérêt de ces essais est d'étudier la stabilité des précurseurs pris séparément et du mélange. Les spectres FTIR de référence du TEOS et d'ATSB sont représentés en Annexe 5. Pour l' Iso_Ba commercial, l'isopropoxyde de baryum étant l'élément minoritaire (20%m/v), le spectre FTIR obtenu à température ambiante correspond à l'isopropanol (Annexe 5). Dans les essais suivants, les pourcentages molaires précisés sont rapportés à la quantité correspondante des éléments métalliques Ba, Si et Al. Pour l'isopropoxyde de baryum dissous dans l'isopropanol à 20%m/v, le pourcentage molaire correspond donc à l'isopropoxyde de baryum et non à la quantité globale de précurseur (isopropanol+ isopropoxyde de baryum).

Dans un premier temps, la stabilité des mélanges binaires a été caractérisée à température ambiante. Pour le mélange TEOS/ATSB, les résultats de la partie précédente confirment la stabilité du mélange avant sa mise en place dans le réacteur de caléfaction. Pour le mélange ATSB/Iso_Ba, la stabilité de deux mélanges a été caractérisée à divers pourcentages molaires : 50ATSB / 50Iso_Ba et 96ATSB / 4Iso_Ba (%mol). Le premier équivaut à un excès en solvant isopropanol et le deuxième à un excès en ATSB. Les spectres obtenus à t=0 et à t=20 min sont répertoriés en Annexe 5. D'après ces analyses, les deux mélanges sont stables pendant 20 min à température ambiante. Les deux spectres se superposent. De plus, toutes les bandes sont caractéristiques de l'ATSB ou de l'isopropanol. Il n'y a donc pas de réactivité entre les deux précurseurs avant la mise en place dans le réacteur de caléfaction.

Pour le mélange TEOS/Iso_Ba, la stabilité de deux mélanges a été caractérisée : 50TEOS / 50Iso_Ba et 97TEOS / 3Iso_Ba (%mol). Le premier équivaut à un excès en solvant isopropanol et le deuxième à un excès en TEOS. Les spectres obtenus à t=0 et à t=20 min sont répertoriés

en Annexe 5. Pour le mélange 97TEOS / 3Iso_Ba, les spectres FTIR sont identiques en début et en fin d'essai. En revanche, pour le mélange 50TEOS / 50Iso_Ba, le pic à 1103 cm^{-1} est de plus forte intensité et les pics à 1052 cm^{-1} et à 881 cm^{-1} apparaissent après 20 min d'essai Figure IV. 26. De plus, les pics à 1052 cm^{-1} et à 881 cm^{-1} sont les seuls pics qu'il n'est pas possible d'attribuer au TEOS ou à l'Iso_Ba. Il y a donc une réaction entre les deux précurseurs lorsque l'isopropanol est en excès.

D'après la littérature, une réaction de transestérification est possible entre l'isopropanol et le TEOS *[298]–[301]*. Lors de cette réaction, un groupe alkyle est échangé entre les deux molécules. Il y a alors formation d'éthanol et d'un alcosiloxane :

$$Si(OCH_2CH_3)_4 + OH(CH_3CHCH_3) \rightarrow OH(CH_2CH_3) + SiOCH_3CHCH_3(OCH_2CH_3)_3$$

La modification du pic à 1103 cm^{-1} et l'apparition du pic à 1052 cm^{-1} peuvent être attribuées à une modification de la liaison C-O et le pic à 881 cm^{-1} à l'apparition d'éthanol dans le système. Une des hypothèses probables à partir des pics obtenus et de la littérature est la réalisation d'une réaction de transestérification dans le mélange lorsque l'isopropanol est en excès. Afin d'éviter cette réactivité, il faut donc minimiser la quantité d'alcool dans le mélange.

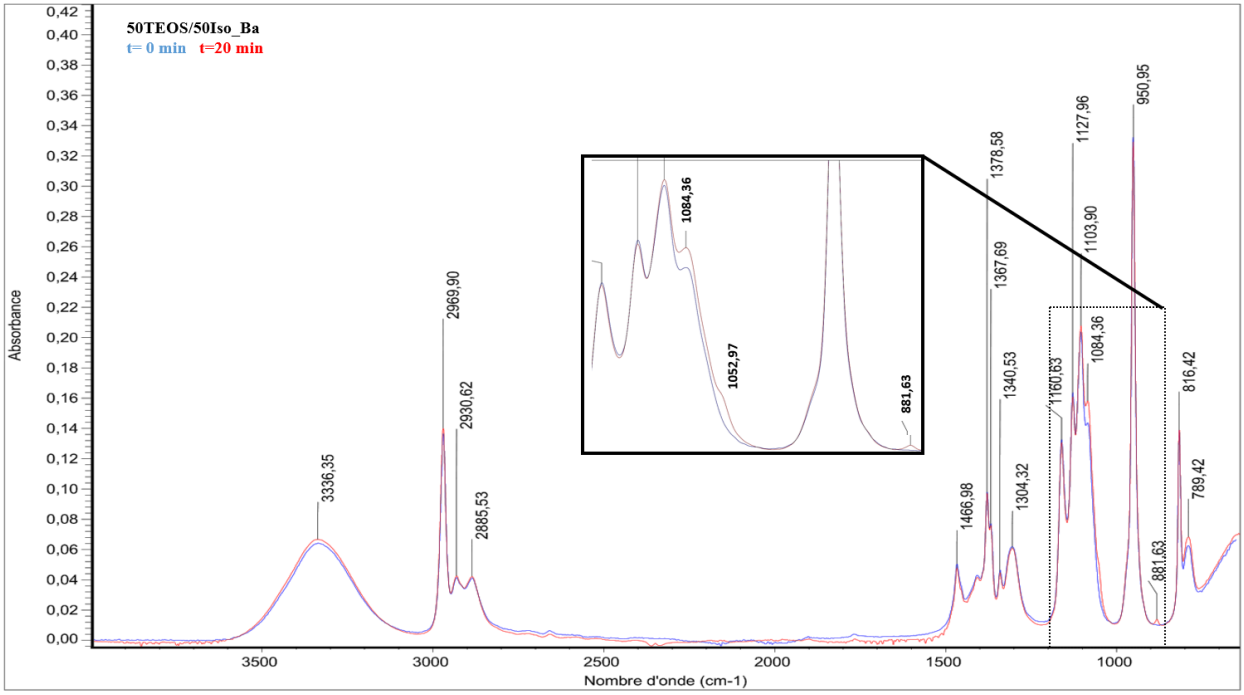


Figure IV. 26 : Spectres FTIR du mélange 50TEOS / 50Iso_Ba à t=0 min et t=20 min à température ambiante

Enfin, l'analyse FTIR d'un mélange des trois précurseurs (65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba) a été réalisée. Le mélange est stable dans le temps pendant 20 min. Les pics obtenus peuvent être attribués aux trois précurseurs utilisés et à la réaction de transestérification Figure IV. 27.

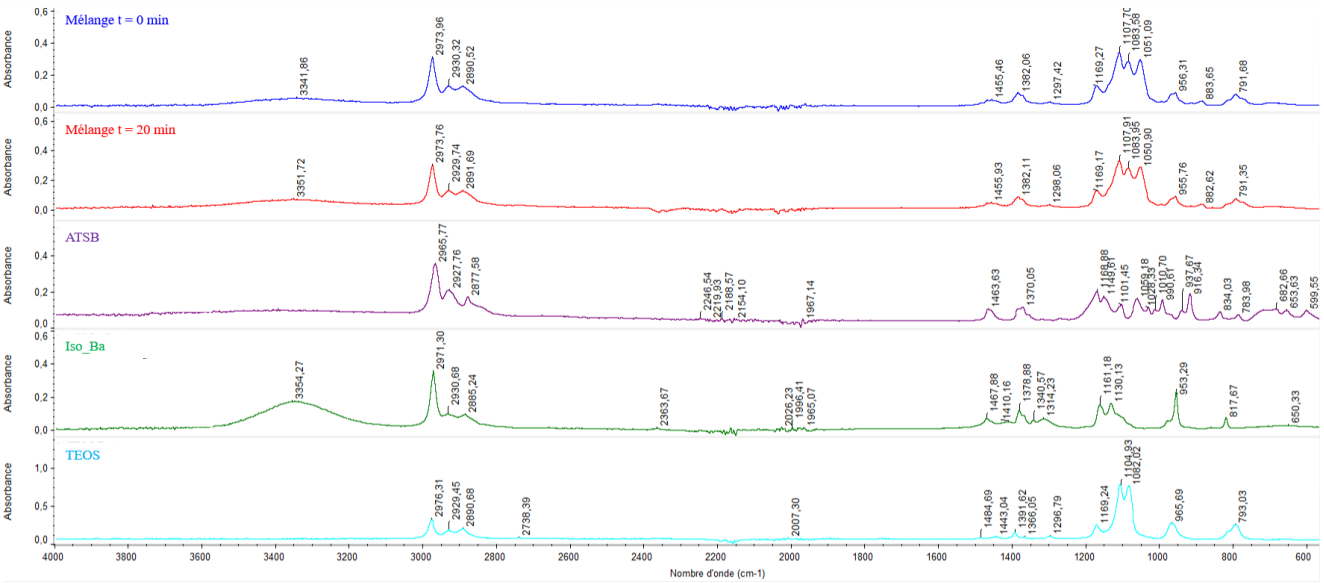


Figure IV. 27 : Spectres FTIR du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba à t = 0 min et t = 20 min, de l'ATSB, de l'Iso_Ba et du TEOS à température ambiante

Dans cette partie, en plus des caractérisations à température ambiante, des analyses FTIR ont été réalisées à 50°C. Ces analyses complètent les résultats à température ambiante. Pour ces essais, les analyses du TEOS, de l'ATSB, de Iso_Ba et du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba ont été réalisées. D'après ces analyses, les précurseurs seuls et le mélange sont stables pendant 20 min à 50°C (Annexe 5). Les pics sont identiques aux pics obtenus précédemment pour chaque échantillon considéré à température ambiante.

A partir de ces analyses FTIR, il est possible de conclure que pour les conditions testées, le mélange TEOS et Iso_Ba est partiellement réactif lors de la présence en excès d'alcool. Afin d'éviter ce phénomène, il est nécessaire de minimiser l'isopropanol présent dans le mélange. Tous les autres mélanges testés sont stables dans le temps à température ambiante et à 50°C pendant 20 min.

Enfin, la réactivité du mélange en température a été étudiée. Comme dans la partie précédente, des essais d'ATG ont été réalisés à l'IRCER de Limoges. Le protocole utilisé est présenté dans le Chapitre Matériaux et Méthodes. Les essais ont été menés sur l'Iso_Ba, le mélange 50TEOS / 50Iso_Ba, le mélange 50ATSB / 50Iso_Ba, le mélange en composition stœchiométrique 40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba ainsi que sur le mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba. Le Tableau IV. 5 récapitule la composition des différents essais réalisés, les évènements thermiques observés ainsi que le pourcentage de masse résiduelle solide à la fin de chaque essai. Les courbes ATG et obtenues par spectrométrie de masse pour chaque échantillon sont répertoriées de la Figure IV. 28 à Figure IV. 32. Pour rappel, sur chaque figure, la courbe rouge correspond à la perte de masse en fonction de la température et en fonction du temps. Les valeurs de 2 à 193 sont les valeurs des m/z (masse sur charge) observées. Les évènements thermiques sont entourés en rouge sur les graphiques.

Tableau IV. 5 : Composition (%mol) en précurseurs des différents échantillons testés et résultats obtenus par ATG à partir des précurseurs TEOS, ATSB et Iso_Ba

Echantillons	TEOS (%mol)	ATSB (%mol)	Iso_Ba (%mol)	Evènements thermiques	Masse résiduelle finale (%m)
A	*100*			*56°C<T<146°C (Evaporation TEOS)*	*20%*
B		*100*		*61°C<T<279°C (Evaporation ATSB)*	*9%*
E			100	T<81°C (Evaporation isopropanol) 280°C<T<330°C	31%
F	50		50	74°C<T<89°C ; 89°C<T<185°C ; 185°C<T<291°C	27%
G		50	50	75°C<T<93°C ; 93°C<T<196°C ; 196°C<T<311°C	28%
H (Composition stœchiométrique du BAS)	40	40	20	T<57°C ; 57°C<T<112°C ; 112°C<T<291°C	46%
I (65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba)	62	32	6	69°C<T<132°C ; 185°C<T<323°C	15%

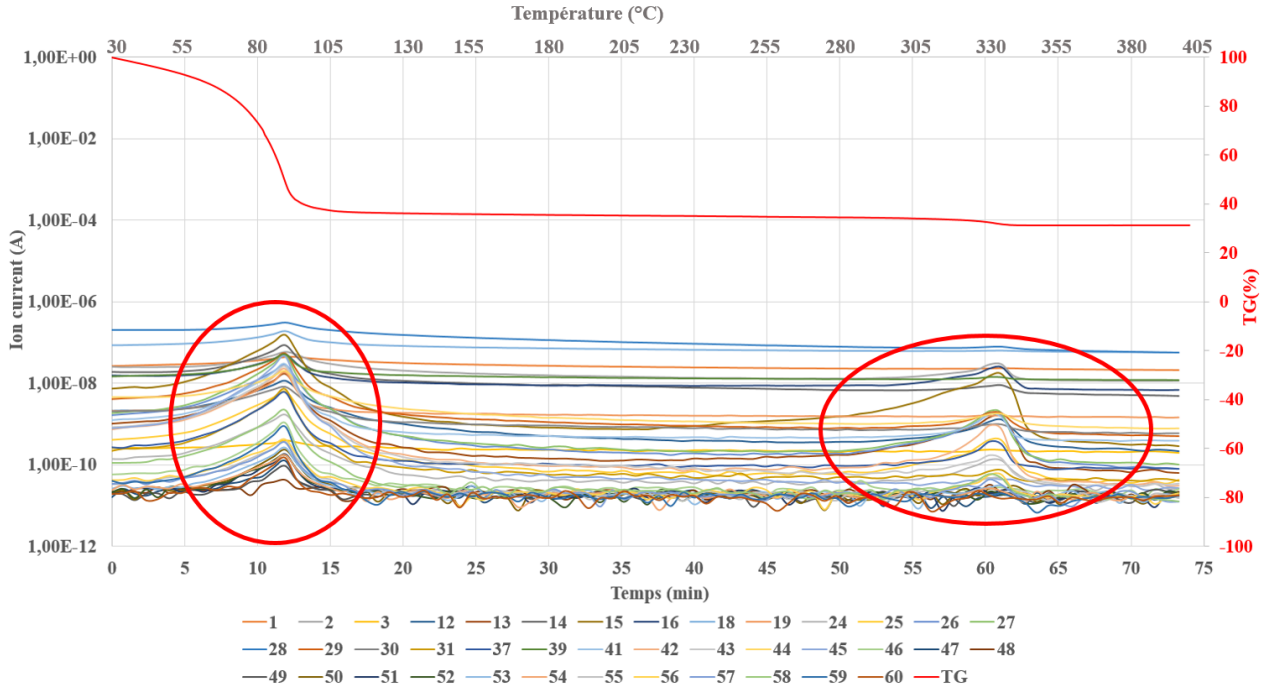


Figure IV. 28 : Suivi massique (rouge) en % en fonction du temps (min) et de la température (°C) et espèces détectées par spectrométrie de masse en fonction du temps (min) pour l'échantillon ***E (100%Iso_Ba)***

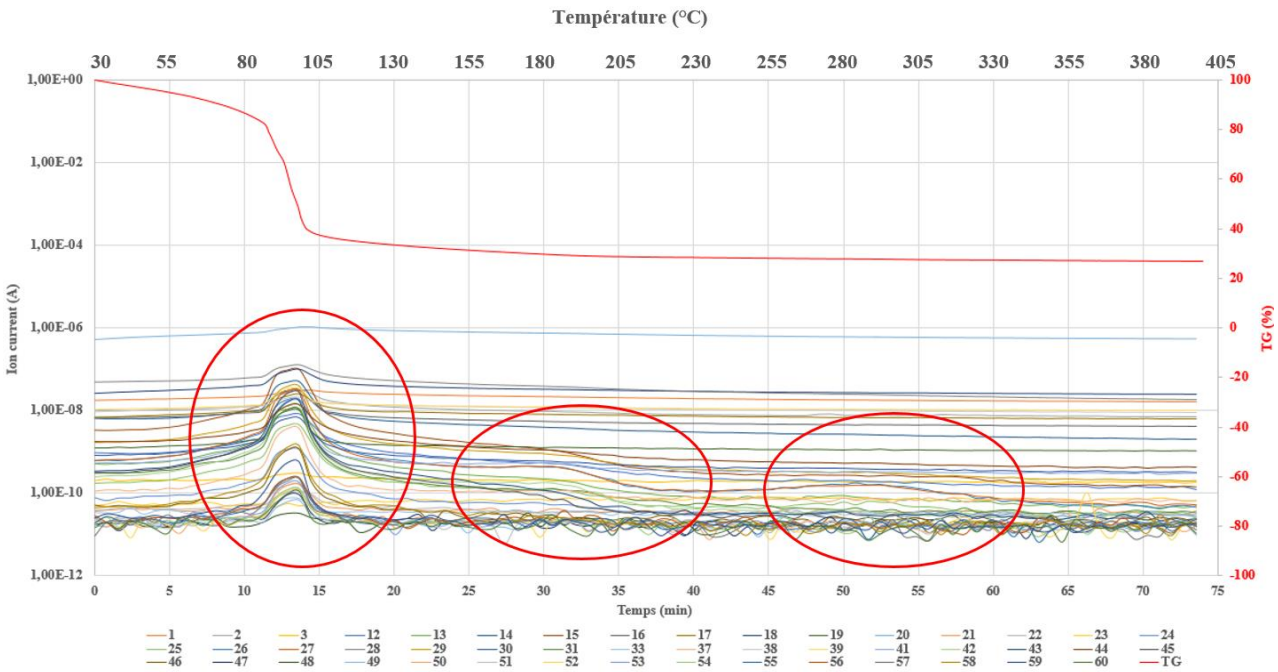


Figure IV. 29 : Suivi massique (rouge) en % en fonction du temps (min) et de la température (°C) et espèces détectées par spectrométrie de masse en fonction du temps (min) pour l'échantillon ***F (50TEOS / 50Iso_Ba)***

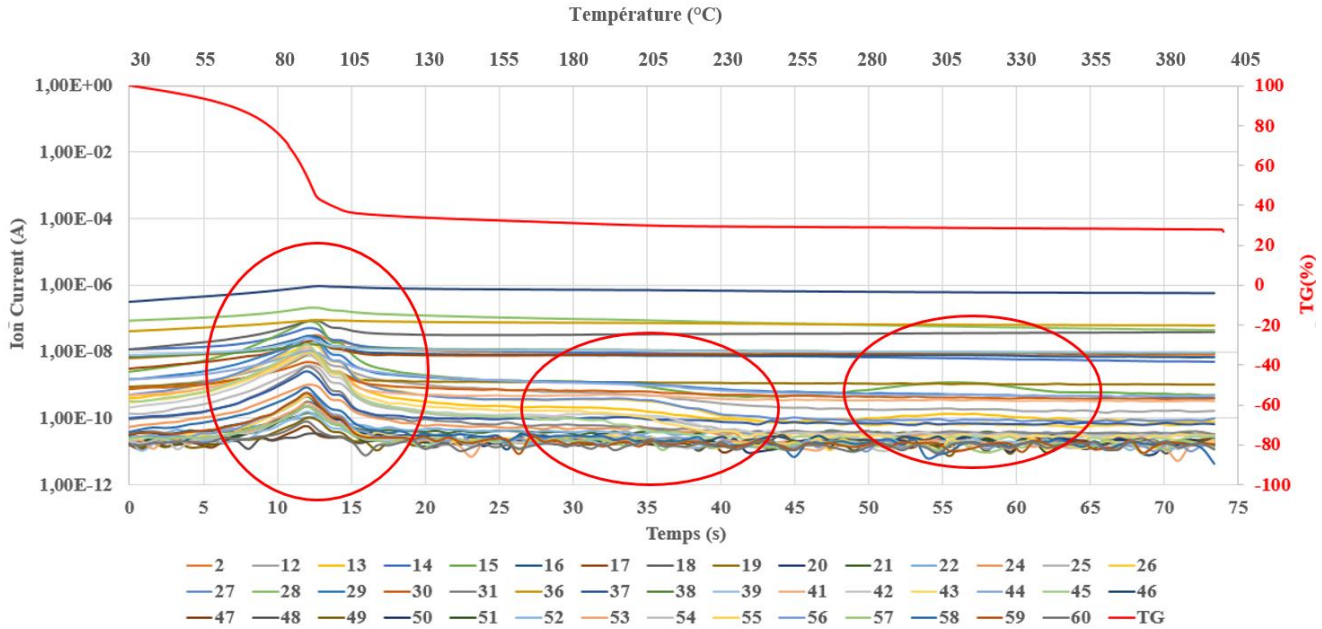


Figure IV. 30 : Suivi massique (rouge) en % en fonction du temps (min) et de la température (°C) et espèces détectées par spectrométrie de masse en fonction du temps (min) pour l'échantillon ***G (50ATSB / 50Iso_Ba)***

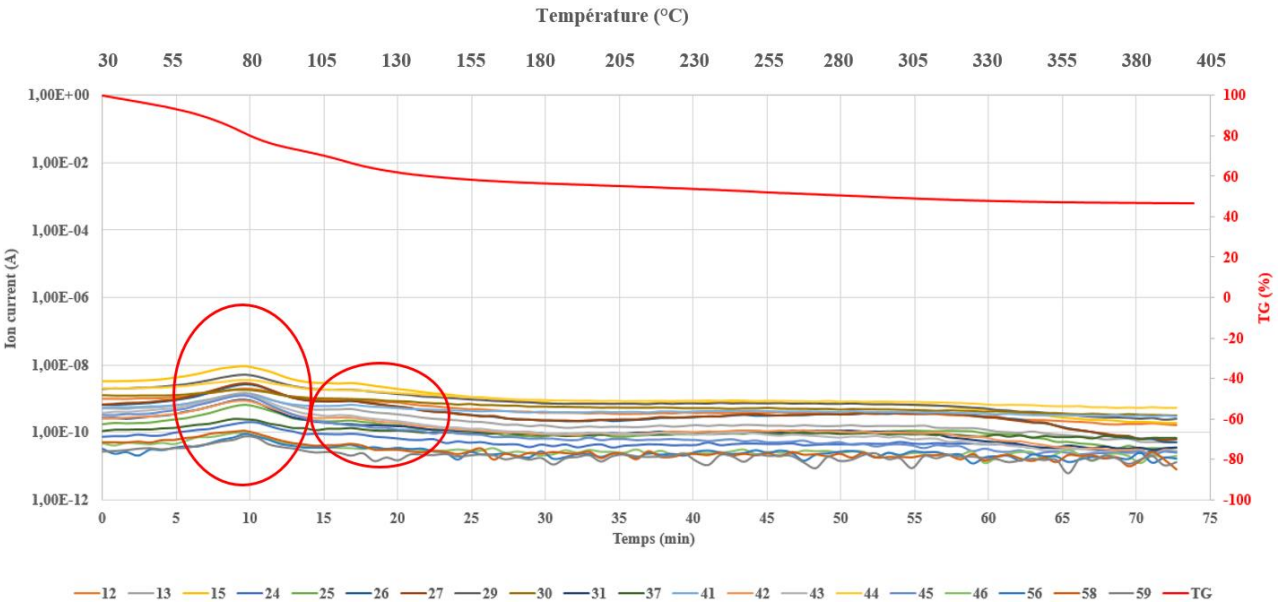


Figure IV. 31 : Suivi massique (rouge) en % en fonction du temps (min) et de la température (°C) et espèces détectées par spectrométrie de masse en fonction du temps (min) pour l'échantillon ***H (40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba)***

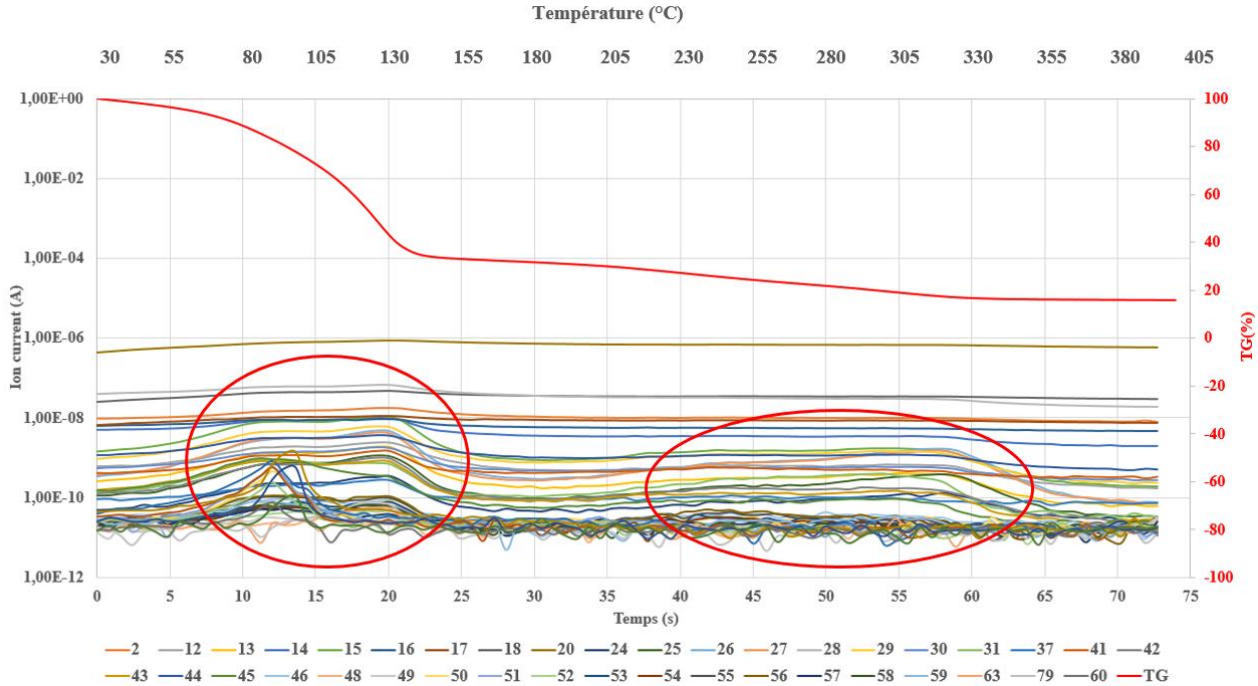


Figure IV. 32 : Suivi massique (rouge) en % en fonction du temps (min) et de la température (°C) et espèces détectées par spectrométrie de masse en fonction du temps (min) pour l'échantillon ***I (65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba)***

Le premier essai Figure IV. 28 est caractéristique du précurseur Iso_Ba (20%m/v). La perte de masse principale est l'évaporation du solvant isopropanol ($T_{ébullition}$ =81°C). Un second évènement minoritaire est observé aux environs de 330°C. Ce dernier est certainement caractéristique d'une perte de masse liée au résidu formé par l'isopropoxyde de baryum lors de réactions à plus haute température.

Une masse résiduelle importante de 31% est mesurée en fin d'essai. Pour les mélanges F et G, Figure IV. 29 et Figure IV. 30, trois événements thermiques similaires sont observés. Ces évènements ne correspondent pas aux températures des évènements pour les précurseurs constitués de 100%mol de TEOS, de ATSB et de Iso_Ba (A, B et E). Comme pour le mélange TEOS/ATBS, la présence de ces trois événements thermiques pour un mélange de deux précurseurs témoigne d'interactions entre les constituants lors de la montée en température telles que la formation d'azéotropes ou la présence de réactions chimiques. Les pertes de masse pour les mélanges F et G sont moins progressives que pour les mélanges TEOS/ATSB. Ce phénomène s'explique par la présence en excès d'isopropanol qui a une température basse d'ébullition : il y a dans un premier temps l'évaporation en grande partie de l'alcool. Comme pour l'échantillon E, une masse solide résiduelle importante est mesurée à la fin des deux essais. Enfin, pour les échantillons H et I Figure IV. 31 et Figure IV. 32, plusieurs évènements thermiques sont détectés. Ils ne correspondent pas aux températures des événements du TEOS, de ATSB et de Iso_Ba (A, B et E). Pour les pertes de masses des échantillons H et I, elles sont progressives. En revanche, une masse solide résiduelle importante de 46% est mesurée pour le mélange H où l'isopropanol est le solvant en excès. Ce pourcentage résiduel est presque deux fois plus important que la masse résiduelle attendue pour ce mélange en considérant le pourcentage massique de chaque espèce dans le mélange modulo son pourcentage de masse résiduel associé.

Concernant l'analyse des gaz détectés par spectrométrie de masse, l'objectif est d'identifier des rapports m/z spécifiques au TEOS, à l'ATSB et à Iso_Ba. Les rapports m/z peuvent correspondre à des fragments issus directement des molécules précurseurs ou bien à des recombinaisons de fragments. A partir des rapports m/z spécifiques à chaque précurseur et des rapports m/z de chaque mélange (binaire ou ternaire) Tableau IV. 6, il est difficile de pouvoir conclure. En effet, un seul rapport est spécifique à l'Iso_Ba m/z=1. D'autre part, après analyse des rapports détectés pour les mélanges, dans tous les mélanges des rapports spécifiques au TEOS sont détectés, que le TEOS soit présent ou non. Il n'est donc pas possible d'attribuer ces espèces seulement au TEOS. Ces rapports sont donc liés à la décomposition et à la recombinaison des molécules entres elles. Il faut noter cependant que pour le mélange H, peu d'espèces gazeuses sont détectées. Ce phénomène couplé au pourcentage important de masse solide résiduelle en fin d'essai témoigne bien d'une réaction aboutissant à une espèce solide au sein du creuset. Il aurait été intéressant de faire une pyrolyse sous atmosphère inerte puis une analyse élémentaire du résidu solide obtenu. Comme dans la partie précédente, les fragments classiques détectés par cette technique et leur m/z associé sont regroupés Annexe 6.

Tableau IV. 6 : Rapports m/z obtenus à partir des analyses par spectroscopie de masse des gaz issus des essais ATG

Echantillons	Rapports m/z spécifiques à chaque précurseur
TEOS	2; 3; 18; 20; 21; 22; 23; 25; 107; 117; 119; 135; 163; 193
ATSB	32; 39; 61; 64; 65; 66; 67; 68; 69; 70; 71; 72; 73; 74; 75; 76; 78
Iso_Ba	1
	Rapports m/z des mélanges
F	1; 2; 3; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 33; 37;38; 39; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48; 49; 50; 51; 52; 53; 54; 55; 56; 57; 58; 59; 60
G	2; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21; 22; 23; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 36; 37;38; 39; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 47; 48; 49; 50; 51; 52; 53; 54 ;55; 56; 57; 58; 59; 60
H	12; 13; 15; 24; 25; 26; 27; 29; 30; 31; 37; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 56; 58; 59
I	2; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 20; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; 31; 37; 41; 42; 43; 44; 45; 46; 48; 49; 50; 51; 52; 53; 54; 55; 56; 57; 58; 59; 60; 63; 79

Au bilan, comme pour le mélange TEOS/ATSB, les résultats ATG obtenus pour les mélanges sont complexes. De nombreux fragments varient : il s'agit donc probablement d'une libération de grosses molécules se fragmentant en de nombreuses molécules de tailles différentes. De plus, dans le cas des mélanges, les évènements observés ne sont pas la simple somme des évènements des précurseurs commerciaux. Il n'est donc pas possible de lier un évènement thermique à un précurseur spécifique. Ce résultat vient conforter l'hypothèse de réactions chimiques au sein du mélange de précurseurs et l'évaporation globale du système. En revanche, ces résultats ATG apportent la confirmation de la présence de réactions secondaires en excès d'isopropanol. Les masses solides résiduelles en fin d'ATG sont plus importantes dans les mélanges où l'isopropanol est présent. Pour le mélange H où l'isopropanol est en large excès, le pourcentage de masse résiduelle solide en fin d'essai atteint 46% et peu d'espèces gazeuses sont détectées par spectrométrie de masse.

Comme pour le mélange TEOS/ATSB, l'étude de la stabilité et de la réactivité du mélange TEOS/ATSB/Iso_Ba par mesure de tension de surface, par FTIR et par ATG a permis de mettre en avant plusieurs phénomènes dans cette partie. A partir des mesures de tension de surface des précurseurs, le mélange de ces trois précurseurs est favorable. Cette miscibilité permet d'obtenir un mélange initial de précurseurs homogène qui favorise l'élaboration d'un revêtement homogène chimiquement. En complément, les analyses FTIR ont permis de mettre en avant la stabilité chimique partielle à température ambiante et à 50°C de ce mélange avant la montée en température. La présence de réactions entre le TEOS et l'isopropanol a été détectée au bout de 20 min. Enfin, les analyses ATG ont, quant à elles, permis de valider la présence d'interactions moléculaires au sein du mélange TEOS/ATSB/ Iso_Ba lors de la montée en température. Ces interactions sont favorables à l'évaporation simultanée des espèces présentes dans le mélange et donc au dépôt d'un système tel que le BAS. En revanche, la présence en excès d'isopropanol engendre des réactions secondaires. Ce résultat n'est pas étonnant puisqu'en voie sol-gel le mélange TEOS/ATBS/ Iso_Ba est utilisé pour élaborer du BAS [278] [302]. Ces réactions favorisent la formation d'un solide sans passage par un état gazeux. Ce phénomène n'est pas souhaité

pour le procédé de caléfaction : il faut maximiser la formation d'espèces gazeuses. En regroupant, les résultats FTIR et ATG, il semble donc nécessaire d'éviter un excès d'isopropanol au sein du mélange. Ceci implique cependant de diminuer la présence d'isopropoxyde de baryum, dissous à 20%m/v dans cet alcool.

Ces résultats sont encourageants pour l'utilisation du mélange TEOS/ATSB/Iso_Ba dans l'objectif d'élaborer un système ternaire par caléfaction et valident son utilisation dans la suite de la thèse. **La partie suivante va permettre l'étude des espèces solides et gazeuses thermodynamiquement stables à partir de ce mélange.**

II.3.3. Etude thermodynamique du mélange

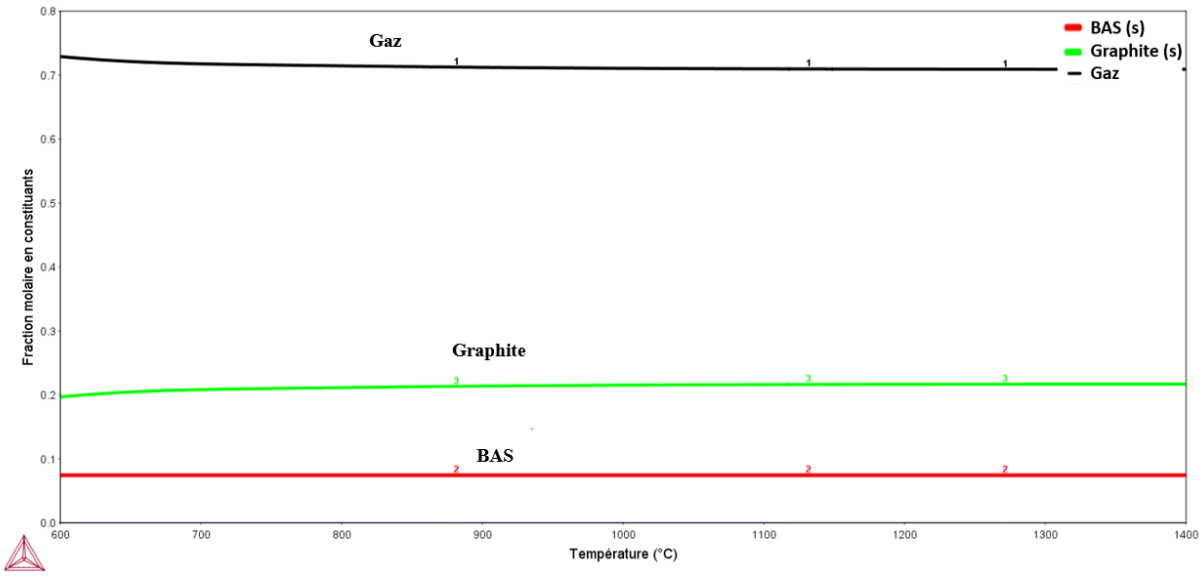
Comme pour le mélange TEOS/ATSB, l'objectif de cette partie est d'étudier les phases solides et gazeuses thermodynamiquement stables à une température donnée et pour une composition considérée du mélange. Ces calculs vont permettre une première approche des phases attendues après élaboration. Ces résultats théoriques couplés avec les résultats précédents de stabilité du mélange vont permettre de sélectionner les mélanges de précurseurs qui seront testés expérimentalement en caléfaction. Par exemple, des calculs ont été réalisés à partir du mélange de précurseurs aux conditions stœchiométriques du BAS ($BaAl_2Si_2O_8$) : 40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba. Pour chaque composition envisagée, deux séries de calculs ont été réalisés : i) Figure IV. 33 : mélange TEOS/ATSB /isopropoxyde de baryum ii) Figure IV. 34 : mélange TEOS/ATSB/isopropoxyde de baryum + isopropanol. Ces essais vont permettre d'étudier les phases solides présentes à une température donnée ainsi que l'influence de la présence de l'isopropanol sur les équilibres thermodynamiques. Pour chaque mélange initial, le logiciel Thermo-Calc® permet d'avoir accès aux phases solides et gazeuses stables thermodynamiquement. Les résultats sont obtenus en fraction molaire en constituants (fmc) en fonction de la température pour les phases solides et en fraction molaire en espèces pour le gaz.

Deux observations principales peuvent être tirées des courbes des Figure IV. 33 et Figure IV. 34, avec ou sans isopropanol, dans les conditions de température des essais, c'est-à-dire entre 600°C et 1200°C environ. Pour les phases solides, le graphite et le BAS sont les deux phases solides stables. Comme pour le mélange binaire TEOS/ATBS, le graphite est la phase solide majoritaire. Néanmoins, la prise en compte de l'isopropanol influe légèrement sur les fractions molaires obtenues. Si l'isopropanol est pris en compte dans les calculs, les fractions molaires de solides sont moins importantes et la fraction molaire en gaz est plus élevée que lors du calcul sans isopropanol. D'autre part, le ratio des phases solides graphite/BAS est légèrement plus élevé lorsque l'isopropanol est pris en compte d'après les graphiques. Enfin pour les espèces gazeuses, les espèces principalement formées durant le procédé sont des espèces légères telles que CH_4, CO et H_2. La prise en compte de l'isopropanol n'a pas d'influence sur les espèces présentes en phase gazeuse.

40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba :

n(Si)= 2 ; n(Al)= 2 ; n(Ba)= 1 ; n(O)= 16 ; n(C)= 46 ; n(H)= 108

Phases stables



Espèces gazeuses

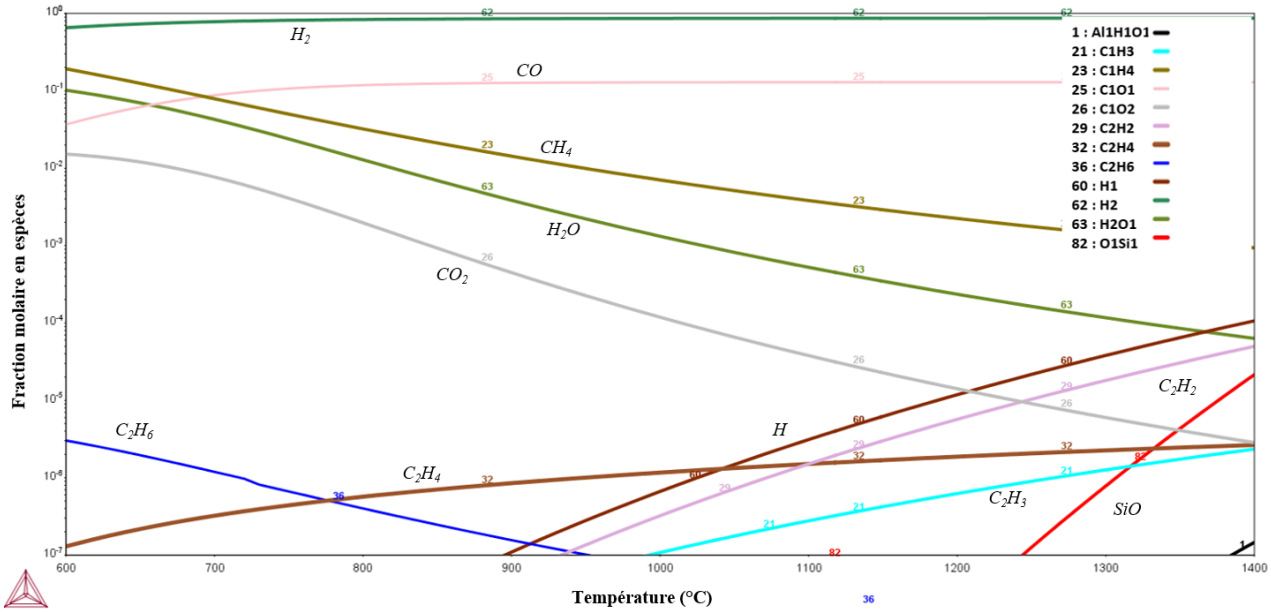
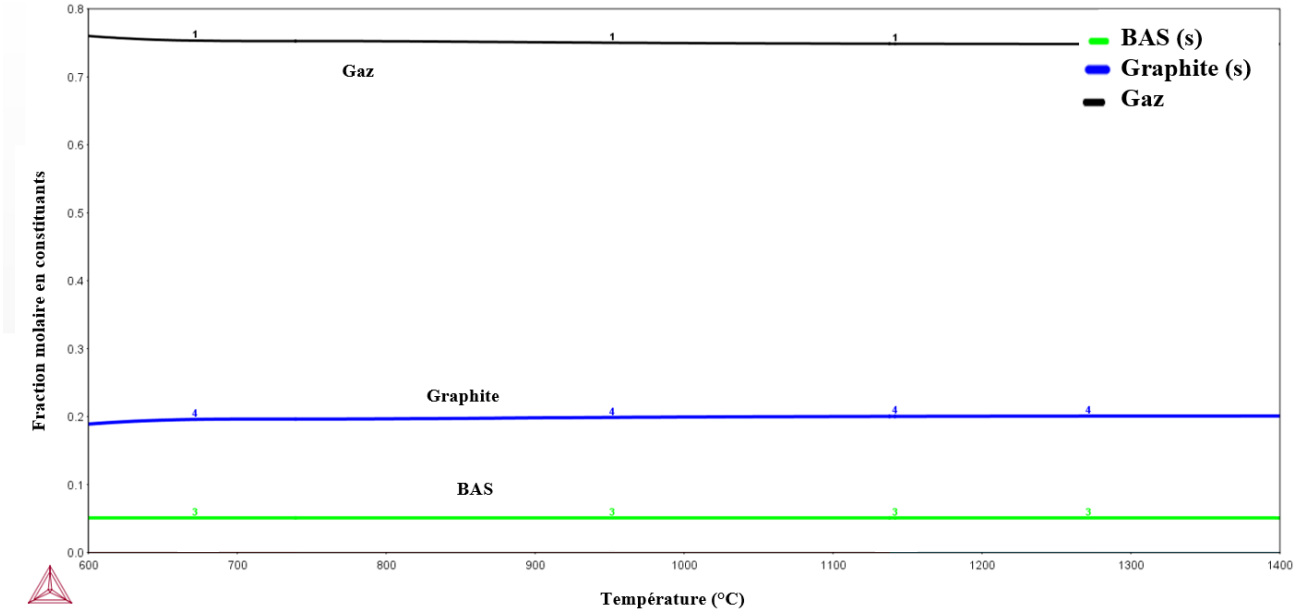


Figure IV. 33 : Evolution de la fraction molaire en constituants de chaque espèce solide et en espèces gazeuses en fonction de la température (°C) (40TEOS / 40ATSB / 20isopropoxyde de baryum

40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba + Isopropanol :

n(Si)= 2 ; n(Al)= 2 ; n(Ba)= 1 ; n(O)= 23 ; n(C)= 66 ; n(H)= 161

Phases stables



Espèces gazeuses

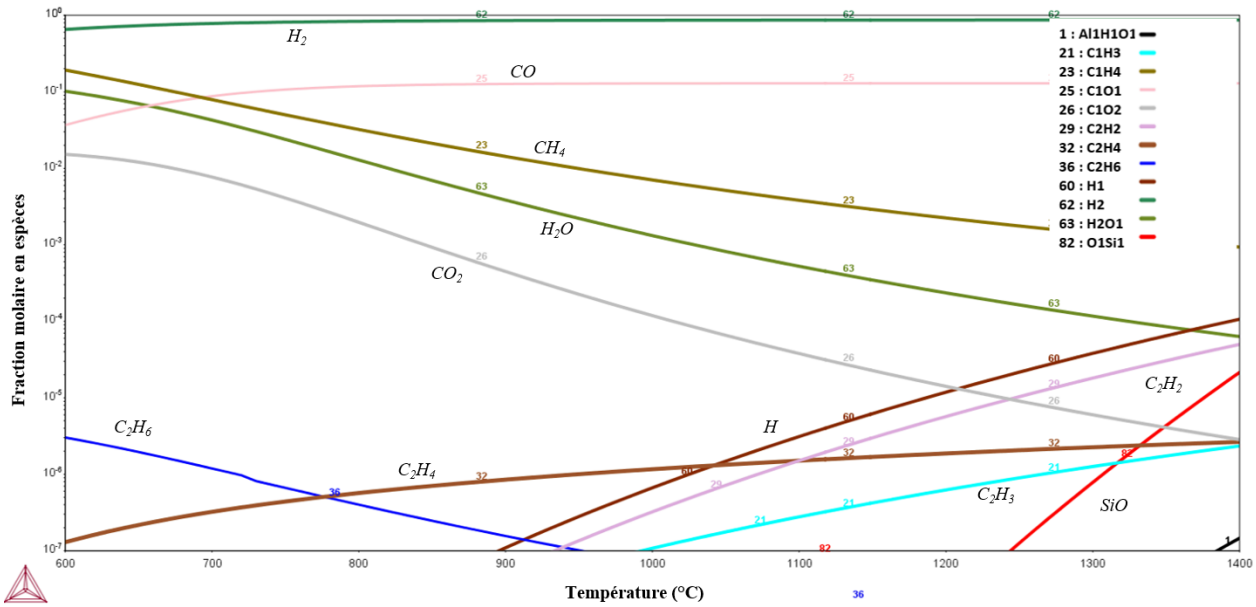


Figure IV. 34 : Evolution de la fraction molaire en constituants de chaque espèce solide et en espèces gazeuses en fonction de la température (°C) (40TEOS / 40ATSB / 20isopropoxyde de baryum + isopropanol)

D'après les Figure IV. 33 et Figure IV. 34, la phase oxyde solide majoritaire élaborée lors de l'utilisation du mélange stœchiométrique est le BAS. Pour ce mélange, la prise en compte de l'isopropanol n'influence que très peu l'équilibre thermodynamiquement du système. Ces résultats seront à comparer avec les résultats expérimentaux.

D'autre part, comme dans la partie précédente, à partir du logiciel Thermo-Calc®, il est possible d'obtenir spécifiquement la composition de la phase gazeuse en fonction de la température si aucune phase solide n'est formée. Ce graphique en Annexe 7 correspond à la composition thermodynamique du film de caléfaction avant dépôt. Dans ce cas, les espèces présentes sont plus nombreuses que celles obtenues après revêtement Figure IV. 33 et Figure IV. 34. Les espèces majoritaires restent cependant CH_4 et CO. Les espèces gazeuses lourdes contenant Al, Ba et Si sont les molécules qui vont participer aux réactions menant directement au dépôt du système ternaire. D'autre part, à contrario des espèces gazeuses présentes après dépôt, des différences sont à noter dans la composition du film de caléfaction en fonction de la prise en compte de l'isopropanol ou non dans les calculs. En effet, les éléments gazeux lourds composés de Si, Al ou Ba sont présents en plus faible quantité lors de la prise en compte de l'isopropanol dans les calculs puisqu'ils sont dissous dans les espèces gazeuses carbonées. L'ensemble de ces graphiques Figure IV. 33, Figure IV. 34 et ceux en Annexe 7 permettent d'obtenir les espèces thermodynamiquement stables en fonction de la température pour le mélange 40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba.

Des calculs ont été réalisées à partir d'autres mélanges initiaux afin d'évaluer l'influence de la proportion de TEOS, d'ATSB et d'Iso_Ba sur les phases solides obtenues. Afin d'être au plus près des conditions expérimentales, la présence d'isopropanol a été prise en compte dans les calculs suivants. Les mélanges testés sont : **40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba (A) ; 45TEOS / 45ATSB / 10Iso_Ba (B) ; 47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C) ; 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D) et 30TEOS / 65ATSB / 5Iso_Ba (E).** Dans chaque cas sont répertoriées pour T=600°C et T=1200°C, les proportions des phases solides oxydes thermodynamiquement stables Figure IV. 35. Pour chaque essai, le graphite reste l'élément présent majoritairement comme Figure IV. 34. Il n'est cependant pas répertorié car ce sont les phases oxydes solides qui sont l'objet de cette étude. Les résultats en moles sont répertoriés en Annexe 7.

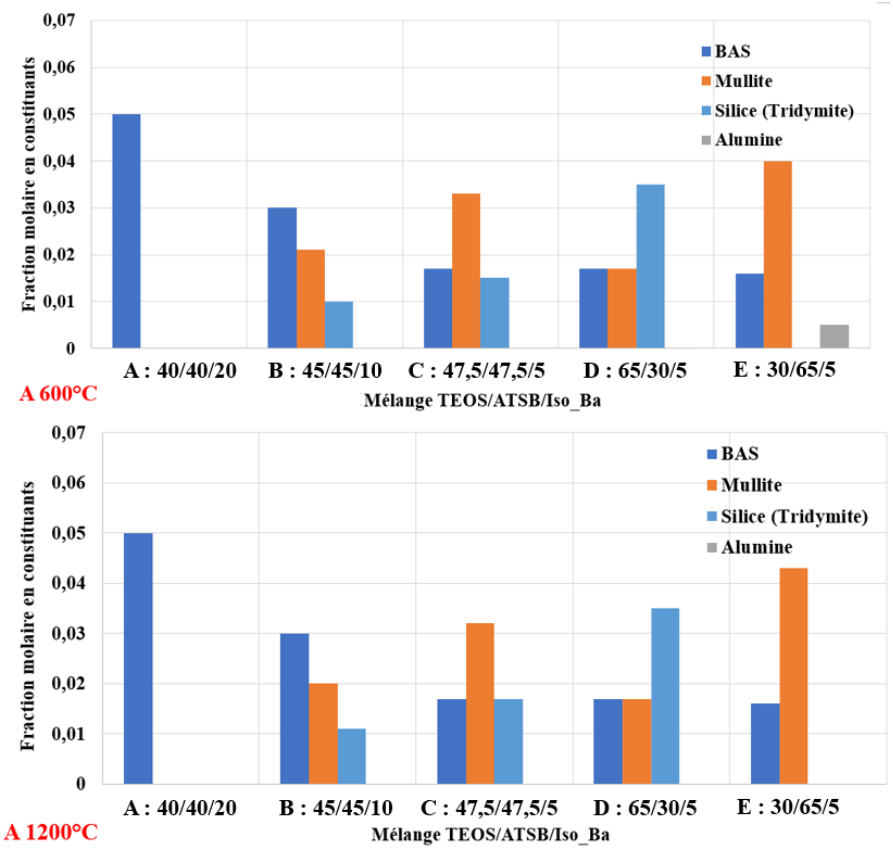


Figure IV. 35 : Evolution des fractions molaires en constituants des phases solides oxydes à 600°C et à 1200°C en fonction de la composition initiale du mélange

A partir de ces graphiques, le BAS, l'alumine, la silice et la mullite sont les seules phases oxydes solides stables thermodynamiquement à partir du mélange de précurseurs TEOS/ATSB/Iso_Ba. La composition stœchiométrique A est la seule composition qui permet l'obtention de BAS seul. Dans les autres cas, d'autres oxydes sont élaborés tels que la silice, la mullite et l'alumine en proportions non négligeables. Pour les mélanges C et E, où l'Iso_Ba est en faible quantité, c'est la mullite qui est la phase majoritairement stable thermodynamiquement. Pour le mélange D, où le TEOS est en excès, la phase majoritaire est la silice. La température a peu d'influence sur les phases oxydes formées et leur quantité pour un mélange donné. En effet, la seule différence majeure, d'après la Figure IV. 35, est la présence d'alumine pour le mélange E à 600°C. A noter d'autre part que pour les mélange B, C, D et E, du SiC est présent pour des températures supérieures à 1370°C.

Les calculs obtenus à partir de Thermo-Calc® ont donc permis de mettre en avant la possible élaboration des phases oxydes silice, mullite et alumine en plus du BAS à partir du mélange de trois précurseurs TEOS/ATSB/Iso_Ba. Même s'il a été montré dans la partie précédente que la caléfaction ne donnait pas lieu à l'élaboration de l'ensemble des phases thermodynamiquement stables, ces calculs donnent une première idée des phases qu'il est possible d'élaborer. Pour l'élaboration par caléfaction de BAS, le mélange A (conditions stœchiométriques) est le seul mélange qui permet d'obtenir seulement du BAS comme phase

oxyde. Le mélange C (47,5TEOS 47,5ATSB 5Iso_Ba) quant à lui permet l'élaboration du BAS et la formation du mullite et de silice. Ce dernier mélange possède l'avantage de contenir moins d'isopropanol que le mélange A et le mélange B. Cette condition est préférable au vu des résultats de la partie précédente sur la stabilité du mélange.

A partir des résultats de cette partie, les précurseurs sélectionnés pour l'élaboration de BAS par caléfaction sont donc le TEOS, l'ATSB et Iso_Ba. Les différents résultats présentés dans cette partie témoignent de la stabilité partielle du mélange : il faut minimiser la quantité d'isopropanol. En effet, sa présence entraîne des réactions secondaires. Néanmoins, les calculs thermodynamiques mettent en avant la nécessité d'avoir une quantité d'isopropoxyde de baryum non négligeable vis-à-vis du TEOS et de l'ATSB pour l'élaboration de BAS. Il est donc préférable d'utiliser le mélange C qui contient moins d'isopropanol que le mélange A et B mais toujours une quantité non négligeable de TEOS et d'ATSB (ratio 1/1). A partir de ces conclusions, les résultats expérimentaux obtenus à partir du mélange TEOS/ATSB/Iso_Ba vont être détaillés dans la partie suivante. Comme pour le mélange TEOS/ATSB, seules les phases solides ont été étudiées dans ce travail.

II.4. Résultats expérimentaux

II.4.1. Elaboration de revêtements

A partir des résultats de la partie précédente, plusieurs essais expérimentaux ont été réalisés dans le réacteur de caléfaction avec l'utilisation d'une ampoule de coulée (Chapitre II). Dans un premier temps, l'élaboration de revêtements composés de BAS a été envisagée. L'objectif de ces essais est d'étudier les phases oxydes qu'il est possible d'élaborer à partir de ce mélange avant d'étudier plus spécifiquement l'élaboration de composites oxyde/BAS. Pour ses caractéristiques présentées précédemment, le mélange C (47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba) a été sélectionné. Pour cet essai, un cycle en intensité a été réalisé : une augmentation progressive de l'intensité de 0,3 A/min de 40 A à 65 A, soit une montée en température de 600°C ± 50°C à 1200 ± 200°C.

Un revêtement d'épaisseur de l'ordre de 770 µm ± 110 est obtenu Figure IV. 36. Les caractérisations réalisées au MO et au MEB témoignent d'un revêtement hétérogène structuralement et chimiquement constitué de deux couches Figure IV. 36 et Figure IV. 37. La couche 1 (70 µm ± 20), proche du résistor, est essentiellement composée des éléments Si et O, avec Si/O ≈ 1/2. A l'extrémité de cette couche apparaissent des zones plus claires en électrons rétrodiffusés caractéristiques de la présence résiduelle des éléments Al et Ba (inférieurs à 5%at) Figure IV. 37. La couche 2 est poreuse et constituée de 20%atAl ± 3 ; 5%atBa ± 2 ; 12%atSi ± 2 ; 56%atO ± 2 et 7%atC ± 3. Des zones très hétérogènes chimiquement sont détectées Figure IV. 37 (encadré vert). Elles sont constituées de multicouches riches en Si-O et riches en Al-O-Ba. De plus, des zones riches en carbone sont détectées au MO (zones blanches) et au MEB (zones noires) dans les deux couches Figure IV. 36 et Figure IV. 37.

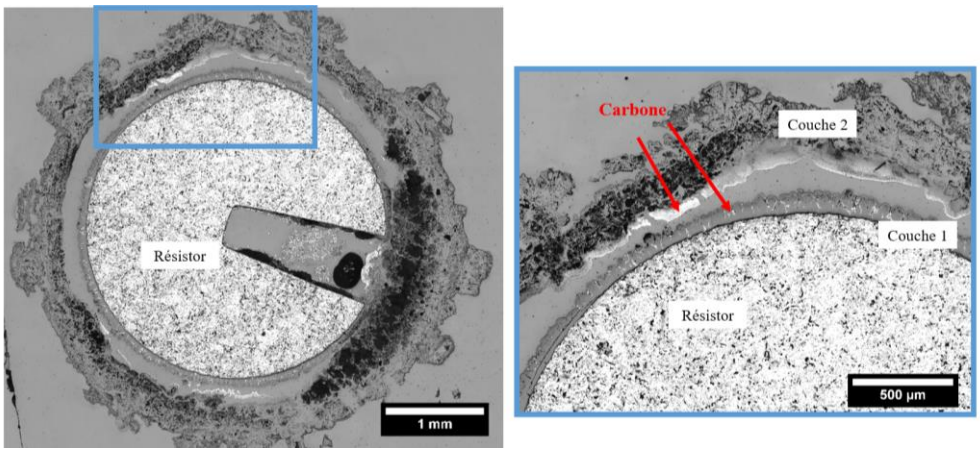


Figure IV. 36 : Observations au MO du revêtement obtenu à partir du mélange

47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C)

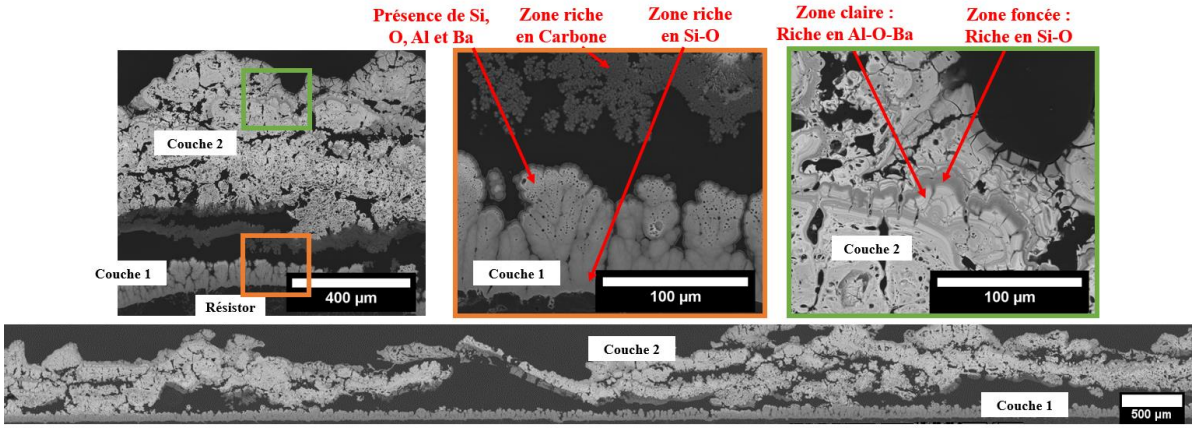


Figure IV. 37 : Observations au MEB du revêtement obtenu à partir du mélange

47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C)

Une analyse DRX a été réalisée sur cette échantillon. Le diffractogramme présenté Figure IV. 38 témoigne d'un système essentiellement amorphe. Néanmoins, des pics de faible intensité peuvent être attribués au BAS hexagonale.

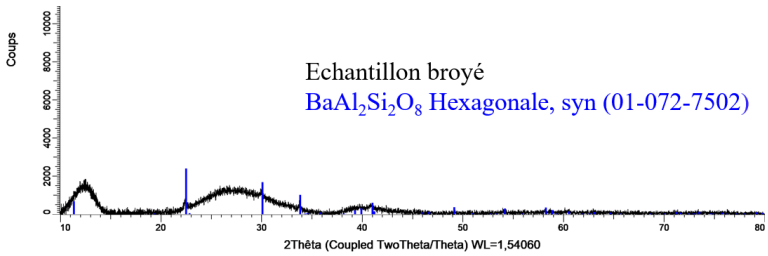


Figure IV. 38 : Diffractogramme de l'échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange

47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C)

A partir de ce premier essai, la faisabilité d'élaborer du BAS hexagonale a donc été montrée. Au vu des pourcentages atomiques obtenus par analyses EDS, le BAS semble être localisé dans la couche 2. Néanmoins, la microstructure du dépôt obtenu est hétérogène. La majorité de l'échantillon est

composée d'une phase poreuse riche en Al (couche 2) et des zones composées seulement de Si-O sont aussi détectées. Afin de favoriser l'apport de silice dans les zones majoritairement composées de Al, un second essai a été réalisé avec les mêmes conditions expérimentales mais à partir d'un mélange plus concentré en TEOS : 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D).

Pour ce mélange D, le revêtement élaboré d'épaisseur 810 µm ± 100 est similaire à celui obtenu précédemment pour des conditions expérimentales identiques : deux couches distinctes sont observées Figure IV. 39 et Figure IV. 40. Dans ce cas, la couche 1 est plus épaisse que précédemment, de l'ordre de 120 µm ± 40. Proche du résistor, elle est composée de Si et O, avec Si/O ≈ 1/2. Des traces de Al et Ba sont détectées à l'extérieur de cette couche dans les zones plus claires. La couche 2 est poreuse et de composition similaire à celle obtenue avec le mélange 47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C). Des multicouches riches en Si-O et en Al-O-Ba sont détectées Figure IV. 40.

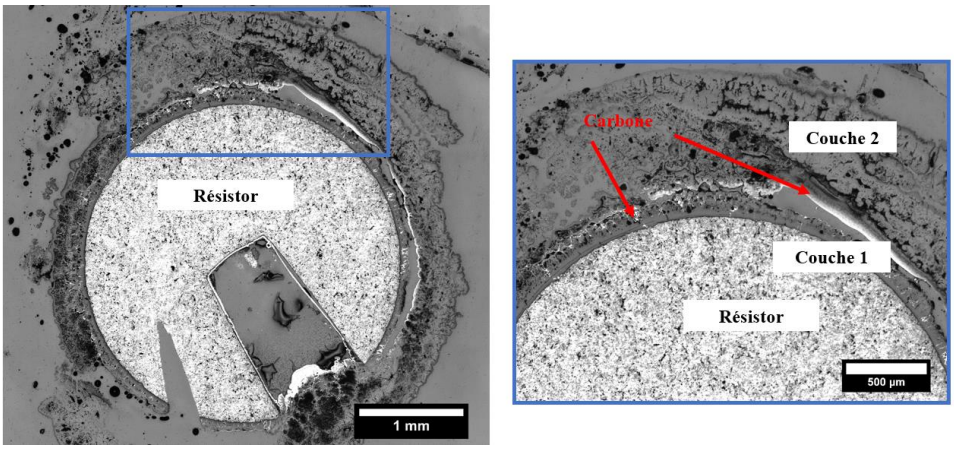


*Figure IV. 39 : Observations au MO du revêtement obtenu à partir du mélange **65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)***

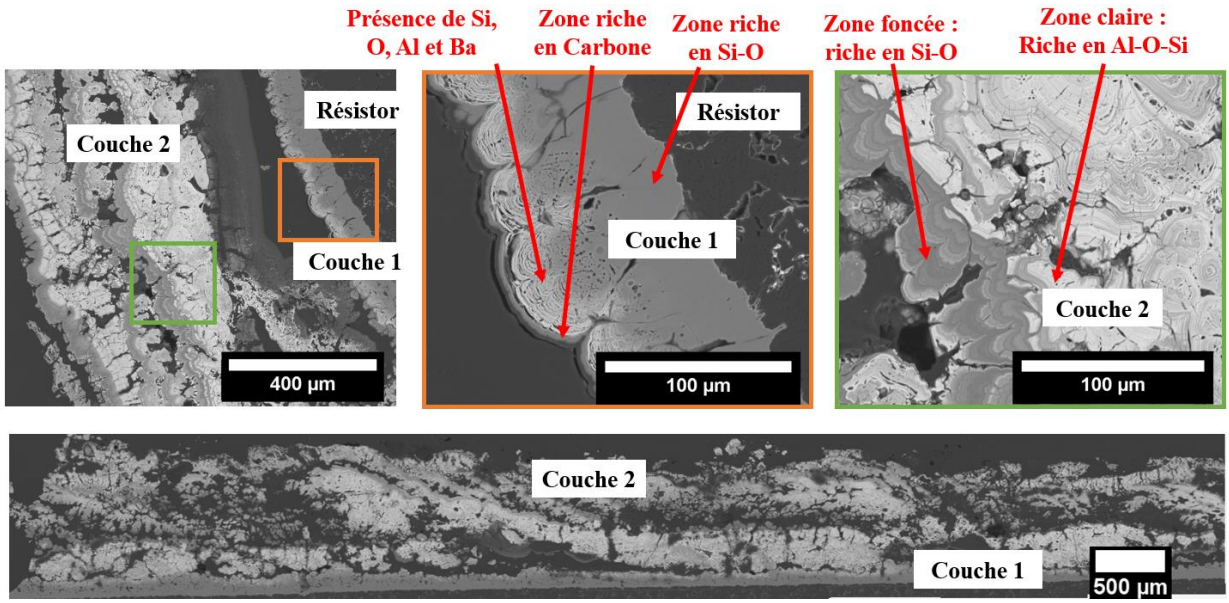


*Figure IV. 40 : Observations au MEB du revêtement obtenu à partir du mélange **65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)***

Comme pour le mélange 47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C), l'échantillon élaboré à partir du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D) est majoritairement amorphe d'après une analyse DRX. Des pics de faible intensité sont attribués au BAS *hexagonale* Figure IV. 41. Le dépôt étant très adhérant au résistor dans ce cas, l'échantillon a été broyé dans son ensemble et les pics du graphite caractéristiques du résistor sont détectés (rouge).

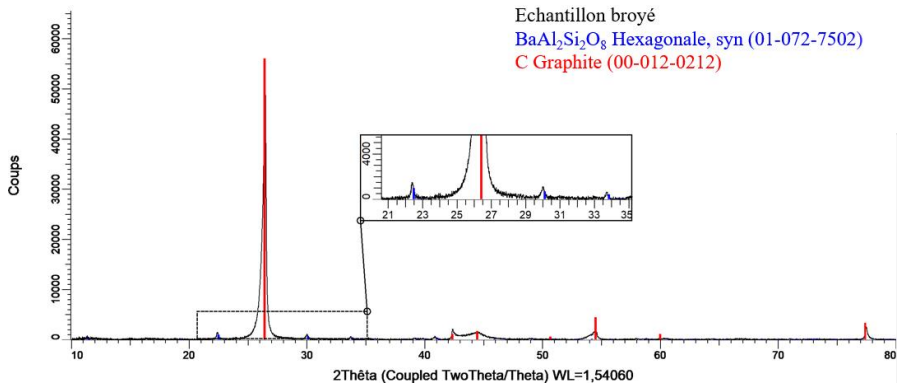


Figure IV. 41 : Diffractogramme de l'échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange ***65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)***

Malgré l'apport supplémentaire de Si-O dans le système, le revêtement élaboré est similaire chimiquement et structuralement à celui élaboré à partir du mélange 47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C). Dans les deux cas, du BAS hexagonale est détecté en DRX mais la majorité de l'échantillon semble être amorphe. Les revêtements sont composés d'une première couche riche en Si-O et d'une seconde couche hétérogène composée de multicouches. Cette deuxième couche hétérogène chimiquement et poreuse peut être assimilée au vu de sa structure à de la nucléation en phase gazeuse. L'élément Ba est toujours détecté par analyse EDS en présence de l'élément Al.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus précédemment avec le mélange binaire TEOS/ATSB : la présence importante de Si-O est détectée proche du résistor. C'est donc le TEOS qui a la cinétique la plus rapide. De plus, des systèmes de multicouches sont détectés. Cette fois-ci des zones riches en Si-O et riches en Al-O-Ba coexistent. Comme pour le mélange TEOS/ATSB, la microstructure des revêtements élaborés témoigne d'une hétérogénéité du gaz. La présence de BAS cristallisé hexagonale valide la possibilité d'élaborer un système ternaire par caléfaction à partir d'un mélange de précurseurs.

Afin d'homogénéiser la microstructure de l'échantillon et de favoriser l'élaboration de BAS hexagonale, il s'avère nécessaire d'homogénéiser la phase gazeuse afin d'éviter l'élaboration de multicouches. Dans la littérature, la mise en place d'une membrane type Gore Tex® autour des échantillons bloque le passage du liquide et évite ainsi la formation de zone diphasique gaz/liquide [59]**. Pour un mélange de précurseurs, cette dernière pourrait permettre d'homogénéiser la phase gazeuse avant qu'elle n'atteigne la zone de dépôt. Dans le cadre de cette thèse, il a été envisagé que l'utilisation des préformes Nextel™312 pourrait jouer ce rôle de membrane filtrante pour**

l'élaboration de BAS hexagonale. La suite de ce manuscrit se focalise sur l'élaboration de composites Nextel^{TM}312/BAS hexagonale à partir du mélange de précurseurs TEOS/ATSB/Iso_Ba.

II.4.2. Elaboration de composites

II.4.2.a) Optimisation du choix du mélange de précurseurs

Afin de favoriser l'élaboration de BAS par caléfaction, les essais expérimentaux se sont focalisés sur l'élaboration de composites à partir des préformes Nextel^{TM}312. Quatre compositions de mélange TEOS/ATSB/Iso_Ba ont été testées : **40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba (A) ; 47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C) ; 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D) et 30TEOS / 65ATSB / 5Iso_Ba (E)**. Les mélanges réalisés sous boîte à gants ont été insérés dans le réacteur par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée. Pour chaque mélange, un même cycle en intensité a été réalisé : une augmentation progressive de l'intensité de 0,3 A/min de 40 A à 58,5 A, soit une montée en température de 600°C ± 50°C à 1200 ± 200°C.

Les résultats obtenus après chaque essai sont présentés de la Figure IV. 42 à la Figure IV. 45. Pour chaque échantillon, des caractérisations structurales et chimiques au MO, au MEB, des analyses EDS et DRX ont été réalisées. Le Tableau IV. 7 récapitule les résultats microstructuraux obtenus pour chaque échantillon. Les diffractogrammes obtenus sont en Annexe 8.

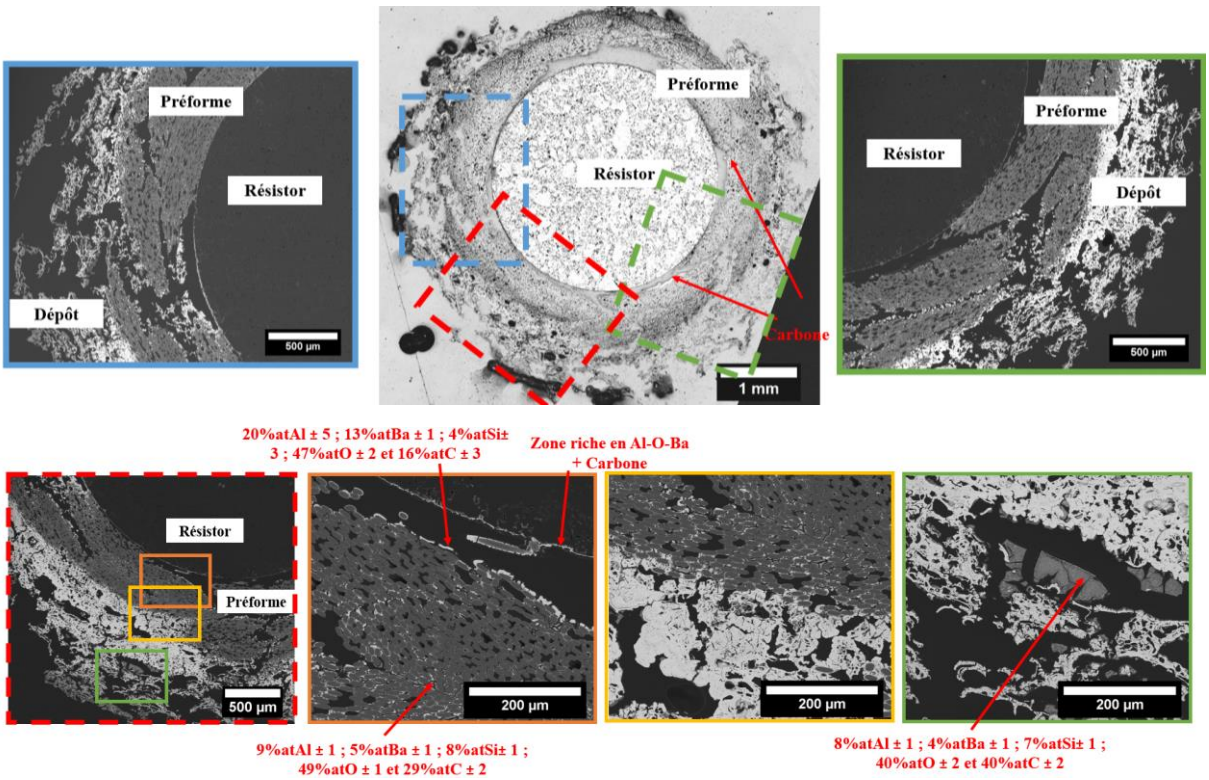


Figure *IV. 42 : Observations au MO et au MEB de l'échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange* ***40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba (A)***

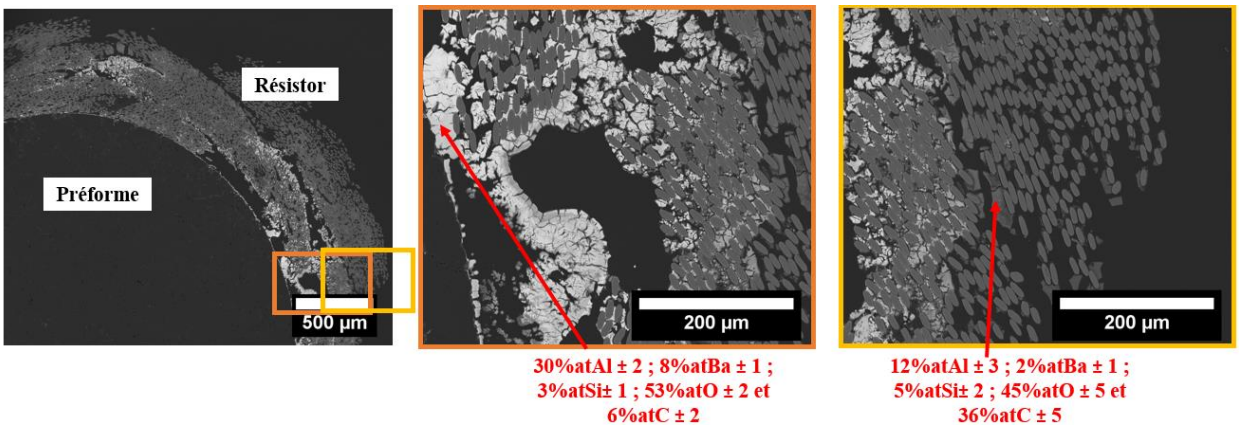


Figure IV. 43 : Observations au MEB de l'échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange

47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C)

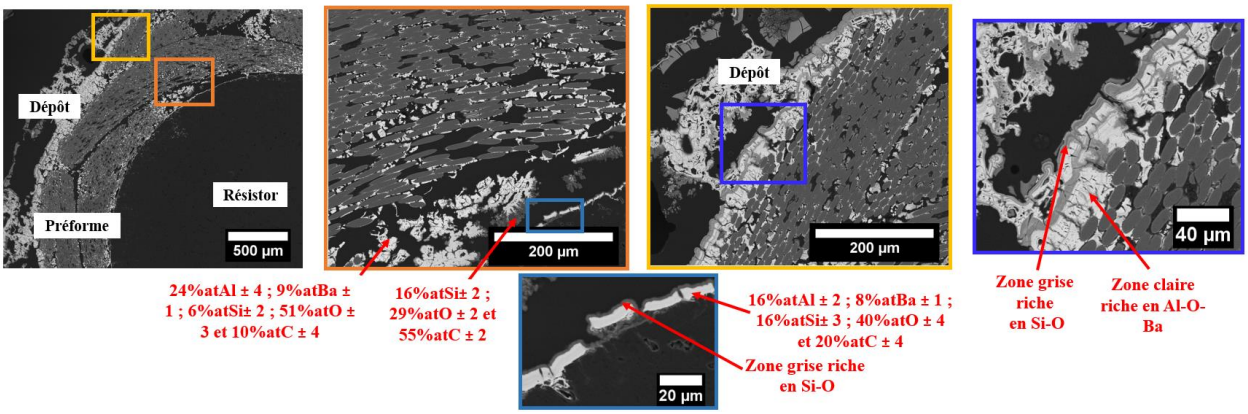


Figure IV. 44 : Observations au MEB de l'échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange

65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)

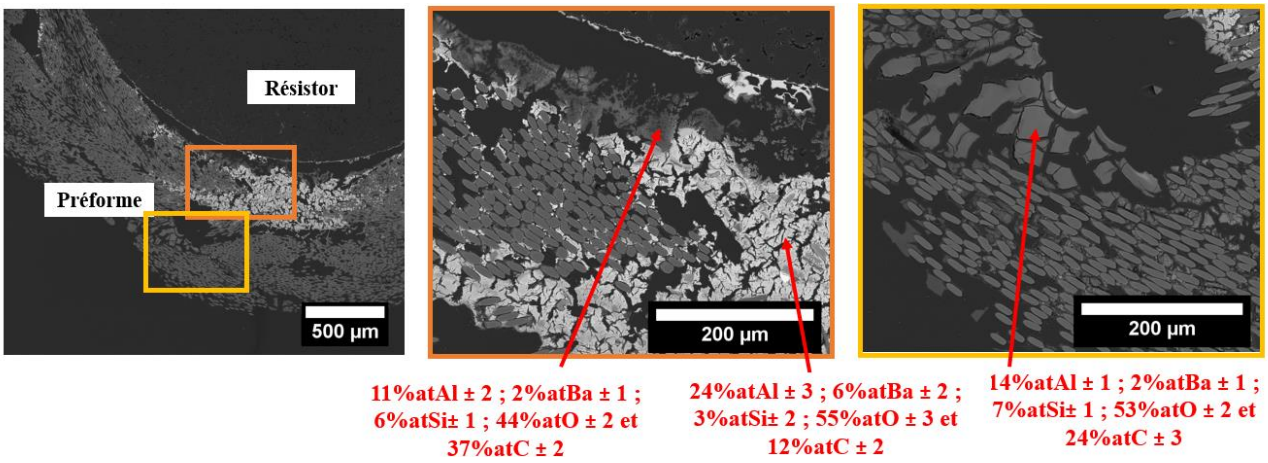


Figure IV. 45 : Observations au MEB de l'échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange

30TEOS / 65ATSB / 5Iso_Ba (E)

Tableau IV. 7 : Bilan des résultats expérimentaux obtenus pour l'élaboration de composites par caléfaction à partir de différents mélanges composés des précurseurs TEOS, ATSB et Iso_Ba

Composition du mélange	Compositions chimiques globales (EDS)	Phases cristallisées
40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba (A)	Présence d'un dépôt autour de la préforme Matériau élaboré riche en Al-O-Ba et C Faible pourcentage atomique de Si Présence de zones 100% carbone	BAS hexagonale $BaAl_2O_4$ Ba_2SiO_4 Mullite
47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C)	Matériau élaboré riche en Al-O-Ba et C Faible pourcentage atomique de Si	Amorphe
65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)	Matériau élaboré riche en Al-O-Ba et C Présence de zones riches en Si-O	BAS hexagonale $BaAl_2O_4$ $BaSi_2O_5$ Mullite Silice
30TEOS / 65ATSB / 5Iso_Ba (E)	Matériau élaboré riche en Al-O-Ba et C Faible pourcentage atomique de Si	$BaAl_2O_4$

A partir des observations MEB et MO réalisées sur les différents échantillons, quelle que soit la composition du mélange initial, la préforme est partiellement densifiée et la matrice élaborée est composée majoritairement des éléments Al-O-Ba, avec %at Ba <%at Al. Le pourcentage de Si est faible, il varie entre 3 et 7%at. Sur les clichés MEB, cette matrice apparaît en gris clair. Pour l'échantillon élaboré à partir du mélange A aux conditions stœchiométriques du BAS, des zones de carbone sont détectées. La préforme n'est que partiellement densifiée et un dépôt vient recouvrir la préforme Figure IV. 42. Ce dépôt bloque certainement l'apport de matière au sein de la préforme. Pour les mélanges C et E, dans les deux cas, la préforme est peu densifiée Figure IV. 43 et Figure IV. 45. Les zones densifiées sont principalement les zones entre les fils. Enfin, pour le dernier mélange testé D, la préforme est partiellement densifiée Figure IV. 44. Comme pour le mélange A, un dépôt vient revêtir la préforme. Cependant, dans ce cas, même si ce sont principalement les zones entre les fils qui sont densifiées, la matrice a densifié partiellement les espaces inter-fibres, même proche du résistor Figure IV. 44. Concernant la composition chimique du matériau élaboré à partir du mélange D, des zones riches en Si-O sont détectées par analyse EDS. Comme lors de l'élaboration de revêtements, des systèmes de multicouches sont détectés avec une alternance de zones riches en Si-O et riches en Al-O-Ba.

Les analyses DRX des échantillons élaborés ont révélé la présence de phases cristallisées dans les échantillons élaborés à partir des mélanges A, D et E. Dans les mélanges A et D, le BAS hexagonale est détecté. D'autres phases cristallisées sont détectées telles que des aluminates de baryum, de la mullite, de la silice ou encore des silicates de baryum.

A partir des Figure IV. 42, Figure IV. 43, Figure IV. 44, Figure IV. 45 et Tableau IV. 7, l'utilisation des préformes Nextel™312 permet d'homogénéiser le matrice élaborée. En effet, comparé aux revêtements élaborés dans la partie II.4.1., les matrices obtenues sont de composition chimique homogène. Cette dernière reste, comme pour les revêtements élaborés, en sous stœchiométrie de l'élément Si comparé à la composition chimique du BAS et cela quelle que soit la composition du mélange de précurseurs. La présence de multicouches est détectée à l'extérieur de la préforme, dans les dépôts issus de nucléation homogène.

Afin d'améliorer la densification de la préforme, il s'avère nécessaire de modifier le cycle en intensité. A partir des analyses chimiques réalisées dans cette partie, la présence de carbone pour le mélange A et le faible pourcentage atomique de l'élément Si dans les échantillons élaborés, les essais d'optimisation ont été réalisés avec le mélange riche en TEOS : **65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)**.

II.4.2.b) Optimisation de la densification du composite

Dans cette partie, plusieurs cycles en intensité ont été testés afin d'améliorer la densification des préformes par du BAS. Dans un premier temps, **une augmentation progressive de l'intensité de 0,3A/min de 50 A à 65 A (700°C ± 50°C à 1200 ± 200°C) et de l'intensité de 0,3A/min de 50 A à 66 A (de 700°C ± 50°C à 1200 ± 200°C)** ont été réalisées. Le cycle en intensité testé dans la partie précédente démarrait à 40 A.

Dans le premier cas, pour une augmentation jusqu'à 65 A, l'échantillon Figure IV. 46 semble être mieux densifié que l'échantillon de la partie précédente pour un mélange identique mais un cycle en intensité différent Figure IV. 44 . Certaines zones proches du résistor sont partiellement densifiées ainsi que les zones inter-fils.

Les résultats des pointés EDS réalisés sur l'échantillon varient selon les zones analysées. Proche du résistor, un système de multicouches d'une épaisseur totale d'une dizaine de microns est observé. La première couche est composée de 28%atAl ± 1 ; 8%atBa ± 1 ; 4%atSi ± 1 ; 53%atO ± 1 et 7%atC ± 1. Ces pourcentages sont similaires à ceux observés dans la partie précédente pour le même mélange. En revanche, une deuxième couche constituée de carbone vient revêtir ce dépôt. En périphérie de cette multicouche, des zones riches en C et en Si-O-C sont détectées. Dans la deuxième zone analysée, en s'éloignant du résistor dans la préforme, la matrice est poreuse. Elle est constituée de 27%atAl ± 1 ; 8%atBa ± 1 ; 4%atSi ± 1 ; 53%atO ± 1 et 8%atC ± 2. Enfin, dans la dernière zone en périphérie de la préforme la matrice analysée est constituée de tous les éléments chimiques mais dans ce cas %atBa<%atSi. Dans certaines zones, le pourcentage atomique de Si est même trois fois plus élevé que le pourcentage atomique de Ba (zones grises). L'échantillon dans sa globalité est composé de BAS hexagonale, de mullite, d'aluminate de baryum, de silice et d'une phase amorphe d'après une analyse DRX (Annexe 8).

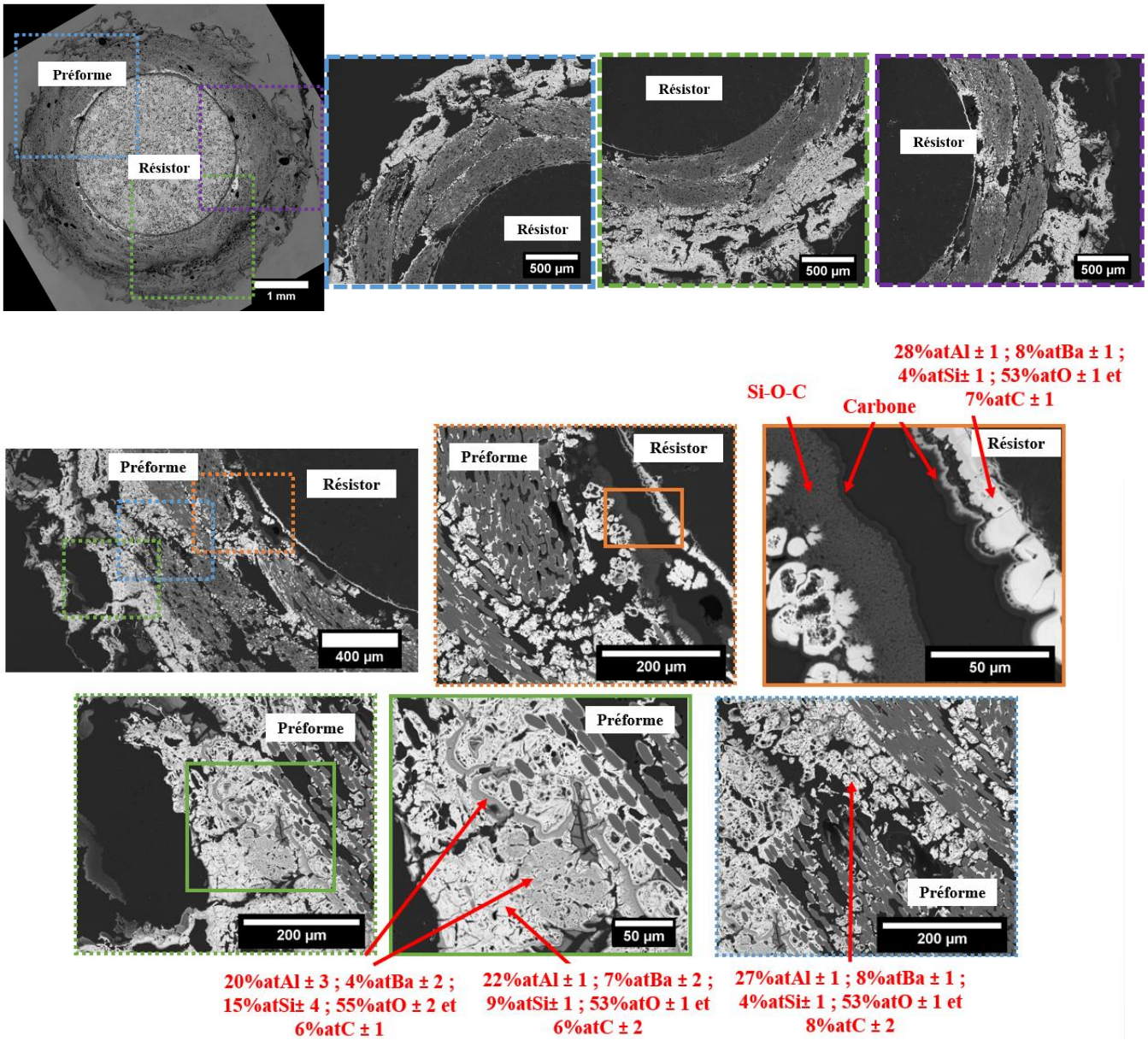
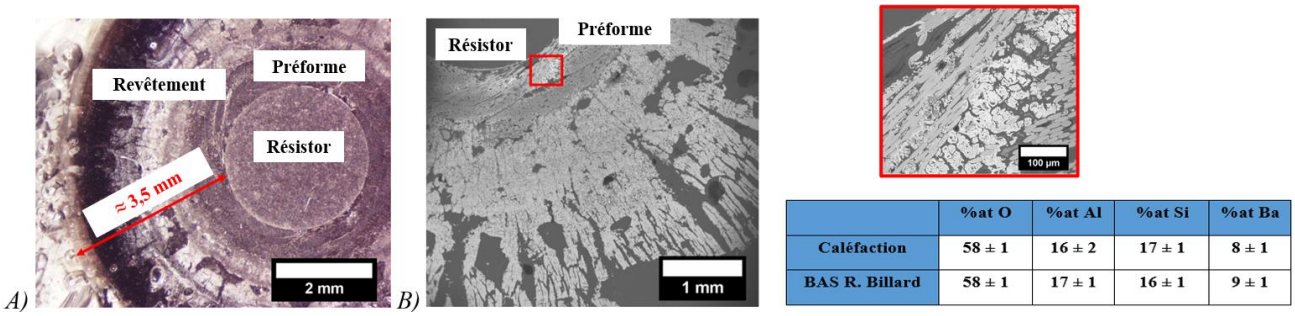


Figure IV. 46 : Observations au MO et au MEB de l'échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange ***65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D) (de 50 A à 65 A ; 0,3 A/ min)***

A partir des résultats, le cycle en intensité semble améliorer la densification comparée au cycle précédent pour une valeur finale de 58,5 A. D'après les analyses EDS, la matrice élaborée est composée de Ba, Al, O, Si et un pourcentage résiduel de C. Plus la zone analysée est éloignée du résistor, plus le pourcentage atomique de Si détecté dans la matrice augmente.

Pour le second cas, pour une montée en intensité jusqu'à 66 A, cette augmentation plus importante de l'intensité entraine un emballement du milieu réactif et une température finale d'essai avoisinant les 1200°C, mesure réalisée par un thermocouple. L'échantillon élaboré est recouvert d'un épais revêtement de l'ordre du millimètre constitué de plusieurs couches qu'il est possible de discerner Figure IV. 47 A). Pour cet échantillon, la matrice élaborée est de composition proche du BAS de

référence élaboré au cours de la thèse de R. Billard [27] (Annexe 9). Dans ce cas, seulement du BAS hexagonale et de la mullite sont détectés par DRX.



	%at O	%at Al	%at Si	%at Ba
Caléfaction	58 ± 1	16 ± 2	17 ± 1	8 ± 1
BAS R. Billard	58 ± 1	17 ± 1	16 ± 1	9 ± 1

Figure IV. 47 : Observations de l'échantillon élaboré par caléfaction A) à la loupe binoculaire et B) au MEB et analyse EDS de la matrice, ***50A à 66A avec 0,3 A/min*** *à partir du mélange* ***65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)***

A partir de ces premiers essais d'optimisation de la densification, l'augmentation de l'intensité au cours du temps semble être une voie prometteuse : du BAS hexagonale est élaboré et des zones inter-fibres proches du résistor sont densifiées. La matrice élaborée est d'après des analyses EDS, de composition chimique similaire au BAS. Néanmoins, la microstructure observée au MEB et les différentes phases cristallisées présentes en DRX témoignent d'un matériau qui reste dans sa globalité hétérogène chimiquement.

Pour améliorer la densification, des essais supplémentaires à intensité constante ont été réalisés. Les essais réalisés dans cette partie sont : **50 A pendant 1h10 (700°C ± 50°C) ; 55 A pendant 1h10 (850°C ± 25°C) ; 60 A pendant 1h10 (1000°C ± 50°C) ; 65 A pendant 1h10 (1100°C ± 100°C) ; 70 A pendant 1h10 (1200°C ± 200°C).** Les essais ont été réalisés à partir du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D) afin de favoriser la présence de l'élément Si dans la matrice élaborée. Pour chaque échantillon, des caractérisations structurales et chimiques au MO, au MEB, des analyses EDS et DRX ont été réalisées. Les microstructures obtenues après différents paliers en intensité pendant 1h10 sont regroupées Figure IV. 48.

A partir de ces résultats, quelle que soit la valeur de l'intensité, ce sont majoritairement les zones entre fils qui sont densifiées. Néanmoins, la valeur de l'intensité semble avoir une influence sur la zone de densification : plus la valeur de l'intensité est élevée, moins les zones proches du résistor sont densifiées. La zone de densification se déplace vers l'extérieur de la préforme avec une augmentation de l'intensité et de la température de l'essai. Ce phénomène est bien visible à partir de 60 A et pour les essais à 65 A et 70 A.

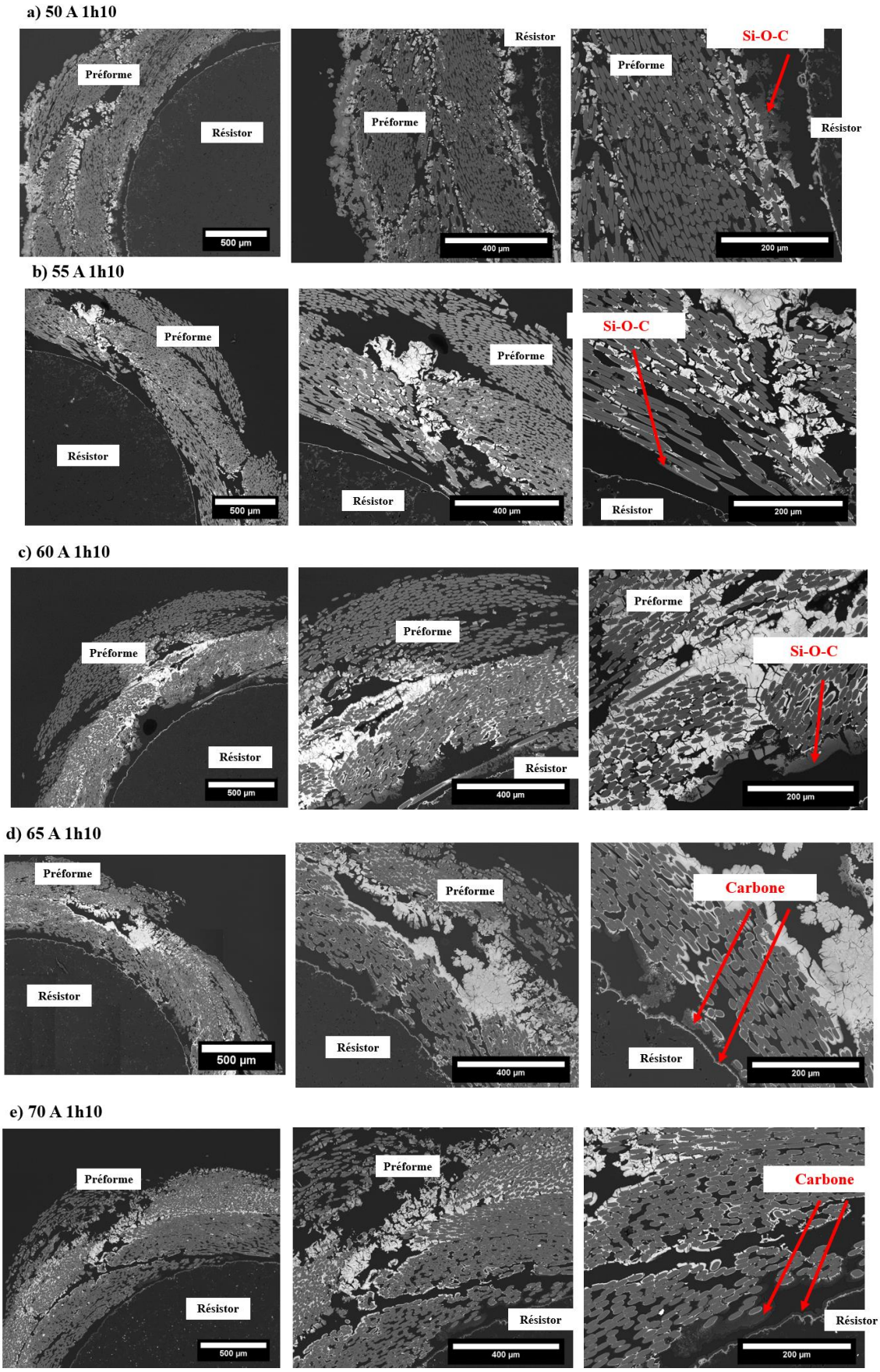


Figure IV. 48 : Observations au MEB des échantillons élaborés par caléfaction à partir du mélange ***65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)***

Concernant la composition chimique de la matrice élaborée, elle est homogène et similaire pour tous les essais d'après des analyses EDS : 5%atC ± 3 ; 54%atO ± 1 ; 27%atAl ± 2 ; 4%atSi ± 2 et 9%atBa ± 2 (zones blanches au MEB). La préforme Nextel™312 joue bien son rôle de filtre. En revanche, avec l'augmentation de l'intensité, des zones riches en carbone sont détectées proches de résistor Figure IV. 48. Pour une intensité inférieure à 60 A, ces zones sont composées de Si-O-C avec un pourcentage atomique de C de l'ordre de 15%at ± 5. Pour les intensités supérieures, seul du carbone est détecté dans ces zones. Dans certains cas, des systèmes de multicouches sont observés en périphérie de la préforme Figure IV. 49. Ces multicouches sont riches en Si-O. Pour une intensité inférieure à 65 A, les échantillons élaborés sont amorphes. Pour l'essai réalisé à 70 A pendant 1h10, du BAS hexagonale est détecté par analyse DRX mais ce dernier n'a pas été localisé lors des analyses MEB EDS (Annexe 8). L'échantillon reste majoritairement amorphe.

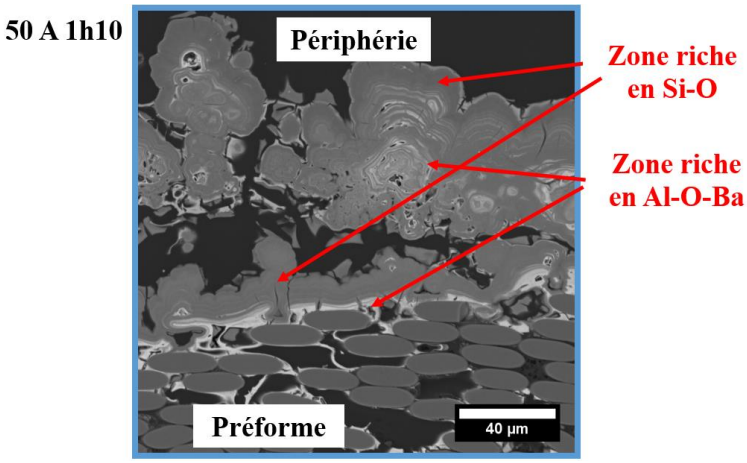


Figure IV. 49 : Observation au MEB d'un échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange ***65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)***

Les paliers en intensité envisagés dans cette partie n'ont pas permis d'améliorer significativement la densification globale de la préforme : ce sont les zones inter-fils qui sont partiellement densifiées. La zone densifiée semble s'éloigner du résistor avec une augmentation de l'intensité. De plus, les matrices élaborées sont similaires quelle que soit la valeur fixée de l'intensité sauf pour la présence de BAS cristallisé hexagonale pour 70 A. Comme pour les revêtements, la matrice est pauvre en Si en comparaison au BAS. Des zones riches en Si-O et en carbone sont détectées. La présence de BAS hexagonale seulement pour 70 A illustre la nécessité d'un fort ampérage et donc d'une température élevée pour cristalliser partiellement le système. Une augmentation progressive de l'intensité est donc la méthode la plus adaptée pour densifier ce système.

Néanmoins, ces résultats sont à nuancer. En effet, dans certaines zones singulières des échantillons, la préforme est densifiée. Ces zones singulières sont localisées entre la colle carbone et la zone laissée sans préforme pour la lecture pyrométrique. A cet endroit, les fils s'effilochent à cause de la découpe ce qui peut s'apparenter à une préforme plus « lâche ». Cette configuration facilite l'apport de précurseur à l'intérieur de la préforme et donc la densification Figure IV. 50 (60 A 1h10).

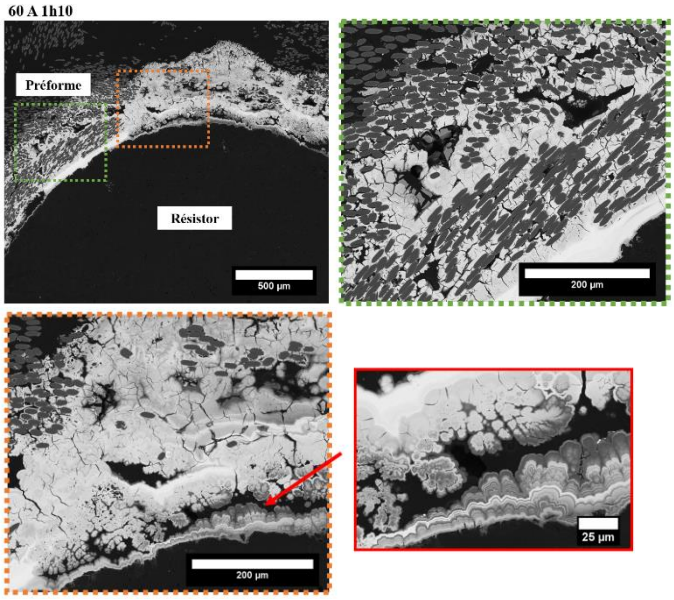
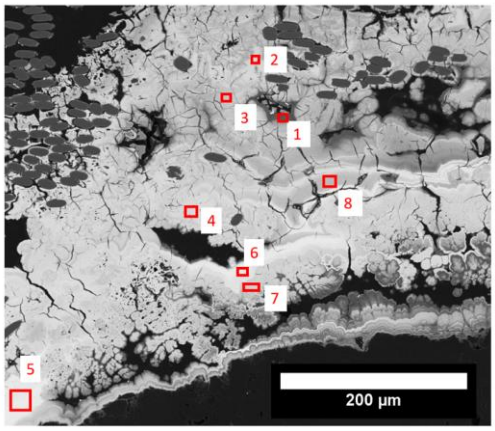


Figure IV. 50 : Observations au MEB d'un échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange ***65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)*** *(zones singulières) (60 A - 1h10)*

Les observations MEB et les analyses EDS réalisées sur la matrice élaborée témoignent d'une matrice de composition similaire à celle élaborée à partir du même mélange Figure IV. 50 et Figure IV. 51, c'est-à-dire en sous stœchiométrie de Si par rapport au BAS. Des systèmes de multicouches sont observés proche du résistor. Ces systèmes de multicouches sont similaires à ceux élaborés dans les revêtements : Al-O-Ba et Si-O. Les différentes couches sont plus distinctes que celles présentes dans les systèmes de multicouches observés lors des précédentes densifications de préforme de ce chapitre.



%at	C	O	Al	Si	Ba
1	/	63	9	28	/
2	8	54	25	5	9
3	6	55	28	4	7
4	7	53	24	6	9
5	0	55	30	2	12
6	8	52	27	2	12
7	4	56	28	5	8
8	4	56	25	8	6
Moyenne	5 ± 3	54 ± 1	27 ± 2	4 ± 2	9 ± 2

Figure IV. 51 : Observation au MEB et analyse EDS d'un échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange ***65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D)*** *(zones singulières) (60 A - 1h10)*

A partir de ces observations, il est donc probable que la géométrie de la préforme ne soit pas la plus optimale pour la densification à partir des mélanges de précurseurs envisagés dans cette partie. Le faible taux de porosité initiale de la préforme et le faible espace inter-fibres ne permettent pas de densifier complétement la préforme. La densification est favorisée entre les fils de fibres. Néanmoins, la préforme a joué son rôle de filtre chimique puisque la matrice est

homogène comparé aux dépôts élaborés précédemment. Les systèmes de multicouches sont généralement observés en périphérie de la préforme. Afin de confirmer les caractérisations réalisées au MEB et par analyses EDS, des caractérisations complémentaires ont été réalisées.

II.4.2.c) Caractérisations chimiques

Afin de confirmer les caractérisations chimiques réalisées précédemment, des analyses complémentaires ont été réalisées afin d'étudier plus spécifiquement la répartition des éléments Ba, Al et Si. L'échantillon caractérisé dans cette partie est celui élaboré à 60 A pendant 1h10 à partir du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D). Les zones caractérisées sont les zones où la densification est la plus importante. Pour rappel, cet échantillon est amorphe par analyse DRX.

Plusieurs cartographies des éléments chimiques C, O, Si, Al et Ba ont été réalisées à la microsonde de Castaing sur les zones densifiées Figure IV. 52. Ces cartographies confirment la présence de successions de zones plus ou moins riches en Ba, Al, Si et O. En périphérie des zones riches en Ba, Al et O, autour des fibres de Nextel, des liserés riches en Si sont observés. En revanche, aucune des analyses quantitatives des phases riches en Ba ne correspond à la phase attendue $BaAl_2Si_2O_8$ dans ces zones. Les teneurs massiques mesurées oscillent entre 24 et 71 pour le Ba, entre 13 et 36 pour l'Al et entre 2 et 12 pour le Si. L'élément Si reste l'élément minoritaire de la matrice analysée dans ce cas comparé à l'élément Al. La présence de carbone dans la matrice n'est pas détectée dans ces zones.

Afin de complémenter ces cartographies, des analyses en ligne par microsonde de Castaing ont été réalisées dans ce même échantillon Figure IV. 53. Ces analyses ont été réalisées sur un distance de 145 µm tous les 12 µm. Les zones de la matrice observées sont les zones uniformes chimiquement et structuralement détectées précédemment au MEB. Pour les deux zones analysées, les pourcentages atomiques en Ba, Al et Si sont stables : 25,2%atAl ± 2,1 ; 8,4%atBa ± 1,4 et 4,5%atSi ± 1,7. Le dernier pointé réalisé sur le tracé Figure IV. 53 a) témoigne tout de même de la présence localement de zones riches en Si-O. Par comparaison, une quantification chimique à la microsonde de Castaing a été réalisée sur un échantillon contenant du BAS hexagonale. La zone de matrice analysée est celle présentée Figure IV. 47 où la composition du BAS a été observée (I_{max} = 66 A). Les résultats de ces analyses pour Ba, Si et Al sont : 18,2%atAl ± 3,2 ; 5,7%atBa ± 0,9 et 11,6%atSi ± 1,8. Le taux de Si est plus important pour les échantillons élaborés à plus haute température.

Les analyses réalisées à la microsonde de Castaing, Figure IV. 52 et Figure IV. 53 confirment les caractérisations MEB. La matrice est composée des éléments Al, Ba, Si et O avec un pourcentage atomique de Si inférieur à celui théoriquement attendu pour le BAS. Pour les essais réalisés à plus haute température, le matrice contient plus de Si et la composition est proche du BAS dans les zones analysées. D'autre part, comme observés dans les revêtements et dans certains composites, les systèmes de multicouches sont composés de zones riches en Si-O et de zones riches en Al-O-Ba. Aucune zone composée de silicate de baryum n'est détectée par microsonde de Castaing dans ces échantillons.

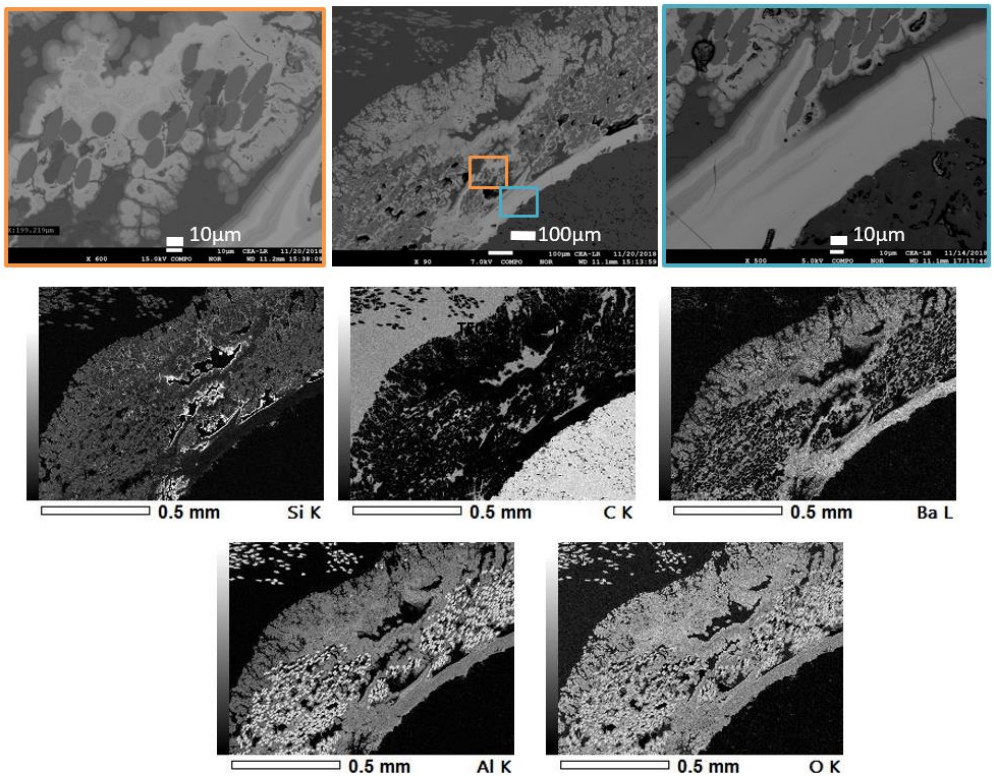


Figure IV. 52 : Cartographie X par EDS des éléments C, Si, Ba, Al et O pour un échantillon réalisé par caléfaction 60 A - 1h10 (Microsonde de Castaing CEA Le Ripault)

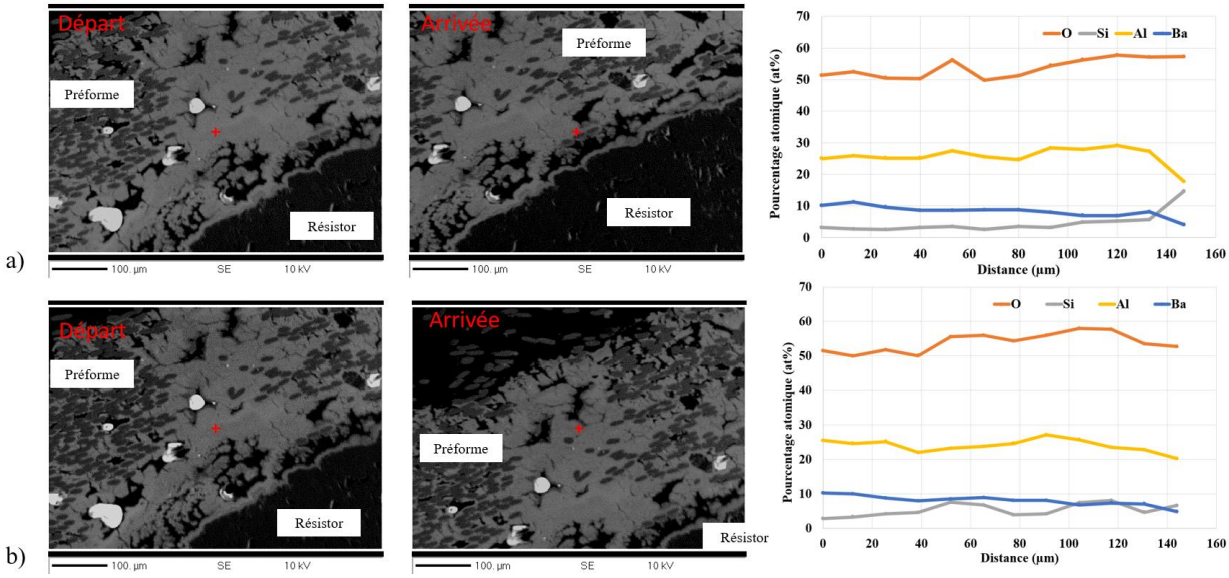


Figure IV. 53 : Analyse quantitative à la microsonde de Castaing des éléments Al, Ba, Si et O pour un échantillon réalisé par caléfaction 60A - 1h10 (Microsonde de Castaing Placamat)

Afin d'affiner plus spécifiquement la caractérisation des multicouches, une cartographie au MEB EDS a été réalisée sur une zone proche du résistor Figure IV. 54. Les couches analysées sont de l'ordre de quelques microns. Les résultats témoignent de l'existence de couches composées seulement de Si-O. Ces zones foncées sur l'image MEB Figure IV. 54 peuvent contenir des traces de l'élément Al mais pas de Ba. Dans les zones grises et les zones plus claires, tous les éléments sont détectés. L'élément

Al est majoritaire dans ces couches. Ce sont les pourcentages atomiques de Ba et Si qui différencient ces deux types de couches : plus la zone est claire, plus l'élément Ba est présent et moins l'élément Si est détecté. D'autre part, l'élément Ba est toujours détecté dans des couches contenant l'élément Al. Ces résultats confirment les pointés EDS réalisés précédemment.

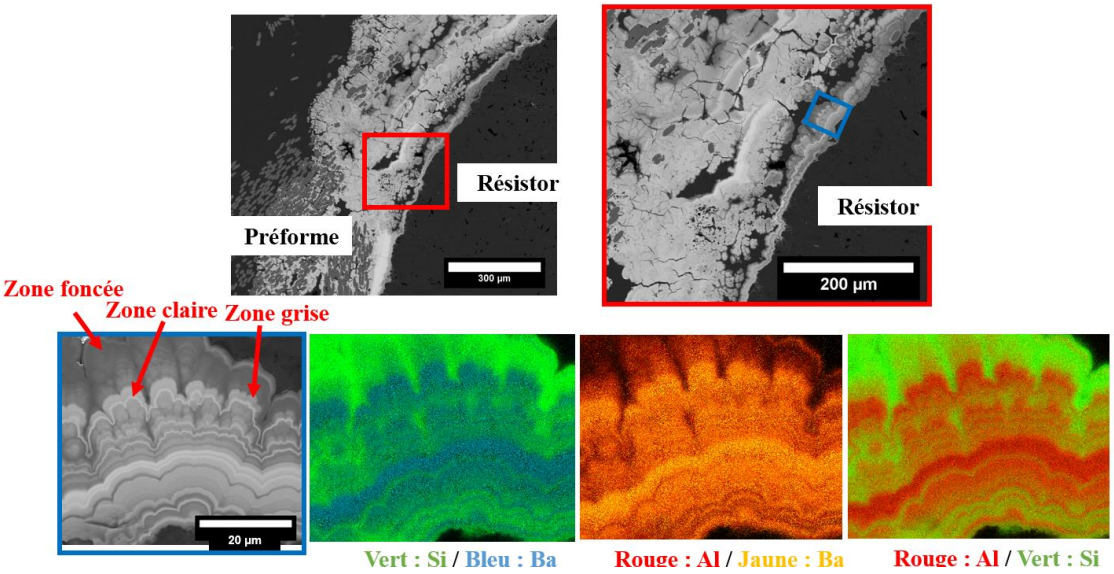


Figure IV. 54 : Observations au MEB et cartographies EDS des éléments Ba, Al, et O dans un système de multicouches

Des analyses plus fines par spectroscopie d'électron Auger complètent ces résultats Figure IV. 55. Les pourcentages atomiques de Al et Ba suivent la même évolution contrairement au pourcentage atomique de Si. D'autre part, certaines zones sont riches en élément Si comme en témoigne le pourcentage atomique de Si à 3,5 µm Figure IV. 55.

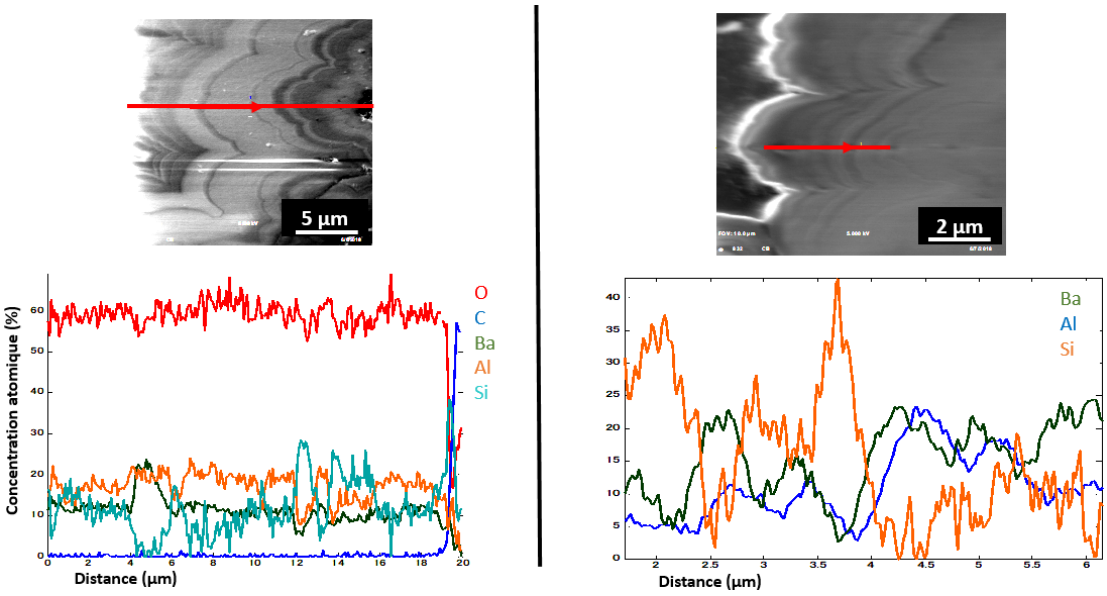


Figure IV. 55 : Observations et analyses chimiques par Spectroscopie d'électron Auger (éléments Ba, Al, Si, O et C) pour un système de multicouches

Ces analyses chimiques complémentaires confirment les résultats obtenus précédemment par les pointés EDS réalisés sur les revêtements et les matrices élaborés par caléfaction. Les matériaux élaborés sont composés majoritairement d'une phase constituée des éléments Ba, Al, Si et O avec un pourcentage atomique de Si inférieur à celui attendu pour le BAS. Cependant, dans la plupart des cas, pour les matériaux élaborés à une température élevée, du BAS hexagonale est détecté par DRX et des zones composées de Si, Al, O et Ba, avec un taux de Si important sont observées par EDS. Il existe donc des zones de composition chimique BAS, $BaAl_2Si_2O_8$. D'autre part dans tous les échantillons, quelles que soient les conditions expérimentales, des zones de multicouches sont observées avec la ségrégation partielle de l'élément Si d'un côté et des éléments Ba et Al de l'autre.

A partir du choix du mélange de précurseurs pour l'élaboration de BAS par caléfaction, plusieurs compositions du mélange TEOS/ATSB/Iso_Ba ont été testées. Le point important lors du choix du mélange est d'éviter une concentration trop élevée d'isopropanol qui engendre la formation de carbone solide au sein du système. Dans un premier temps, des revêtements ont été élaborés à partir des mélanges 47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C) et 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D). Comme pour le mélange TEOS/ATSB, des systèmes de multicouches sont observés après élaboration. Dans ce cas, des zones riches en Si-O et riches en Al-O-Ba sont analysées. Cependant, comme pour le mélange binaire, proche du résistor, c'est une zone riche en Si-O qui est observée (couche 1). Les revêtements sont majoritairement composés d'un phase amorphe riche en élément Al (couche 2). Cette couche poreuse est constituée des éléments Ba et Si mais les pourcentages atomiques sont éloignés de pourcentages atomiques attendus pour le BAS. Même avec une concentration plus importante en Si-O dans le mélange, l'élément Si reste l'élément métallique minoritaire dans cette phase. La ségrégation des éléments Al-O-Ba et des éléments Si-O semble être détectée par les analyse EDS. Les analyses par spectroscopie Auger et les cartographies réalisées à la microsonde de Castaing et au MEB valident ces observations. De plus, l'élément Ba est toujours détecté en présence de l'élément Al. La présence de BAS hexagonale par analyse DRX valide la faisabilité d'élaborer ce composé par caléfaction. La présence d'autres phases cristallisées et l'hétérogénéité globale du matériau témoignent de l'élaboration d'un matériau complexe à la composition chimique variée.

Afin d'homogénéiser la structure et la composition chimique du matériau élaboré à partir du mélange de précurseurs, l'utilisation des préformes Nextel™312 semble être une solution adaptée. En effet, comme lors de l'utilisation des membranes Gore Tex® dans la littérature, cette dernière joue le rôle de filtre chimique et permet l'homogénéisation de la phase gazeuse avant sa progression dans la zone de dépôt. Les essais de densification réalisés à partir de plusieurs mélanges de précurseurs valident l'homogénéisation de la composition chimique et de la structure de la matrice élaborée. La composition de la matrice élaborée est similaire à la composition des revêtements et ceci quels que soient le mélange de précurseurs et le cycle en intensité réalisé. La

matrice est pauvre en Si comparé au BAS. Des systèmes de multicouches sont observés seulement en périphérie de la préforme mais rarement dans la matrice. Ces observations sont confirmées par les caractérisations chimiques réalisées à la microsonde de Castaing. Néanmoins, plus la température de l'essai est élevée, plus la matrice est riche en Si. Les phases cristallisées détectées par analyses DRX sont peu nombreuses. Il est donc possible qu'à partir d'une certaine température, une restructuration des phases ait lieu avec des possibles diffusions des espèces au sein du matériau. La présence de BAS hexagonale est détectée dans l'intégralité des échantillons élaborés à partir du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D) pour des températures élevées lors des essais. Afin de compléter les résultats, des caractérisations XPS ont été envisagées mais la composition hétérogène du système n'a pas permis de conclure sur la structure chimique du matériau élaboré. De plus, comme pour le TEOS, le pourcentage résiduel de carbone détecté au MEB et par microsonde de Castaing est à confirmer. Des analyses MET seraient le plus adaptées mais la composition chimique variée du système rend difficile le choix d'une zone préférentielle à analyser.

Le choix du mélange de précurseurs est un facteur expérimental important. En effet, il faut minimiser la quantité d'isopropanol et augmenter la concentration en TEOS pour favoriser l'élaboration d'une matrice riche en Si et donc proche de la composition atomique du BAS. Cependant, d'un autre côté, la présence importante de TEOS dans le mélange intensifie dans certaines zones, la ségrégation des espèces Si-O et Al-O-Ba, surtout en périphérie de la préforme pour les essais de densification.

Enfin, concernant la densification des préformes Nextel™312, lors des essais avec une augmentation progressive de l'intensité, les zones de préformes analysées sont partiellement densifiées et dans certains cas des revêtements recouvrent les préformes, empêchant l'apport de matière au sein du système comme pour les essais réalisés avec ATSB. L'analyse de zones singulières valident la possibilité d'améliorer la densification de la préforme en modifiant partiellement sa structure.

L'utilisation d'un mélange de trois précurseurs pour l'élaboration de BAS par caléfaction s'avère complexe. La combinaison de l'utilisation d'un mélange de précurseurs, de l'élaboration d'un matériau isolant et de la difficulté à contrôler la thermique globale du système engendre l'élaboration d'un matériau hétérogène chimiquement et structuralement. L'utilisation de préformes améliore l'homogénéité du matériau élaboré, avec une matrice homogène. L'élaboration de BAS hexagonale stable à température ambiante est possible par caléfaction.

II.5. Exploitation des résultats expérimentaux et théoriques

A partir des résultats expérimentaux obtenus il est possible de vérifier les résultats thermodynamiques obtenus à partir de Thermo-Calc® mais aussi de comparer ces résultats à ceux

obtenus dans la littérature pour d'autres techniques d'élaboration. Le Tableau IV. 8 récapitule les résultats des caractérisations chimiques réalisées sur les échantillons élaborés par caléfaction ainsi que les phases thermodynamiquement stables d'après Thermo-Calc®.

Tableau IV. 8 : Bilan des résultats expérimentaux et des simulations thermodynamiques (Thermo-Calc®) pour les différents mélanges TEOS/ATSB/Iso_Ba en considérant seulement les phases solides formées

Résultats expérimentaux	Possibles phases solides prévues par la thermodynamique
Analyses chimiques : Présence de multicouches Si-O et Al-O-Ba Pas de zone Si-O-Ba détectée et matrice pauvre en Si Composition de la matrice proche de la stœchiométrie du BAS pour des essais à haute température Zone 100% carbone à haute température et lors de la présence d'isopropanol en excès **Phases détectées par DRX :** BAS hexagonale ; $BaAl_2O_4$; Ba_2SiO_4 ; Mullite et Silice	Carbone (Graphite) BAS Mullite Silice Alumine SiC (Haute température)

A partir de ce tableau, comme pour le mélange TEOS/ATSB, les résultats expérimentaux ne sont pas complétement en adéquation avec les simulations thermodynamiques. Comme précédemment, le graphite, phase solide majoritaire par calculs, ne représente expérimentalement qu'une faible proportion du matériau élaboré. Il n'est présent sous forme de graphite que dans les échantillons élaborés à haute température et seulement pour certaines conditions (mélange, cycle thermique…). Le carbone détecté par analyse chimique est généralement présent dans les phases contenant Si, Al et Ba. Lors du procédé de caléfaction, le carbone présent dans les précurseurs est majoritairement évacué par voie gazeuse. Concernant les phases oxydes élaborées, elles sont majoritairement amorphes avec une phase composée de Al-O-Ba-Si, pauvre en Si. La composition chimique des matrices élaborées est proche de la composition du BAS, $BaAl_2Si_2O_8$ et de celle d'un autre composé ternaire $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ [18], [157]. Cette phase n'est pas attendue d'après les résultats thermodynamiques. C'est le cas aussi pour les espèces aluminates de baryum et silicates de baryum détectées par les analyses DRX et la ségrégation des espèces Al-O-Ba et Si-O.

Comme pour les résultats obtenus à partir des mélanges TEOS/ATBS, il semble donc que la caléfaction ne soit pas régie pas la thermodynamique : les montées instantanées à haute température, l'apport constant de précurseur ainsi que le régime d'ébullition sont des facteurs qui ne permettent pas d'être stable thermodynamiquement contrairement à d'autres procédés d'élaboration. Plusieurs explications liées à des résultats de la littérature peuvent permettre l'exploitation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus dans cette partie.

D'après la littérature, l'élaboration de multicouches par caléfaction a déjà été observée. David et al. [37] ont élaboré à partir du précurseur méthyltrichlorosilane (MTS) une matrice constituée d'une alternance de couches carbonées et de couches SiC pour une température constante de densification de

1077°C Figure IV. 56 a). Ces résultats sont semblables à ceux obtenus dans cette partie avec le mélange de deux précurseurs et le mélange de trois précurseurs Figure IV. 56 b). L'élaboration de multicouches lors de l'utilisation d'un seul précurseur témoigne de possibles instabilités thermiques locales au sein du système de caléfaction. Lors de l'utilisation d'un mélange de précurseurs, les instabilités thermiques couplées aux possibles réactions chimiques entre les précurseurs sont des paramètres expérimentaux qui peuvent favoriser l'élaboration de ces multicouches.

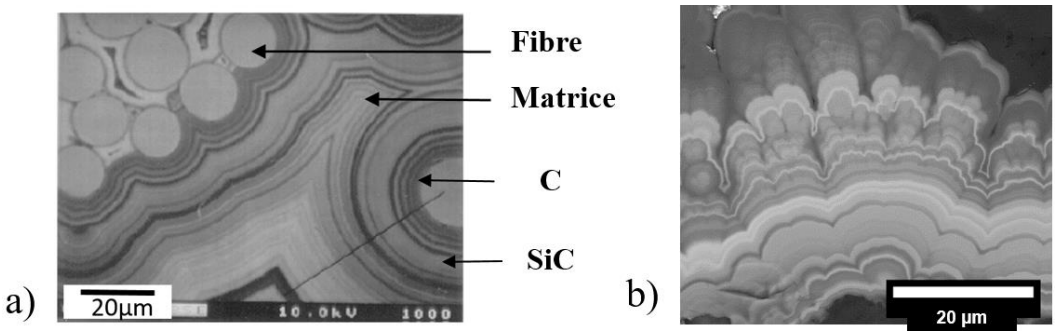


Figure IV. 56 : Observations a) au MEB des multicouches élaborées à partir du mélange de précurseurs 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D) et b) au MO d'un composite SiC/SiC élaboré à partir de MTS [37]

Concernant la composition des phases élaborées et des multicouches, il faut s'intéresser aux résultats d'autres procédés d'élaboration du BAS. Par exemple, comme lors du l'utilisation du mélange TEOS/ATSB, les observations réalisées en CVI/CVD et décrites en fin de la Partie I peuvent expliquer le dépôt préférentiel de Si-O proche du résistor. La quantité importante de TEOS dans le mélange vis-à-vis des deux autres précurseurs est aussi un paramètre expérimental qui explique la présence importante de zones riches en Si-O dans les échantillons.

En revanche, le peu de travaux dans la littérature qui relatent de l'élaboration de BAS à partir du mélange TEOS/ATSB/Iso_Ba et surtout l'absence de travaux réalisés à partir d'une voie similaire à la caléfaction telle que la CVI pour le BAS ne permettent pas d'expliquer précisément la ségrégation entre les espèces chimiques. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées telles que la réactivité préférentielle entre l'ATSB et l'isopropoxyde de baryum. Par exemple dans certains travaux décrivant l'élaboration de BAS par voie sol-gel, la première étape est la synthèse d'un double alcoxyde Al-Ba. Cette synthèse est réalisée à partir de la dissolution de baryum dans de l'isopropanol formant ainsi de l'isopropoxyde de baryum. Cette solution est ensuite mélangée avec l'ATSB. Après reflux sous argon à une température inférieure à 100°C, le double alcoxyde est obtenu [207], [212], [292], [295], [303]. Au vu des conditions expérimentales de la synthèse, cette dernière pourrait avoir lieu dans le réacteur de caléfaction lors de la montée en température. Pour valider cette hypothèse, une analyse plus précise de la stabilité du mélange de précurseurs serait à envisager telle que des analyses chimiques du mélange de précurseurs après caléfaction ou encore pour des températures de l'ordre de 500°C.

Concernant la présence d'aluminates de baryum et de silicates de baryum dans le système élaboré, ces phases binaires sont souvent observées avec la mullite lors de l'élaboration de BAS par voie réactionnelle solide [27]. Des traitements thermiques à haute température permettent l'homogénéisation du matériau et la présence unique de BAS dans certains cas [218] : la composition globale du matériau doit être celle du BAS, les traitements thermiques ont lieu au-dessus de 1200°C sous air, la répartition des espèces doit être homogène…L'absence des aluminates de baryum et des silicates de baryum lors des analyses DRX pour les échantillons élaborés à haute température pour le mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D) est certainement une illustration partielle de ce phénomène dans les systèmes élaborés par caléfaction. Néanmoins, dans ce cas, la composition non stœchiométrique du matériau élaboré ne permet pas la conversion de l'ensemble du système en BAS. D'autre part, Sinha et al. [204] ont montré que la cinétique de transformation de $BaAl_2O_4$+SiO_2 en BAS est moins favorable que la transformation entre un silicate de baryum et de l'alumine. L'élaboration étape par étape pour éviter la formation de ces phases secondaires est difficilement envisageable dans le réacteur de caléfaction.

Enfin, concernant la composition chimique des systèmes élaborés par caléfaction, la seule phase ternaire détectée par DRX est le BAS hexagonale, métastable à température ambiante. Les vitesses de montée et de descente rapides en température sont certainement les facteurs expérimentaux qui ont permis son élaboration. C'est le cas pour d'autres procédés d'élaboration tels que la combustion, le frittage SPS et le frittage Galtenco Solutions® [27], [188], [204]. De plus, la phase hexagonale, quel que soit le procédé, est toujours la première phase a être élaborée. Le procédé de caléfaction étant un procédé cinétique, ce phénomène peut aussi expliquer la stabilisation de cette phase pour des températures d'élaboration inférieures à 1590°C à la place de la phase monoclinique.

Cette partie a permis de mettre en avant la faisabilité d'élaborer un système ternaire BaO-Al_2O_3-SiO_2 à partir d'un mélange de précurseurs par caléfaction. Dans un premier temps comme pour le mélange TEOS/ATSB, une étude bibliographique et expérimentale a permis de valider l'utilisation d'un mélange de trois précurseurs : le TEOS pour Si-O, l'ATSB pour Al-O et l'isopropoxyde de baryum dissous dans l'isopropanol pour Ba-O.

Dans les conditions envisagées, l'élaboration de composites oxyde/BAS par caléfaction a pu être réalisée. Une optimisation de la préforme s'avère nécessaire pour améliorer la densification. La matrice est homogène chimiquement mais des zones de multicouches sont présentes à l'extérieur de la préforme. Le mécanisme de densification de la préforme reste similaire à celui observé en CVI et précédemment dans ce manuscrit avec le TMOS et l'ATSB. Pour des températures élevées, la présence d'un dépôt hors de la préforme bloque l'apport en précurseur. Le contrôle de la thermique reste important afin d'éviter la nucléation homogène en phase gazeuse et la densification seulement en périphérie de la préforme.

III. Conclusion Chapitre IV

Le dernier Chapitre de ce manuscrit a permis d'étudier l'élaboration de systèmes binaires et ternaires à partir d'un mélange de précurseurs par caléfaction.

Dans un premier temps, le mélange de précurseurs TEOS/ATSB a permis d'élaborer de la mullite cristallisée par caléfaction. L'étude du mélange ainsi que les calculs des phases thermodynamiquement stables à partir de celui-ci ont été réalisés. Les revêtements obtenus expérimentalement par caléfaction sont constitués d'un gradient de composition en éléments Si et Al et de zones hétérogènes chimiquement composées de multicouches Al-O et Si-O. Néanmoins, la présence de mullite cristallisée par analyse DRX valide la réactivité partielle du TEOS et de ATBS lors de la montée en température dans le réacteur. Ces résultats valident la possibilité d'élaborer un système binaire par caléfaction. Les revêtements élaborés restent hétérogènes chimiquement et cela quelle que soit la composition du mélange utilisé.

Dans un second temps, l'élaboration de BAS par caléfaction a été réalisée à partir d'un mélange de trois précurseurs : le TEOS, l'ATSB et l'isopropoxyde de baryum dissous dans l'isopropanol. Comme pour le mélange binaire, une étude de la stabilité du mélange a été réalisée. Ces résultats couplés aux calculs thermodynamiques valident l'utilisation de ce mélange pour l'élaboration de BAS. Pour favoriser son élaboration par caléfaction, le mélange ne doit cependant pas être trop concentré en isopropanol mais tout même assez pour permettre l'apport suffisant de l'élément Ba dans le système. Les caractérisations chimiques réalisées sur les revêtements élaborés à partir de plusieurs mélanges ont montré l'élaboration d'un matériau hétérogène chimiquement et structuralement. L'utilisation des préformes Nextel™312 lors de l'élaboration de composites tend à homogénéiser la matrice mais des systèmes de multicouches sont alors détectés essentiellement en périphérie de la préforme. Pour ce mélange, une ségrégation partielle des éléments Al-O-Ba et Si-O est observée. La présence de BAS cristallisé hexagonale valide la possibilité d'élaborer des phases métastables par caléfaction.

Pour les deux systèmes, les matériaux élaborés sont hétérogènes chimiquement. Même si les études préliminaires sur les mélanges permettent d'envisager des systèmes homogènes, il s'avère que le procédé de caléfaction ne permet pas d'obtenir seulement une matrice composée de BAS à partir d'un mélange de précurseurs par exemple. La présence résiduelle de carbone est détectée par des analyses chimiques. Des caractérisations complémentaires des matériaux élaborés ainsi que des phases liquides et gazeuses seraient nécessaires pour mieux appréhender les mécanismes mis en jeu. De plus, la thermique particulière du procédé de caléfaction, les cinétiques rapides du procédé et les affinités entre espèces chimiques engendrent l'élaboration de ces systèmes hétérogènes. Les améliorations doivent être apportées sur le précurseur liquide utilisé. L'utilisation de doubles alcoxydes a été introduite. La sensibilité de certains précurseurs à l'air ne permet pas l'utilisation de certaines techniques de caractérisation et surtout réduit le nombre de précurseurs envisageables.

Concernant l'élaboration de composites oxyde/BAS par caléfaction, les résultats sont encourageants. L'utilisation de la préforme permet d'homogénéiser partiellement la composition chimique de la matrice élaborée. Des modifications peuvent être apportées afin de faciliter l'apport de matière dans la préforme. Le mécanisme de densification reste identique à ceux étudiés précédemment par caléfaction et par CVI avec la présence de nucléation en phase gazeuse. Le contrôle de la température est primordial afin d'éviter tout phénomène de nucléation.

Enfin, le procédé de caléfaction a permis l'élaboration d'une phase métastable à température ambiante. Les analyses DRX ont montré la cristallisation du BAS uniquement sous sa forme hexagonale et non monoclinique et ceci sans ajout de dopant. Ces résultats ouvrent de nombreuses perspectives sur l'élaboration de matériaux métastables homogènes par caléfaction à partir d'un seul précurseur par exemple.

Conclusion générale et Perspectives

Les composites à matrice céramique et plus spécifiquement les composites oxyde/oxyde présentent de nombreuses caractéristiques chimiques et physiques qui les rendent intéressants dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique ou le nucléaire. En effet, l'amélioration des propriétés mécaniques de ces composites ainsi que la stabilité des fibres oxydes lors des procédés de mise en forme ont permis de relancer les recherches académiques et industrielles. Leur stabilité chimique à haute température et sous un environnement extrême ainsi que leur faible densité sont des propriétés caractéristiques de ce type de composites. Les systèmes les plus courants sont des systèmes tels que la silice, l'alumine et la mullite. Néanmoins, un oxyde ternaire intéresse plus spécifiquement le CEA par ses propriétés chimiques et électriques : l'aluminosilicate de baryum sous sa forme hexagonale, de formule chimique $BaAl_2Si_2O_8$ (BAS), métastable à température ambiante.

L'objectif de ces travaux de thèse était l'élaboration de composites céramiques oxyde/oxyde par caléfaction. L'élaboration de BAS sous sa forme cristallisée hexagonale et plus spécifiquement l'élaboration d'un composite fibres oxydes longues/BAS hexagonale ont été menées.

L'un des enjeux majeurs de ces travaux étant l'élaboration par caléfaction de matériaux oxydes, isolants thermiques et électriques, la mise en place d'un protocole spécifique à l'élaboration de ce type de composites a dû être mis au point. L'utilisation du chauffage d'un résistor par effet Joule a été sélectionnée. Pour l'élaboration de composites oxyde/oxyde, une préforme est placée autour du résistor. L'avantage des préformes tubulaires Nextel™312 a été montré. Ces dernières pré-tissées permettent une bonne reproductibilité thermique et structurale. Pour le suivi thermique, l'élaboration de matériaux isolants thermiques et électriques dans un environnement liquide n'a pas permis une lecture de la température fiable par des thermocouples et un pyromètre. Le développement d'une méthode de mesure de la température par l'intermédiaire du calcul de la valeur de la résistance du résistor au cours du temps a été réalisée. Cette dernière permet l'accès aux variations de température du résistor pendant les essais.

A partir de la mise en place de ce protocole expérimental, l'étude s'est focalisée dans un premier temps sur un système simple : la silice. L'utilisation des précurseurs alcoxydes TEOS et TMOS ont permis l'élaboration de silice amorphe sous forme de revêtements et de matrices denses par caléfaction. La présence d'un pourcentage résiduel de carbone est détectée dans ces systèmes. Les paramètres expérimentaux ont été optimisés. Pour les deux précurseurs, les cinétiques de dépôts sont nettement supérieures à celles obtenues en CVD par exemple mais des températures plus élevées sont nécessaires lors de l'élaboration par caléfaction. Les composites sont densifiés en une seule étape et en moins d'une heure d'essai. La porosité finale est de l'ordre de 15%. Un parallèle a été réalisé avec les « Black Glass »

Si-O-C : SiO_2 et nanodomaines de carbone. L'élaboration de silice et plus spécifiquement de composites Nextel™312/silice a permis d'élaborer des systèmes oxyde/oxyde par caléfaction.

Dans un second temps, l'élaboration de systèmes oxydes binaires et ternaires a été réalisée par caléfaction. En effet, il s'est avéré nécessaire d'étudier dans un premier temps le système binaire Al_2O_3-SiO_2 avant le système ternaire BaO-Al_2O_3-SiO_2. Une étude bibliographique ainsi que différents essais expérimentaux ont permis de mettre en avant l'utilisation d'un mélange de deux précurseurs liquides en vue d'élaborer un système Al_2O_3-SiO_2 : le TEOS et l'ATSB. Après vérification de la stabilité chimique de ce mélange et des phases solides thermodynamiquement stables qu'il est possible d'élaborer à partir de ce mélange, des revêtements et des matrices céramiques ont été élaborés. Les analyses microstructurales réalisées témoignent de la présence de mullite cristallisée et d'un système Si-O-Al amorphe. Des gradients de composition chimique et des systèmes de multicouches sont observés. L'élaboration d'un système binaire par caléfaction à partir d'un mélange de précurseurs a été montrée dans ce travail.

A partir de ces résultats, l'élaboration d'un système oxyde ternaire a été étudiée. Dans ce cas, c'est un mélange de trois précurseurs liquides qui a été sélectionné : TEOS, ATSB et isopropoxyde de baryum dissous dans l'isopropanol. L'étude de la stabilité chimique de ce mélange par différentes techniques de caractérisation ainsi que des calculs thermodynamiques ont permis de valider l'utilisation de ce mélange ternaire pour l'élaboration de BAS par caléfaction. Dans un premier temps, les dépôts obtenus à partir de plusieurs compositions de mélanges de précurseurs sont hétérogènes chimiquement et structuralement mais du BAS hexagonale est détecté au sein des matériaux par diffraction RX. L'utilisation des préformes Nextel™312 a permis l'homogénéisation chimique et structurale des matrices élaborées. La présence de BAS hexagonale est toujours détectée dans les essais réalisés à des températures élevées. La présence d'espèces secondaires de type aluminate de baryum et silicate de baryum est aussi analysée pour certaines conditions expérimentales. Une optimisation des paramètres expérimentaux a permis d'améliorer la densification de la préforme avec la présence de matrice à l'intérieur des fils. Même si, la matrice n'est pas composée seulement de BAS, la détection de ce composé, de plus sous sa forme hexagonale, témoigne de l'intérêt du procédé de caléfaction.

De façon plus générale, ces travaux ont permis de mettre en avant plusieurs avantages pour l'utilisation du procédé de caléfaction pour l'élaboration de matériaux céramiques. Même si son efficacité avait déjà été montrée au préalable de cette thèse pour l'élaboration de matériaux SiC et C, l'élaboration de matériaux isolants thermiques et électriques n'avait pas été étudiée. Ces travaux témoignent de l'intérêt du procédé de caléfaction pour élaborer des oxydes. Les cinétiques de densification sont rapides, le montage expérimental est facile à mettre en place et peu coûteux. Des revêtements homogènes chimiquement sont obtenus pour un temps court d'élaboration. Des composites à fibres longues de forme tubulaire peuvent être élaborés. Les mécanismes réactionnels et de

densification sont similaires à ceux obtenus par d'autres procédés d'élaboration tels que la CVD/CVI qui nécessitent des temps bien plus longs.

La caléfaction peut être considérée comme un procédé de CVD/CVI à fort gradient thermique et à flux pulsé. Les avantages principaux de ce procédé sont la formation locale d'un gradient thermique important et la faible distance que le précurseur doit parcourir sous sa forme gazeuse pour atteindre la zone de densification. Cette faible distance favorise des cinétiques rapides et diminue la probabilité de réactions parasites. Pour l'élaboration du BAS hexagonale métastable à température ambiante, cette faible distance à parcourir pour le réactif, la cinétique du procédé ainsi que les montées et descentes rapides en température sont des facteurs expérimentaux spécifiques au procédé de caléfaction qui ont permis son élaboration.

Différents phénomènes thermiques sont cependant à prendre en compte lors de l'élaboration d'une matrice isolante. L'arrêt de densification à partir d'une certaine épaisseur ne permet pas la densification de composites de forte épaisseur dans ce travail.

Pour l'élaboration de composites de taille supérieure, une perspective débutée au LCTS ces derniers mois est la mise en place d'un réacteur au chauffage par induction pour l'élaboration de composites oxyde/oxyde (Figure C. 1) [304]. Ce type de chauffage est le plus courant lors de l'élaboration de matériaux par caléfaction. Néanmoins, comme pour le chauffage par effet Joule, l'élaboration d'oxydes engendre de nombreux verrous expérimentaux. Le montage mis en place à la fin de ce travail de thèse est présenté Figure C. 1. Des tests préliminaires n'ont pas permis de coupler par induction directement les préformes oxydes. Comme dans le cas du chauffage résistif, un substrat de carbone utilisé comme suscepteur est nécessaire pour la montée en température. Les essais réalisés à partir du TEOS ont permis l'élaboration d'une matrice de composition similaire à celle obtenue à partir TEOS et du chauffage résistif, Figure C. 2 : 4%atC ± 1 ; 63%atO ± 1 et 33%atSi ± 1. Ce dispositif est en cours d'amélioration. Des détails supplémentaires sur ce travail sont en Annexe 10.

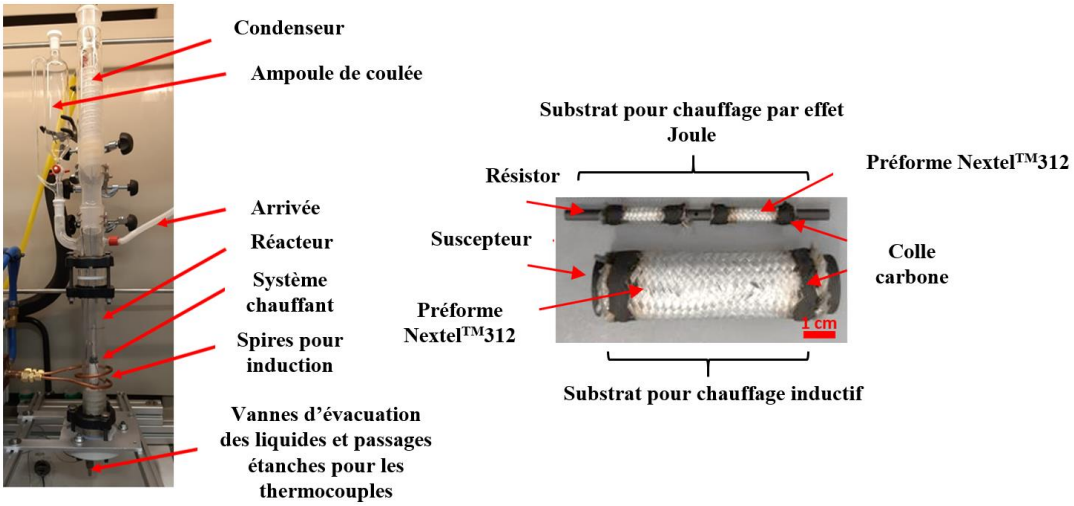


Figure C. 1 : Réacteur de caléfaction du LCTS pour le chauffage par induction et substrat chauffant

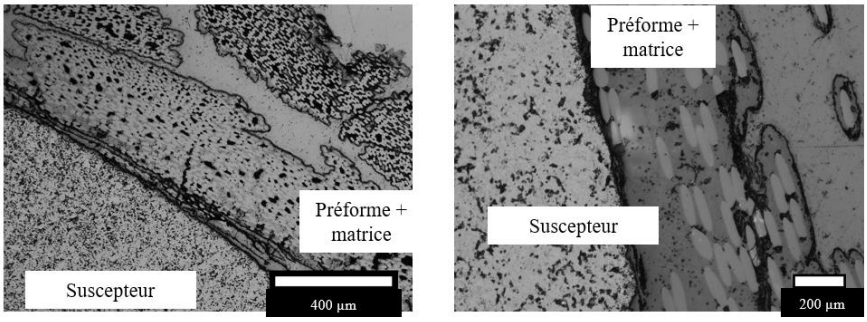


Figure C. 2 : Observations au MO d'un échantillon élaboré à partir du TEOS (65%/4min - 60%/3min – 55%/40min, 100% = 6kW)

A partir de ce travail, d'autres perspectives peuvent être identifiées. Le nombre restreint de travaux réalisés sur ce procédé d'élaboration, comparé aux voies usuelles telles que la CVI par exemple, laisse place à de nombreuses possibilités d'amélioration qui permettront une meilleure compréhension du procédé.

Concernant les perspectives directement liées aux travaux réalisés durant cette thèse, des améliorations peuvent être apportées au montage pour l'élaboration de composites oxyde/oxyde. Par exemple, la mesure de température déjà modifiée durant ce travail pourrait être encore améliorée. L'utilisation d'un résistor possédant une plus grande variation de résistance avec la température peut être envisagée. Ce dernier permettrait de tracer une seule courbe d'étalonnage caractéristique de tous les essais. D'autre part, une modification de la préforme oxyde peut aussi être réalisée. Des préformes oxydes imprimées en 3D autour du résistor peuvent être envisagées. Cette mise en place « sur-mesure » permettrait un meilleur contrôle de la thermique au sein du système et pourrait améliorer la densification par le BAS par exemple.

Pour une meilleure compréhension du procédé, des analyses chimiques supplémentaires peuvent être réalisées. Par exemple, comme réalisé dans les thèses de A. Serre et de A. Lorriaux, il est possible de capter et d'analyser les gaz en sortie de condenseur. De plus, une analyse plus spécifique des résidus liquides s'avère nécessaire. Ces caractérisations permettront de comparer avec précision les réactions mises en jeu lors de l'élaboration d'une matrice oxyde par caléfaction à celles présentes en CVD/CVI.

D'autre part, concernant les matériaux oxydes élaborés à partir des différents précurseurs testés, la caractérisation de leurs propriétés mécaniques et électriques peut être envisagée. Ces dernières permettraient d'étudier l'influence des systèmes de multicouches et de la présence résiduelle de carbone sur les propriétés finales des composites.

Pour l'élaboration de matrice oxyde, il s'avèrerait intéressant de poursuivre les essais pour l'élaboration de BAS. Les résultats concluants avec l'élaboration de la forme métastable hexagonale sans présence de phase monoclinique laissent un champ d'action varié pour la poursuite de l'étude. Les mélanges de précurseurs liquides et les conditions expérimentales peuvent être encore optimisés.

D'autre part, comme lors de la thèse d'A. Lorriaux, une voie de synthèse du précurseur peut être envisagée au LCTS. L'objectif serait de synthétiser directement un précurseur liquide pouvant être utilisé en caléfaction et contenant toutes les espèces chimiques souhaitées : Ba, Si, Al et O. Des discussions déjà engagées avec Denis Deffieux de l'ISM de Bordeaux témoignent de plusieurs possibilités mais la synthèse d'un précurseur contenant les trois éléments métallique Al, Ba et Si reste difficile. Les résultats attendus avec l'utilisation de ce type de précurseur sont l'homogénéisation chimique de la matrice élaborée.

Avec ce travail, l'élaboration d'une phase métastable à température ambiante a été réalisée. Ces résultats ouvrent un domaine d'applications qui n'avait pas été envisagé précédemment avec la possibilité d'élaborer par caléfaction des systèmes métastables.

L'élaboration de composites oxyde/oxyde et plus généralement de matériaux oxydes par caléfaction a été montrée dans ce travail. Les perspectives sont nombreuses pour compléter les connaissances et comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration de matériaux oxydes par caléfaction. Un brevet portant sur ce travail, déposé par le CEA, témoigne de l'intérêt de ce procédé pour les industriels et pour l'élaboration de composites oxyde/oxyde.

Bibliographie

[1] R. NASLAIN, *Introduction aux matériaux composites; 2- Matrices métalliques et céramiques*, Edition du CNRS, p. 30-35. 1979.

[2] M. PARLIER et M. H. RITTI, « State of the art and perspectives for oxide/oxide composites », *Aerospace Science and Technology*, vol. 7, nº 3, p. 211-221, 2003.

[3] M. A. MATTONI, J. Y. YANG, C. G. LEVI, et F. W. ZOK, « Effects of Matrix Porosity on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix, All-Oxide Ceramic Composite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, nº 11, p. 2594-2602, 2001.

[4] L. C. LEV et A. S. ARGON, « Oxide-fiber-oxide-matrix composites », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 195, p. 251-261, 1995.

[5] R. A. SIMON, « Progress in Processing and Performance of Porous-Matrix Oxide/Oxide Composites », *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 2, nº 2, p. 141-149, 2005.

[6] S. KRUMDIECK, S. DAVIES, C. M. BISHOP, T. KEMMITT, et J. V. KENNEDY, « Al_2O_3 coatings on stainless steel using pulsed-pressure MOCVD », *Surface and Coatings Technology*, vol. 230, p. 208-212, 2013.

[7] A. M. LAZAR, W. P. YESPICA, S. MARCELIN, N. PEBERE, D. SAMELOR, C. TENDERO, et C. VAHLAS, « Corrosion protection of 304L stainless steel by chemical vapor deposited alumina coatings », *Corrosion Science*, vol. 81, p. 125-131, 2014.

[8] L. BAGGETTO, C. CHARVILLAT, J. ESVAN, Y. THEBAULT, D. SAMELOR, V. HUGUES, B. CAUSSAT, A. GLEIZES, et C. VAHLAS, « A Process-Structure Investigation of Aluminum Oxide and Oxycarbide Thin Films prepared by Direct Liquid Injection CVD of Dimethylaluminum Isopropoxide (DMAI) », *Chemical Vapor Deposition*, vol. 21, nº 10-11-12, p. 343-351, 2015.

[9] C. PFLITSCH, A. MUHSIN, U. BERGMANN, et B. ATAKAN, « Growth of thin aluminium oxide films on stainless steel by MOCVD at ambient pressure and by using a hot-wall CVD-setup », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, nº 1-2, p. 73-81, 2006.

[10] C. PFLITSCH, B. CURDTS, V. BUCK, et B. ATAKAN, « Wear properties of MOCVD-grown aluminium oxide films studied by cavitation erosion experiments », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, nº 22-23, p. 9299-9303, 2007.

[11] K. A. KELLER, G. JEFFERSON, et R. J. KERANS, « Oxide/oxide composites », *Handbook of Ceramic Composites*, p. 37-42, 2005.

[12] C. G. LEVI, J. YANG, B. J. DALGLEISH, F. W. ZOK, et A. G. EVANS, « Processing and Performance of an All-Oxide Ceramic Composite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, nº 8, p. 2077-2086, 1998.

[13] F. W. ZOK et C. G. LEVI, « Mechanical Properties of Porous-Matrix Ceramic Composites », *Advanced Engineering Materials*, vol. 3, nº 1-2, p. 15-23, 2001.

[14] M. PARLIER, M. H. RITTI, et A. JANKOWIAK, « Potential and perspectives for oxide/oxide composites », *The ONERA Journal*, vol. High Temperature Material, nº 3, p. 1-12, 2011.

[15] I. A. AKSAY, D. M. DABBS, et M. SARIKAYA, « Mullite for Structural, Electronic, and Optical Applications », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, nº 10, p. 2343-2358, 1991.

[16] P. L. ETCHPARE, L. BAGGETTO, H. VERGNES, D. SAMELOR, D. SADOWSKI, B. CAUSSAT, et C. VAHLAS, « Process-structure-properties relationship in direct liquid injection chemical vapor deposition of amorphous alumina from aluminum tri-isopropoxide », *physica status solidi (c)*, vol. 12, nº 7, p. 944-952, 2015.

[17] S. W. QUANDER, A. BANDYOPADHYAY, et P. B. ASWATH, « Synthesis and properties of in situ Si_3N_4- reinforced BaO Al_2O_3 $2SiO_2$ ceramic matrix composites », *Journal of Materials Science*, nº 32, p. 2021-2029, 1997.

[18] G. N. SHABANOVA, V. V. TARANENKOVA, A. N. KOROGODSKAYA, et E. V. KHRISTICH, « Structure of the BaO-Al_2O_3-SiO_2 System (A Review) », *Glass and Ceramics*, vol. 60, nº 1-2, p. 43-46, 2003.

[19] 3M Company, « 3M Company », 2018. [En ligne]. Disponible sur: http://www.3m.com/3M/en_US/company-us. [Consulté le: 29-août-2018].

[20] D. M. WILSON et L. R. VISSER, « High performance oxide fibers for metal and ceramic composites », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. A32, p. 1143-1153, 2001.
[21] C. B. BEN RAMDANE, « Etude et modélisation du comportement mécanique de CMC oxyde/oxyde », Mechanics of materials [physics.class-ph]. Thèse. Université de Bordeaux. <NNT : 2014BORD0077>. <tel-01113148>, 2014.
[22] 3M Company, « 3M Fiber properties », 2016. [En ligne]. Disponible sur: http://www.3m.com/market/industrial/ceramics/pdfs/fiber_typical_properties_1.pdf. [Consulté le: 24-nov-2016].
[23] F. W. ZOK, « Developments in Oxide Fiber Composites », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, nº 11, p. 3309-3324, 2006.
[24] J. J. HASLAM, K. E. BERROTH, et F. F. LANGE, « Processing and properties of an all-oxide composite with a porous matrix », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, nº 5, p. 607-618, 2000.
[25] J. B. DAVIS, J. P. A. LOFVANDER, A. G. EVANS, E. BISHOFF, et M. L. EMILIANI, « Fiber Coating Concepts for Brittle-Matrix Composites », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, nº 5, p. 1249-1257, 1993.
[26] R. J. KERANS, S. H. RANDALL, T. A. PARTHASARATHY, et M. K. CINIBULK, « Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites », *Journal American Ceramic Society*, vol. 85, nº 11, p. 2599-2632, 2002.
[27] R. BILLARD, « Mise au point d'un composite à fibre oxyde et matrice d'aluminosilicate de baryum modifiée », Matériaux. Thèse. Université de Bordeaux. <NNT : 2015BORD0291>. <tel-01282717>, 2015.
[28] H. SCHNEIDER, J. SCHREUER, et B. HILDMANN, « Structure and properties of mullite—A review », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, nº 2, p. 329-344, 2008.
[29] P. AUERKARI, « Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics », VTT Manufacturing Technology, 1996.
[30] Material Property Data, « Material Property Data », 2017. [En ligne]. Disponible sur: https://matweb.com. [Consulté le: 04-janv-2017].
[31] N. P. BANSAL, *Handbook of ceramic composites*. Kluwer Academic publishers, 2005.
[32] H. FUJITA, G. JEFFERSON, R. M. MCMEEKING, et F. W. ZOK, « Mullite/Alumina Mixtures for Use as Porous Matrices in Oxide Fiber Composites », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, nº 2, p. 261-267, 2004.
[33] E. VOLKMANN, K. TUSHTEV, D. KOCH, C. WILHELMI, J. GORING, et K. REZMAN, « Assessment of three oxide/oxide ceramic matrix composites : Mechanical performance and effects of heat treatments », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 68, p. 19-28, 2015.
[34] M. SCHMUCKER et H. SCHNEIDER, « WHIPOX All Oxide Ceramic Matrix Composites », *Handbook of Ceramic Composites*, nº 17, p. 423-457, 2005.
[35] M. B. RUGGLES WRENNE, S. S. MUSIL, S. MALL, et K. A. KELLER, « Creep behavior of Nextel™610/Monazite/Alumina composite at elevated temperatures », *Composites Science and Technology*, vol. 66, nº 13, p. 2089-2099, 2006.
[36] E. A. V. CARELLI, H. FUJITA, J. YANG, et F. W. ZOK, « Effects of Thermal Aging on the Mechanical Properties of a Porous-Matrix Ceramic Composite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, nº 3, p. 595-602, 2002.
[37] P. G. DAVID, J. BLEIN, et C. ROBIN BROSSE, « Rapid densification of carbon and ceramic matrix composites materials by film boiling process », Procs. 16th International conference on composite materials, Kyoto, 2007, K. Kageyama, T. Ishikawa, N. Takeda, M. Hojo, S. Sugimoto and T. Ogasawara, eds., JSCM, Tokyo, (2007), ref. WeHA1-03, 2007.
[38] I. GOLECKI, « Rapid vapor-phase densification of refractory composites », *Materials Science and Engineering*, vol. R20, p. 37-124, 1997.
[39] P. DELHAES, P. DAVID, et C. ROBIN BROSSE, « Densification rapide par caléfaction de matériaux composites carbones et céramiques », *L'Actualité Chimique*, nº 295-296, p. 52-56, 2006.

[40] S. F. NITODAS et S. V. SOTIRCHOS, « Chemical Vapor Deposition of Aluminosilicates from Mixtures of $SiCl_4$, $AlCl_3$, CO_2, and H_2 », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, p. 1050-1058, 2000.
[41] S. F. NITODAS et S. V. SOTIRCHOS, « Deposition of Compositionally Graded Mullite/Alumina Coatings from Mixtures of $SiCl_4$, $AlCl_3$, CO_2 and H_2 », *Chemical Vapor Deposition*, vol. 9, nº 2, p. 99-104, 2003.
[42] D. H. KUO, B. Y. CHEUNG, et R. J. WU, « Growth and properties of alumina films obtained by low-pressure metal–organic chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 398-399, p. 35-40, 2001.
[43] D. H. KUO, B. Y. CHEUNG, et R. J. WU, « Amorphous aluminum silicate films by metal-organic chemical vapor deposition using aluminum-tri-sec-butoxide and tetraethyl orthosilicate », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 324, nº 1-2, p. 159-171, 2003.
[44] S. F. NITODAS et S. V. SOTIRCHOS, « Homogeneous and Heterogeneous Chemistry Models of the Codeposition of Silica, Alumina, and Aluminosilicates », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, nº 11, p. C555, 2002.
[45] P. AUDEBERT et F. MIOMANDRE, « Procédé sol-gel de polymérisation », *Techniques de l'Ingénieur*, nº J5820 V1, p. 16, 2005.
[46] F. F. LANGE, W. C. TU, et A. G. EVANS, « Processing of damage-tolerant, oxidation-resistant ceramic matrix composites by a precursor infiltration and pyrolysis method », *Materials Science and Engineering*, vol. A195, p. 145-150, 1995.
[47] A. SZWEDA, L. MILLARD, et M. G. HARRISON, « Fiber reinforced ceramic matrix composite member and method for making », US Patent n°5 601 674 1997.
[48] J. JAMET, J. Y. BOURCEREAU, et R. RAYMOND, « Les composites silice-silice : matériaux de fenêtres d'antennes soumis à des ambiances thermiques sévères », *Matériaux et Techniques*, vol. 69, nº 10-11, p. 402-404, 1981.
[49] K. OKADA, S. YASOHAMA, S. HAYASHI, et A. YASUMORI, « Sol-Gel Synthesis of Mullite Long Fibres from Water Solvent Systems », *Journal of European Society*, vol. 18, p. 1879-1884, 1998.
[50] B. DARBOIS-TEXIER, G. DUPEUX, G. LAGUBEAU, M. LE MERRER, K. PIROIRD, D. SOTO, C. CLANET, et D. QUERE, « La caléfaction », *Reflets de la physique*, nº 37, p. 12-16, 2013.
[51] J. G. LEIDENFROST, « De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus », 1756.
[52] R. DENIS, « Modélisation et simulation de l'effet Leidenfrost dans les micro-gouttes », Equations aux dérivées partielles [math.AP]. Thèse. Université de Grenoble. Français. <tel- 00990977>, 2012.
[53] A. MILLS et J. D. FRY, « Rate of evaporation of hydrocarbons from a hot surface : Nukiyama and Leidenfrost temperatures », *European Journal of Physics*, vol. 3, nº 3, p. 152-154, 1982.
[54] O. DURIF, C. LOGEAIS, et E. ROCHE, « Les gouttes de Leidenfrost : Introduction », 2018. [En ligne]. Disponible sur: http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Leidenfrost/introduction.html.
[55] J. M. DELHAYE, « Transferts de chaleur : ébullition ou condensation des corps purs. », *Techniques de l'Ingénieur*, nº A 1560, 1990.
[56] M. HOUDAYER, J. SPITZ, et D. TRAN VAN, « Procédé de densification de structure poreuse », Brevet France EP 0 081 409 A1, US4472454A. 1982.
[57] A. 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-02145227v2.
[58] D. ROVILLAIN, « Procédé de densification rapide et caractérisation de composite carbone/carbone », Thèse, Université de Bordeaux I. 1999BOR10536, 1999.
[59] A. SERRE, « Développement du procédé de densification rapide appliqué au carbure de silicium », Thèse. Université d'Orléans. <NNT : 2013ORLE2004>. <tel-01691776>, 2013.
[60] B. NARCY, « Développement d'un procédé nouveau de densification rapide par infiltration chimique en phase vapeur pour l'élaboration de matériaux composites céramique », Thèse. Université de Lyon. n°032-95, 1996.

[61] S. BELORGEY-BEAUGRAND, « Etude du procédé de densification rapide par caléfaction pour l'élaboration de composites carbone/carbone », Thèse, Université d'Orléans, 2000ORLE2027, 2000.
[62] P. DELHAES, « Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials », *Carbon*, vol. 40, nº 5, p. 641-657, 2002.
[63] E. BRUNETON, B. NARCY, et A. OBERLIN, « Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process I : Synthesis and physico-chemical data », *Carbon*, vol. 35, nº 10-11, p. 1593-1598, 1997.
[64] P. DAVID, J. BENAZET, et B. NARCY, « Procédé de densification d'une structure poreuse par du nitrure de bore et structure poreuse densifiée par du nitrure de bore », Brevet WO1995014645A1, 1993.
[65] P. DAVID et J. BENAZET, « Procédé de densification d'une structure poreuse faisant intervenir un précurseur aromatique », Brevet WO1998040327A1, 1997.
[66] P. DAVID, J. BENAZET, et B. NARCY, « Procédé de densification d'une structure poreuse avec circulation du précurseur et dispositif associé », Brevet WO1998040328A1, 1997.
[67] T. CARROL, D. CONNORS, R. J. SUPLINSKAS, et G. S. THURSTON, « Densified porous and billets and process », US Patent 92304611.4, 1992.
[68] G. THURSTON, R. SUPLINSKAS, T. CARROL, D. CONNORS, D. T. SCARINGELLA, et R. C. KRUTENAT, « Method and apparentus for densification of porous billet », US Patent n°93308025.1, 1993.
[69] G. L. VIGNOLES, J. M. GOYEHENECHE, P. SEBASTIAN, J. R. J.R. PUIGGALU, J.F. LINES, J. LACHAUD, P. DELHAES, et M. TRINQUECOSTE, « The film-boiling densification process for C/C composite fabrication : From local scale to overall optimization », *Chemical Engineering Science*, vol. 61, nº 17, p. 5636-5653, 2006.
[70] G. VIGNOLES, P. WEISBECKER, J. M. LEYSSALE, S. JOUANNIGOT, et G. CHOLLON, « Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances », *Science de l'Ingénieur*, nº NM3150 V1, p. 1-25, 2015.
[71] E. BRUNETON, B. NARCY, et A. OBERLIN, « Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process II : Structural and textural characterizations », *Carbon*, vol. 35, nº 10-11, p. 1599-1611, 1997.
[72] C. T. AVEDISIAN, W. KUO, W. TSANG, et A. LOWERY, « A Film Boiling Study of Ethanol Pyrolysis », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, nº 24, p. 8334-8340, 2018.
[73] P. DAVID, J. BLEIN, et Y. PIERRE, « Composites SiC/SiC pour les réacteurs de 4ième génération », Rapport de synthèse des travaux menés par la DAM 2012.
[74] P. DAVID, B. NARCY, J. LULEWICZ, F. RAVEL, et S. SHCULMANN, « Elaboration of ceramic composites by rapid densification. », présenté à the Tenth International Conference on Composite Materials. A. Poursartip and K. Street eds., vol. IV, p. 611-616, 1995.
[75] J. P. WANG, J. QIAN, G. QIAO, et Z. JIN, « Improvement of film boiling chemical vapor infiltration process for fabrication of large size C/C composite », *Materials Letters*, vol. 60, nº 9-10, p. 1269-1272, 2006.
[76] P. DELHAES, M. TRINQUECOSTE, A. DERRE, D. ROVILLAIN, et P. DAVID, « Film Boiling Chemical Vapor Infiltration of C/C Composites : Influence of Mass and Thermal Transfers », *Carbon letters*, vol. 4, nº 4, p. 163-167, 2003.
[77] P. DELHAES, M. TRINQUECOSTE, J. F. LINES, A. COSCULLUELA, J. M. GOYEHENECHE, et M. COUZI, « Chemical vapor infiltration of C/C composites : Fast densification processes and matrix characterizations », *Carbon*, vol. 43, nº 4, p. 681-691, 2005.
[78] H. OKUNO, M. TRINQUECOSTE, et A. DERRE, « Catalytic effects on carbon/carbon composites fabricated by a film boiling chemical vapor infiltration process », *Journal of Materials Research*, vol. 17, nº 08, p. 1904-1913, 2002.
[79] B. MANTISI, « Réponse vibrationnelle basse fréquence des verres de silice : modélisation et spectroscopie RAMAN », Thèse. Université Claude Bernard-Lyon I, 2012. <NNT: 2012LYO10240>. <tel-00934253>.
[80] K. MAEX, M. R. BAKLANOV, D. SHAMIRYAN, F. IACOPI, S. H. BRONGERSMA, et Z. S. YANOVITSKAYA, « Low dielectric constant materials for microelectronics », *Journal of Applied Physics*, vol. 93, nº 11, p. 8793-8841, 2003.

[81] S. K. RAY, C. H. MAITI, S. K. LAHIRI, et N. B. CHAKRABARTI, « TEOS-based PECVD of silicon dioxide for VLSI applications », *Advanced Materials for Optics and Electronics*, vol. 6, nº 2, p. 73-82, 1996.

[82] S. PONTON, H. VERGNES, D. SAMELOR, D. SADOWSKI, C. VAHLAS, et B. CAUSSAT, « Development of a kinetic model for the moderate temperature chemical vapor deposition of SiO_2 films from tetraethyl orthosilicate and oxygen », *AIChE Journal, Reaction engineering, Kinetics and catalysis*, p. 1-9, 2018.

[83] J. CROWELL, L. L. TEDDER, H. C. CHO, F. M. CASCARANO, et M. A. LOGAN, « The chemical vapor deposition of SiO_2 from TEOS », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, nº 54/55, p. 1097-1104, 1990.

[84] B. LI, J. ZHU, Y. JIANG, L. LIN, Y. LIU, et Z. CHEN, « Processing and flexural properties of 3D, seven-directional braided $(SiO_2)_f/SiO_2$ composites prepared by silica sol-infiltration-sintering method », *Ceramics International*, vol. 38, nº 3, p. 2209-2212, 2012.

[85] C. M. XU, S. W. WANG, X. X. HUANG, et J. K. GUO, « Processing and properties of unidirectional SiO_{2f}/SiO_2 composites », *Ceramics International*, vol. 33, nº 4, p. 669-673, 2007.

[86] M. NOMURA, K. ONO, S. GOPALAKRISHNAN, T. SUGAWARA, et S. NAKAO, « Preparation of a stable silica membrane by a counter diffusion chemical vapor deposition method », *Journal of Membrane Science*, vol. 251, nº 1-2, p. 151-158, 2005.

[87] A. I. LABROPOULOS, C. P. ATHANASEKOU, N. K. KAKIZIS, A. A. SAPALIDIS, G.I. PILATOS, G.E. ROMANOS, et N. K. KANELLOPOULOS, « Experimental investigation of the transport mechanism of several gases during the CVD post-treatment of nanoporous membranes », *Chemical Engineering Journal*, vol. 255, p. 377-393, 2014.

[88] A. I. LABROPOULOS, G. E. ROMANOS, G. N. KARANIKOLOS, F. K. KATSAROS, N. K. KAKIZIS, et N. K. KANELLOPOULOS, « Comparative study of the rate and locality of silica deposition during the CVD treatment of porous membranes with TEOS and TMOS », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 120, nº 1-2, p. 177-185, 2009.

[89] S. MOROOKA, S. YAN, K. KUSAKABE, et Y. AKIYAMA, « Formation of hydrogen-permselective SiO_2 membrane in macropores of α-alumina support tube by thermal decomposition of TEOS », *Journal of membrane science*, vol. 101, nº 1-2, p. 89–98, 1995.

[90] C. L. LIN, D. L. FLOWERS, et P. K. T. LIU, « Characterization of ceramic membranes II. Modified commercial membranes with pore size under 40 Å », *Journal of Membrane Science*, vol. 92, nº 1, p. 45-58, 1994.

[91] A. K. PRABHU et S. T. OYAMA, « Highly hydrogen selective ceramic membranes : application to the transformation of greenhouse gases », *Journal of membrane science*, vol. 176, nº 2, p. 233–248, 2000.

[92] R. BREDESEN, K. JORDAL, et O. BOLLAND, « High-temperature membranes in power generation with CO_2 capture », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 43, nº 9, p. 1129-1158, 2004.

[93] B. K. SEA, M. WATANAB, K. KUSAKABE, S. MORROKA, et S. S. KIM, « Formation of hydrogen permselective silica membrane for elevated temperature hydrogen recovery from a mixture containing steam », *Gas. Sep. Purif*, vol. 10, nº 3, p. 187-195, 1996.

[94] S. YAN, H. MAEDA, K. KUSAKABE, S. MORROKA, et Y. AKIYAMA, « Hydrogen-Permselective SiO_2 Membrane Formed in Pores of Alumina Support Tube by Chemical Vapor Deposition with Tetraethylorthosilicate », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 33, nº 9, p. 2096-2101, 1994.

[95] C. MARTINET, V. PAILLARD, A. GAGNAIRE, et J. JOSEPH, « Deposition of SiO_2 and TiO_2 thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 216, p. 77–82, 1997.

[96] V. G. POL, S. V. POL, Y. GOFER, J. CALDERON-MORENO, et A. GEDANKEN, « Thermal decomposition of tetraethylorthosilicate (TEOS) produces silicon coated carbon spheres », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, nº 6, p. 966, 2004.

[97] A. C. ERLAT, B. C. WANG, R. J. SPONTAK, Y. Y. TROPSHA, K.D. MAR, et D. B. MONTGOMERY, « Morphology and gas barrier properties of thin SiO_x coatings on polycarbonate: Correlations with plasma-enhanced chemical vapor deposition conditions », *Journal of Materials Research*, vol. 15, nº 03, p. 704-717, 2000.

[98] P. A. PREKMURA, S. A. STAROSTIN, M. CREATORE, H. DE VRIES, R.M.M PAFFEN, P.M KOENRAAD, et M. C. M. VAN DE SANDEN, « Smooth and Self-Similar SiO_2-like Films on Polymers Synthesized in Roll-to-Roll Atmospheric Pressure-PECVD for Gas Diffusion Barrier Applications », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, nº 8, p. 635-639, 2010.

[99] M. E. COLTRIN, P. HO, H. K. MOFFAT, et R. J. BUSS, « Chemical kinetics in chemical vapor deposition : growth of silicon dioxide from tetraethoxysilane (TEOS) », *Thin Solid Films*, vol. 365, nº 2, p. 251-263, 2000.

[100] J. C. S. CHU, J. BRESLIN, N. S. WANG, et M. C. LIN, « Relative stabilities of tetramethyl orthosilicate and tetraethyl orthosilicate in the gas phase », *Materials Letters*, vol. 12, p. 179-184, 1991.

[101] K. FUJINO, Y. NISHMOTO, N. TOKUMASU, et K. MAEDA, « Silicon Dioxide Deposition by Atmospheric Pressure and Low-Temperature CVD Using TEOS and Ozone », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, nº 9, p. 2883, 1990.

[102] E. B. PRIESTLEY et P. J. CALL, « Deposition and characterization of thin SiO_x films », *Thin Solid Films*, vol. 69, nº 1, p. 39–52, 1980.

[103] S. B. DESU, « Decomposition chemistry of tetraethoxysilane », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, nº 9, p. 1615–1621, 1989.

[104] S. CALLARD, A. GAGNAIRE, et J. JOSEPH, « New method for *in situ* control of Bragg reflector fabrication », *Applied Physics Letters*, vol. 68, nº 17, p. 2335-2336, 1996.

[105] H. R. PHILIPP, « Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO_2 », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, nº 8, p. 1935–1945, 1971.

[106] M. NAKAMURA, Y. MOCHIZUKI, K. USAMI, Y. ITOH, et T. NOZAKI, « Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO_x) », *Solid State Communications*, vol. 50, nº 12, p. 1079–1081, 1984.

[107] J. A. HAYNES, M. J. LANCE, K. V. COOLEY, M. K. FERBER, R. A. LOWDEN, et D. P. STINTON, « CVD Mullite Coatings in High-Temperature, High-Pressure Air-H_2O », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, nº 3, p. 657-659, 2004.

[108] R. H. DOREMUS, « Viscosity of silica », *Journal of Applied Physics*, vol. 92, nº 12, p. 7619-7629, 2002.

[109] I. CRIVELLI-VSICONTI et G. A. COOPER, « Mechanical properties of a new carbon fibre material », *Nature*, vol. 221, p. 754-755, 1969.

[110] Z. CHEN, L. ZHANG, L. CHENG, Y. XU, et Z. JIN, « Effect of CVI Temperature on the Microstructure of Nextel 480/SiO_2 », *Science and Engineering of Composite Materials*, vol. 10, nº 6, p. 403-405, 2002.

[111] Z. CHEN, L. ZHANG, L. CHENG, Y. XU, et R. GAO, « Nextel480/silica composites by atmosphere pressure chemical vapor infiltration », in *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, W. Krenkel ; R. Naslain ; H. Schneider, 2001, p. 347-352.

[112] J. P. BRAZEL et R. FENTON, « ADL-4D6 : A Silica/Silica Composite for Hardened Antenna Windows. », *présenté à the 13th Electromagnetic Window Symposium*, p. 1-9, 1976.

[113] L. M. MANOCHA, C. N. PANCHAL, et S. MANOCHA, « Silica/Silica Composites Through Electrophretic Infiltration », *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, vol. 23, p. 655-661, 2002.

[114] N. ESWARA PRASADE, D. LOIDL, M. VIJAYAKUMAR, et K. KROMP, « Elastic properties of silica–silica continuous fibre-reinforced, ceramic matrix composites », *Scripta Materialia*, vol. 50, nº 8, p. 1121-1126, 2004.

[115] B. LI, L. LIN, J. ZHU, Y. LIU, F. E. BOAFO, et Z. CHEN, « Directionality effect on mechanical properties of 3D n-directional braided $(SiO_2)_f/SiO_2$ composites prepared by silica sol-infiltration-sintering method », *Ceramics International*, vol. 38, nº 5, p. 4017-4021, 2012.

[116] H. TIAN, H. T. LIU, et H. F. CHENG, « Effects of SiC contents on the dielectric properties of SiO_{2f}/SiO_2 composites fabricated through a sol-gel process », *Powder Technology*, vol. 239, p. 374-380, 2013.

[117] D. LI, C. R. ZHANG, B. LI, F. CAO, S.Q. WANG, B. YANG, et K. LIU, « Effects of oxidation treatment on properties of SiO_{2f}/SiO_2-BN composites », *Journal of Central South University*, vol. 19, nº 1, p. 30-35, 2012.

[118] D. KOUTSONIKOLAS, S. KALDIS, et G. P. SKELLAROPOULOS, « A low-temperature CVI method for pore modification of sol–gel silica membranes », *Journal of Membrane Science*, vol. 342, nº 1-2, p. 131-137, 2009.

[119] A. A. PISAL et A. V. RAO, « Comparative studies on the physical properties of TEOS, TMOS and Na_2SiO_3 based silica aerogels by ambient pressure drying method », *Journal of Porous Materials*, vol. 23, nº 6, p. 1547-1556, 2016.

[120] J. J. VAN DE BECK, D. SEYKENS, J. B. H. JANSEN, et R. D. SHUILING, « Incipient polymerization of SiO_2 in acid-catalyzed TMOS sol-gel systems with molar water/alkoxide ratio between 0.5 and 32 », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 134, nº 1-2, p. 14-22, 1991.

[121] J. C. RO et I. J. CHUNG, « Sol-gel kinetics of tetraethylorthosilicate (TEOS) in acid catalyst », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 110, nº 1, p. 26-32, 1989.

[122] R. A. ASSINK et B. D. KAY, « Sol-gel kinetics I. Functional group kinetics », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 99, nº 2-3, p. 359-370, 1988.

[123] J. MENDEZ-VIVAR et A. MENDOZA-BANDALA, « Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS-RSi $(OR')_3$ sols », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 261, p. 127-136, 2000.

[124] M. KATO, K. SAKAI-KATO, et T. TOYO'OKA, « Silica sol-gel monolithic materials and their use in a variety of applications », *Chemical Review*, vol. 108, nº 9, p. 3893-3957, 2008.

[125] S. J. KHATIB et S. T. OYAMA, « Silica membranes for hydrogen separation prepared by chemical vapor deposition (CVD) », *Separation and Purification Technology*, vol. 111, p. 20-42, 2013.

[126] M. TSAPATSIS et G. R. GAVALAS, « A kinetic model of membrane formation by CVD of SiO_2 and Al_2O_3 », *AIChE Journal*, vol. 38, nº 6, p. 847-856, 1992.

[127] H. Y. HA, S. W. NAM, et W. K. LEE, « Chemical vapor deposition of hydrogen-permselective silica films on porous glass supports from tetraethylorthosilicate », *Journal of membrane science*, vol. 85, nº 3, p. 279–290, 1993.

[128] Y. OHTA, K. AKAMATSU, T. SUGAWARA, A. NAKAO, A. MIYOSHI, et S. I. NAKAO, « Development of pore size-controlled silica membranes for gas separation by chemical vapor deposition », *Journal of Membrane Science*, vol. 315, nº 1-2, p. 93-99, 2008.

[129] W. PHADUNGSUKANAN, S. SHEKAR, R. SHIRLEY, M. SANDER, R. H. WEST, et M. KRAFT, « First-Principles Thermochemistry for Silicon Species in the Decomposition of Tetraethoxysilane », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, nº 31, p. 9041-9049, 2009.

[130] S. A. KONAKOV et V. V. KRZHIZHANOVSKAYA, « Modeling chemical vapor deposition of silicon dioxide in microreactors at atmospheric pressure », *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 574, p. 1-4, 2015.

[131] R. M. LEVIN et K. EVANS-LUTTERRODT, « The step coverage of CVD SiO_2 glass films », *Materials Letters*, vol. 1, nº 1, p. 29-32, 1982.

[132] S. SATO, M. TOITA, T. SODESAWA, et F. NOZAKI, « Catalytic and acidic properties of silica-alumina prepared by chemical vapour deposition », *Applied Catalysis*, vol. 62, nº 1, p. 73-84, 1990.

[133] T. OKUBO et H. INOUE, « Introduction of specific gas selectivity to porous glass membranes by treatment with tetraethoxysilane », *Journal of membrane science*, vol. 42, nº 1-2, p. 109–117, 1989.

[134] M. ADACHI, K. OKUYAMA, N. TOHGE, M. SHIMADA, J. I. SATOH, et M. MUROYAMA, « Gas-Phase Nucleation in an Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Process for SiO_2 Films Using Tetraethylorthosilicate (TEOS) », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 31, nº Part 2, No. 10A, p. L1439-L1442, 1992.

[135] S. NGUYEN, D. DOBUZINSKY, D. HARMON, R. GLEASON, et S. FRIDMANN, « Reaction Mechanisms of Plasma- and Thermal-Assisted Chemical Vapor Deposition of Tetraethylorthosilicate Oxide Films », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, nº 7, p. 2209-2215, 1990.

[136] C. PAI et C. P. CHANG, « Downstream microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition of oxide using tetraethoxysilane », *Journal of Applied Physics*, vol. 68, nº 2, p. 793-801, 1990.

[137] S. I. NAKAO, T. SUZUKI, T. SUGAWARA, T. TSURU, et S. KIMURA, « Preparation of microporous membranes by TEOS/O_3 CVD in the opposing reactants geometry », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 37, p. 145-152, 2000.

[138] A. LAMBROPOULOS, G. ROMANOS, Th. STERIOTIS, J. NOLAN, F. KATSAROS, E. KOUVELOS, G. CHARALAMBOPOULOU, et N. KANELLOPOULOS, « Application of an innovative mercury intrusion technique and relative permeability to examine the thin layer pores of sol–gel and CVD post-treated membranes », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 99, nº 1-2, p. 206-215, 2007.

[139] S. YU, R. TU, A. ITO, et T. GOTO, « SiC–SiO_2 nanocomposite films prepared by laser CVD using tetraethyl orthosilicate and acetylene as precursors », *Materials Letters*, vol. 64, nº 20, p. 2151-2154, 2010.

[140] C. VALLEE, A. GOULLET, A. GRANIER, A. VAN DER LEE, J. DURAND, et C. MARLIERE, « Inorganic to organic crossover in thin film deposited from O_2/TEOS plasmas », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 272, p. 163-173, 2000.

[141] B. K. SEA, K. KUSAKABE, et S. MOROOKA, « Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall », *Journal of Membrane Science*, vol. 130, nº 1-2, p. 41-52, 1997.

[142] S. E. BABAYAN, J. Y. JEONG, V. J. TU, J. PARK, G. S. SELWYN, et R. F. HICKS, « Deposition of silicon dioxide films with an atmospheric-pressure plasma jet », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 7, nº 3, p. 286-288, 1998.

[143] T. KAWAHARA, A. YUUKI, et Y. MATSUI, « Reaction Mechanism of Chemical Vapor Deposition Using Tetraethylorthosilicate and Ozone at Atmospheric Pressure », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 31, nº Part 1, No. 9A, p. 2925-2930, 1992.

[144] K. AUMAILLE, C. VALLEE, A. GRANIER, A. GOULLET, F. GABORIAU, et G. TURBAN, « A comparative study of oxygen/organosilicon plasmas and thin $SiO_xC_yH_z$ film deposited in a helicon reactor », *Thin Solid Films*, vol. 359, p. 188-196, 2000.

[145] A. GOULLET, C. CHARLES, P. GARCIA, et G. TURBAN, « Quantitative infrared analysis of the stretching peak of SiO_2 films deposited from tetraethoxysilane plasmas », *Journal of Applied Physics*, vol. 74, nº 11, p. 6876-6882, 1993.

[146] T. SORITA, S. SHIGA, K. IKUTA, Y. EGASHIRA, et H. KOMIYAMA, « The Formation Mechanism and Step Coverage Quality of Tetraethylorthosilicate-SiO_2 Films Studied by the Micro/Macrocavity Method », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, nº 10, p. 2952–2959, 1993.

[147] L. S. HONG, Y. SHIMOGAKI, et H. KOMJYAMA, « Macro/microcavity method and its application in modeling chemical vapor deposition reaction systems », *Thin Solid Films*, vol. 365, nº 2, p. 176-188, 2000.

[148] G. W. HEUNISCH, « An analysis of the thermal decomposition of tetraethoxysilane by gas chromatography », *Analytica Chemicai Acta*, vol. 48, p. 405-409, 1969.

[149] M. G. M. VAN DER VIS, E. H. P. CORDFUNKE, et R. J. M. KONINGS, « The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition », *Le Journal de Physique IV*, vol. 3, nº C3, p. 75-82, 1993.

[150] M. G. M. VAN DER VIS, R. J. M. KONINGS, A. OSKAM, et T. L. SNOECK, « The vibrational spectra of gaseous and liquid tetraethoxysilane », *Journal of Molecular Structure*, vol. 274, p. 47-57, 1992.

[151] M. G. M. VAN DER VIS, E. H. P. CORDFUNKE, R. J. M. KONINGS, G. J. K. VAN DEN BERG, et J. V. VAN MILTENBURG, « Tetraethoxysilane, $Si(OC_zH_5)_4$ heat capacity and thermodynamic properties at temperatures from 0 to 440 K », *J. CHEM. Thermodynamics*, vol. 24, p. 1103-1108, 1992.

[152] J. HERZLER, J. A. MANION, et W. TSANG, « Single-Pulse Shock Tube Study of the Decomposition of Tetraethoxysilane and Related Compounds », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, nº 30, p. 5500-5508, 1997.

[153] B. DELPERIER, C. VINANTE, et R. MORANCHO, « Analysis and modelling of tetraethoxysilane pyrolysis », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 13, nº 1-2, p. 141-149, 1988.

[154] J. C. S. CHU, R. SOLLER, M. C. LIN, et C. F. MELIUS, « Thermal Decomposition of Tetramethyl Orthosilicate in the Gas Phase: An Experimental and Theoretical Study of the Initiation Process », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, nº 2, p. 663-672, 1995.

[155] N. ESWARA PRASADE, S. KUMARI, S. V. KAMAT, M. VIJAYAKUMAR, et G. MALAKONDAIAH, « Fracture behaviour of 2D-weaved, silica–silica continuous fibre-reinforced, ceramic–matrix composites (CFCCs) », *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 71, nº 18, p. 2589-2605, 2004.

[156] L. M. MANOCHA, C. PANCHAL, et S. MANOCHA, « Silica/Silica Composites Through Electrophoretic Infiltration - Effect of Processing Conditions on Densification of Composites », *Science and Engineering of Composite Materials*, vol. 9, nº 4, 2000.

[157] N. A. TOROPOV, I. A. BONDAR, et F. Y. GALAKHOV, « The diagram of state of the ternary system BaO-Al_2O_3-SiO_2 », *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, vol. 3, nº 5, p. 647-655, 1954.

[158] H. C. LIN et W. R. FOSTER, « Studies in the system BaO-Al_2O_3-SiO_2 : I. The polymorphism of celsian », *The American Mineralogist*, vol. 53, nº 13, p. 133-144, 1968.

[159] C. E. SEMLER, « Studies in the ternary system barium oxide-corundum-silica », Thèse, The Ohio State University, 1968.

[160] C. E. SEMLER et W. R. FOSTER, « Studies in the System BaO-Al_2O_3-SiO_2 : VI, The System Celsian-Silica-Alumina », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, nº 11, p. 595–598, 1970.

[161] C. E. SEMLER et W. R. FOSTER, « Studies in the System BaO-Al_2O_3-SiO_2 : IV, The System Celsian-Alumina and the Join Celsian-Mullite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, nº 12, p. 679-680, 1969.

[162] B. HOGHOOGHI, J. MCKITTRICK, E. HELSEL, et O. A. LOPEZ, « Microstructural Development, Densification, and Hot Pressing of Celsian Ceramics from Ion-Exchanged Zeolite Precursors », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, nº 4, p. 845-852, 1998.

[163] Z. XU, J. L. SHULL, et W. L. KRIVEN, « Hot-stage Transmission Electron Microscopy Study of Phase Transformations in Hexacelsian ($BaAl_2Si_2O_8$) », *Journal of Materials Research*, vol. 17, nº 6, p. 1287-1297, 2002.

[164] W. E. LEE, M. CHEN, et P. F. JAMES, « Crystallization of Celsian ($BaAl_2Si_2O_8$) Glass », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, nº 8, p. 2180-2186, 1995.

[165] R. A. MCCAULEY, « Polymorphism and dielectric electric properties of Ba- and Sr-containing feldspars », *Journal of Materials Science*, vol. 35, p. 3939-3942, 2000.

[166] W. F. MULLER, « Phase Transitions and Associated Domains in Hexacelsian ($BaAl_2Si_2O_8$) », *Phys. Chem. Minerals*, p. 71-82, 1977.

[167] A. BANDYOPADHYAY, P. B. ASWATH, W. D. PORTER, et O. B. CAVIN, « The low temperature hexagonal to orthorhombic transformation in Si_3N_4 reinforced BAS matrix composites », *Journal of Materials Research*, vol. 10, nº 05, p. 1256-1263, 1995.

[168] Y. TAKEUCHI, « A detailled investigation of the structure of hexagonal $BaAl_2Si_2O_8$ with reference to its alpha-beta inversion », *Mineralogical Journal*, vol. 2, nº 5, p. 311-332, 1958.

[169] C. DRUMMOND et N. BANSAL, « Crystallization Behavior and Properties of BaO Al_2O_3 $2SiO_2$ Glass matrices », NASA Contractor Report 185209, 1990.

[170] K. T. LEE, « Studies of hexacelsian and celsian barium aluminosilicate », Thèse, Thèse. University of Texas, 1998.

[171] B. HOGHOOGHI, J. MCKITTRICK, C. BUTLER, et P. DESCH, « Synthesis of celsian ceramics from zeolite precursors », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 170, nº 3, p. 303–307, 1994.

[172] N. P. BANSAL et C. H. DRUMMOND, « Kinetics of Hexacelsian-to-Celsian Phase Transformation in $SrAl_2Si_2O_8$ », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, nº 5, p. 1321-1324, 1993.

[173] N. P. BANSAL, M. J. HYATT, et C. H. DRUMMOND, « Crystallization and properties of Sr-Ba aluminosilicate glass-ceramic matrices », présenté à 15th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramics, 1991.

[174] C. H. DRUMMOND, « Glass formation and crystallization in high-temperature glass-ceramics and Si_3N_4 », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 123, nº 1-3, p. 114-128, 1990.

[175] N. P. BANSAL, « Solid state synthesis and properties of monoclinic celsian », *Journal of Materials Science*, vol. 33, p. 4711-4715, 1998.
[176] D. W. FREITAG, « In situ processed Si_3N_4 whiskers in the system barium aluminosilicate-Si_3N_4 », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 195, p. 197-205, 1995.
[177] J. GRIGGS, K. J. ANUSAVICE, et J. J. MLECHOLSKY, « Divitrification and Microstructural Coarsening of a Fluoride-Containing Barium Aluminosilicate Glass », *Journal of Materials Science*, nº 10, p. 2017-2022, 2002.
[178] S. S. AMRITPHALE, A. ANSHUL, N. CHANDRA, et N. RAMAKRISHNAN, « Development of celsian ceramics from fly ash useful for X-ray radiation-shielding application », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, nº 16, p. 4639-4647, 2007.
[179] I. G. TALMY et J. ZAYKOSKI, « Method of producing Si_3N_4 reinforced monoclinic $BaOAl_2O_32SiO_2$ and $SrOAl_2O_32SiO_2$ ceramic composites », US Patent n°5 578 534, 1996.
[180] I. LEE et J. COVINO, « Synthesis of monoclinic celsian », US Patent n°6 039 929, 2000.
[181] I. G. TALMY et J. ZAYKOSKI, « Sintering aids for producing $BaOAl_2O_32SiO_2$ and $SROAl_2O_32SiO_2$ ceramic composite », US Patent n°5 641 440, 1995.
[182] H. J. SCHMUTZLER et K. H. SANDHAGE, « Transformation of Ba-Al-Si precursors to celsian by high-temperature oxidation and annealing », *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 26, nº 1, p. 135–148, 1995.
[183] W. ZHOU, L. ZHANG, et J. YANG, « Preparation and properties of barium aluminosilicate glass-ceramics », *Journal of Materials Science*, nº 32, p. 4833-4836, 1997.
[184] M. LI, X. YIN, L. CHEN, M. HAN, L. CHENG, et L. ZHANG, « Dielectric and electromagnetic wave absorption properties of reduced graphene oxide/barium aluminosilicate glass–ceramic composites », *Ceramics International*, vol. 42, nº 6, p. 7099-7106, 2016.
[185] I. G. TALMY et D. HAUGHT, « Method of preparing monoclinic $BaOAl_2O_32SiO_2$ », US Patent n°5 695 725, 1989.
[186] D. FREITAG et K. RICHARDSON, « BAS reinforced in-situ with silicon nitride », US Patent n°5 358 912, 1994.
[187] I. G. TALMY et D. HAUGHT, « Low temperature synthesis of high purity monoclinic celsian using topaz », US Patent n°4 994 419, 1991.
[188] A. ALLEMAND, P. BELLEVILLE, Y. LE PETITCORPS, R. BILLARD, et M. DOLLE, « Method for preparing a material made from aluminosilicate and method for preparing a composite material having an aluminosilicate matrix », US Patent 2018/0009669, 2018.
[189] A. ALLEMAND, R. BILLARD, et Y. LE PETITCORPS, « Composite material having an aluminosilicate matrix, in particular made from barium aluminosilicate (BAS) reinforced with metal oxide reinforcements and method for preparing same », US Patent N2015/0299052 A1, 2015.
[190] S. CHEN, F. YE, et Y. ZHOU, « Low temperature hot-pressed BAS matrix composites reinforced with in situ grown Si_3N_4 whiskers », *Ceramics International*, vol. 28, nº 1, p. 51-58, 2002.
[191] N. P. BANSAL et M. J. HYATT, « Crystallization kinetics of $BaO–Al_2O_3–SiO_2$ glasses », *Journal of Materials Research*, vol. 4, nº 05, p. 1257-1265, 1989.
[192] D. BAHAT, « Compositional study and properties characterisation of alkaline earth feldspar glasses and glass-ceramics », *Journal of Materials Science*, vol. 4, nº 10, p. 855–860, 1969.
[193] J. MA, F. YE, et Z. HUA, « Microstructure and mechanical properties of BAS/SiC composites sintered by spark plasma sintering », *Materials Characterization*, vol. 84, p. 100-104, 2013.
[194] N. P. BANSAL, « Celsian formation in fiber-reinforced barium aluminosilicate glass/ceramic matrix composites », *Materials Science and Engineering A*, nº A342, p. 23-27, 2003.
[195] D. BAHAT, « Kinetic study on the hexacelsian-celsian phase transformation », *Journal of Materials Science*, vol. 5, nº 9, p. 805-810, 1970.
[196] M. J. HYATT et N. P. BANSAL, « Crystal growth kinetics in $BaOAl_2O_32SiO_2$ and $SrOAl_2O_32SiO_2$ glasses », *Journal of materials science*, vol. 31, nº 1, p. 172–184, 1996.
[197] M. J. HYATT et N. P. BANSAL, « Crystallization Kinectis of Barium and Strontium Aluminosilicate Glasses of Feldspar Composition », NASA, 106624, 1994.
[198] Y. P. FU, C. P. CHANG, C. H. LIN, et T. S. CHIN, « Solid-state synthesis of ceramics in the $BaO–SrO–Al_2O_3–SiO_2$ system », *Ceramics International*, vol. 30, nº 1, p. 41-45, 2004.

[199] N. P. BANSAL, « Strong and Tough Hi-Nicalon-Fiber-Reinforced Celsian-Matrix Composites », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, nº 9, p. 2407-2409, 1997.

[200] M. M. KRZMANC, M. VALANT, et D. SUVOROV, « The synthesis and microwave dielectric properties of $Sr_xBa_{1-x}Al_2Si_2O_8$ and $Ca_yBa_{1-y}Al_2Si_2O_8$ ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, nº 2-3, p. 1181-1185, 2007.

[201] S. BOSKOVIC, D. KOSANOVIC, D. BAHLOUL-HOURLIER, P. THOMAS, et S. J. KISS, « Formation of celsian from mechanically activated $BaCO_3$–Al_2O_3–SiO_2 mixtures », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 290, nº 1-2, p. 230-235, 1999.

[202] Y. TABIRA et R. L. WITHERS, « Structured diffuse scattering, displacive flexibility and polymorphism in Ba-hexacelsian », *Phys. Chem. Minerals*, nº 27, p. 194-202, 2000.

[203] M. R. REZAIE, H. R. REZAIE, et R. NAGHIZADEH, « The effect of SiO_2 additions on barium aluminate cement formation and properties », *Ceramics International*, vol. 35, nº 6, p. 2235-2240, 2009.

[204] K. SINHA, B. PEARSON, S. R. CASOLCO, J. E. GARAY, et O. A. GRAEVE, « Synthesis and Consolidation of $BaAl_2Si_2O_8$:Eu: Development of an Integrated Process for Luminescent Smart Ceramic Materials », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, nº 11, p. 2504-2511, 2009.

[205] K. T. LEE et P. B. ASWATH, « Kinetics of the hexacelsian to celsian transformation in barium aluminosilicates doped with CaO », *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, nº 7, p. 687-692, 2001.

[206] K. T. LEE et P. B. ASWATH, « Synthesis of Hexacelsian Barium Aluminosilicate by a Solid-State Process », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, nº 12, p. 2907-2912, 2000.

[207] M. CHEN, W. E. LEE, et P. F. JAMES, « Preparation and characterisation of alkoxide-derived celsian glass-ceramic », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 130, nº 3, p. 322-325, 1991.

[208] W. K. TREDWAY et S. H. RISBUD, « Gel synthesis of the glass powders in the BaO-AI_2O_3-SiO_2 system », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, p. 278-283, 1998.

[209] N. FRETY, A. TAYLOR, et M. H. LEWIS, « Microstructure and crystallisation behaviour of sol-gel derived 1/2SrO-1/2BaO-Al_2O_3-2SiO_2 glass ceramic », *Journal of Non-Crystalline Solids*, nº 195, p. 28-37, 1996.

[210] W. WINTER et J. PHALIPPOU, « Solubility of Ba-acetate in mixed alcoholic solutions and its bearing on the synthesis of multi-component gels », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 9, nº 3, p. 265-272, 1997.

[211] I. LEE et J. COVINO, « Sol-gel synthesis of monoclinic phase of barium aluminosilicate ceramics », *Materials research bulletin*, vol. 29, nº 1, p. 55–62, 1994.

[212] C. LIU, S. KOMARNENI, et R. ROY, « Crystallization and Seeding Effect in $BaAl_2Si_2O_8$ Gels », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 78, nº 9, p. 2521-2526, 1995.

[213] J. C. DEBSIKDAR, « Gel to glass conversion and crystallization of alkoxy-derived barium aluminosilicate gel », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 144, p. 269-276, 1992.

[214] F. YE, J. C. GU, Y. ZHOU, et M. IWASA, « Synthesis of $BaAl_2Si_2O_8$ glass-ceramic by a sol-gel method and the fabrication of SiC_{pl}/$BaAl_2Si_2O_8$ composites », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, nº 13, p. 2203-2209, 2003.

[215] B. ZHANG, L. ZHANG, et W. ZHOU, « Aqueous Sol-Gel Route to Barium Aluminosilicate Glass-Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, nº 1, p. 253-256, 1999.

[216] H. L. LIN, R. H. CHIANG, et W. T. LI, « Low-temperature synthesis of pure $BaAl_2Si_2O_8$ glass–ceramic powder by citrate process », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, nº 37-39, p. 3044-3049, 2005.

[217] S. M. ALLAMEH et K. H. SANDHAGE, « Synthesis of Celsian ($BaAl_2Si_2O_8$) from Solid Ba-Al-Al_2O_3-SiO_2 Precursors : I, XRD and SEM/EDX Analyses of Phase Evolution », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, nº 12, p. 3109-3126, 2005.

[218] S. M. ALLAMEH et K. H. SANDHAGE, « The oxidative transformation of solid, barium-metal-bearing precursors into monolithic celsian with a retention of shape, dimensions, and relative density », *Journal of Materials Research*, vol. 13, nº 05, p. 1271-1285, 1998.

[219] X. D. ZHANG, K. H. SANDHAGE, et H. L. FRASER, « Synthesis of $BaAl_2Si_2O_8$ from solid Ba–Al–Al_2O_3–SiO_2 precursors: Part III. The structure of $BaAl_2Si_2O_8$ formed by annealing at ≤650 °C and at 1650 °C », *Journal of Materials Research*, vol. 13, nº 11, p. 3122-3134, 1998.

[220] X. D. ZHANG, K. H. SANDHAGE, et H. L. FRASER, « Synthesis of $BaAl_2Si_2O_8$ from Solid Ba-Al-Al_2O_3-SiO_2 Precursors : II, TEM Analyses of Phase Evolution », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, nº 11, p. 2983-2997, 1998.

[221] C. FERONE, G. DELL'AGLI, M. C. MASCOLO, et M. PANSANI, « New Insight into the Thermal Transformation of Barium-Exchanged Zeolite A to Celsian », *Chemistry of Materials*, vol. 14, nº 2, p. 797-803, 2002.

[222] G. DELL'AGLI, C. FERONE, M. C. MASCOLO, et M. PANSINI, « Thermal transformation of Ba-exchanged A and X zeolites into monoclinic celsian », *Solid State Ionics*, vol. 127, nº 3-4, p. 309-317, 2000.

[223] A. MAROCCO, B. LIGUORI, G. DELL'AGLI, et M. PANSANI, « Sintering behaviour of celsian based ceramics obtained from the thermal conversion of (Ba, Sr)-exchanged zeolite A », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, nº 11, p. 1965-1973, 2011.

[224] V. DONDUR, R. DIMITRIJEVIC, A. KREMENOVIC, L. DAMJANOVIC, N. ROMCEVIC, et S. MACURA, « The lithium- and sodium-enhanced transformation of Ba-exchanged zeolite LTA into celsian phase », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, nº 11, p. 2827-2832, 2008.

[225] A. KREMENOVIC, P. COLOMBAN, B. PIRIOU, D. MASSIOT, et P. FLORIAN, « Structural and spectroscopic characterization of the quenched hexacelsian », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, nº 11, p. 2253-2268, 2003.

[226] J. MCKITTRICK, B. HOGHOOGHI, et O. A. LOPEZ, « Vitrification and crystallization of barium aluminosilicate glass ceramics from zeolite precursors », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 197, nº 2-3, p. 170–178, 1996.

[227] F. YE, J. M. YANG, L. T. ZHANG, W. C. ZHOU, Y. ZHOU, et T. C. LEI, « Fracture behavior of SiC-whisker-reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic matrix composites », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, nº 4, p. 881–883, 2001.

[228] F. YE, Y. ZHOU, T. C. LEI, J. M. YANG, W. C. ZHOU, et L. T. ZHANG, « Effect of whisker surface treatment on the mechanical properties of $20\%_{vol}SiC_w$/BAS glass ceramic composites », *Journal of Materials Science*, vol. 36, p. 237-240, 2001.

[229] O. UNAL et N. P. BANSAL, « In-plane and interlaminar shear strength of a unidirectional Hi-Nicalon fiber-reinforced celsian matrix composite », *Ceramics International*, vol. 28, p. 527-540, 2002.

[230] N. P. BANSAL, « CVD SiC fiber-reinforced barium aluminosilicate glass—ceramic matrix composites », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 220, nº 1-2, p. 129–139, 1996.

[231] P. COLOMBAN et N. LAPOUS, « New sol-gel matrices of chemically stable composites of BAS, NAS and CAS », *Composites Science and Technology*, vol. 56, p. 739-746, 1996.

[232] N. BANSAL et J. ELDRIDGE, « Hi-Nicalon fiber-reinforced clesian matrix composites : Influence of interface modification », *Journal of Materials Research*, vol. 13, nº 6, p. 1530-1537, 1998.

[233] G. GOUADEC, P. COLOMBAN, et N. P. BANSAL, « Raman Study of Hi-Nicalon-Fiber-Reinforced Celsian Composites : I, Distribution and Nanostructure of Different Phases », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, nº 5, p. 1129-1135, 2001.

[234] A. BANDYOPADHYAY, W. QUARIDER, P. B. ASWATH, D. W. FREITAG, K. K. RICHARDSON, et D. L. HUNN, « Kinectis of in-situ alpha to beta Si_3N_4 transformation in a barium aluminosilicate matrix », vol. 32, nº 9, p. 1417-1422, 1995.

[235] A. BANDYOPADHYAY et P. B. ASWATH, « A phase transformation study in the $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (BAS)–Si_3N_4 system », *Journal of Materials Research*, vol. 10, nº 12, p. 3143-3148, 1995.

[236] F. YU, N. NAGARAJAN, Y. FANG, et K. W. WHITE, « Microstructural Control of a 70% Silicon Nitride- 30% Barium Aluminum Silicate Self-Reinforced Composite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, nº 1, p. 13-22, 2001.

[237] Y. FANG, F. YU, et K. W. WHITE, « Microstructural modification to improve mechanical properties of a $70\%Si_3N_4$-30%BAS self-reinforced ceramic composite », *Journal of Materials Science*, vol. 37, p. 4411-4417, 2002.

[238] F. YE, S. CHEN, et M. IWASA, « Synthesis and mechanical properties of $40\ _{wt}\%BAS/Si_3N_4$ ceramic composites », *Journal of Materials Science Letters*, vol. 22, p. 895-897, 2003.

[239] Y. FANG, F. YU, et K. W. WHITE, « Bimodal Microstructure in Silicon Nitride-Barium Aluminum Silicate Ceramic-Matrix Composites by Pressureless Sintering », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, nº 7, p. 1828-1830, 2004.

[240] S. BAHRAMI, M. ZAKERI, A. FEAGHINIA, et M. R. RAHIMIPOUR, « Spark plasma sintering of silicon nitride/barium aluminum silicate composite », *Ceramics International*, vol. 43, nº 12, p. 9153-9157, 2017.

[241] F. YE, S. CHEN, et M. IWASA, « Synthesis and properties of barium aluminosilicate glass–ceramic composites reinforced with in situ grown Si_3N_4 whiskers », *Scripta Materialia*, vol. 48, nº 10, p. 1433-1438, 2003.

[242] C. J. HWANG et R. A. NEWMAN, « Silicon nitride ceramics with celsian as an additive », *Journal of Materials Science*, vol. 31, nº 1, p. 150-156, 1996.

[243] F. YE, L. LIU, et L. HUANG, « Fabrication and mechanical properties of carbon short fiber reinforced barium aluminosilicate glass–ceramic matrix composites », *Composites Science and Technology*, vol. 68, nº 7-8, p. 1710-1717, 2008.

[244] L. LIU et Y. FENG, « Process for producing carbon chopped fiber reinforced $BaAl_2Si_2O_8$ composite material », Patent PCN101428971A-2009.

[245] J. MA, F. YE, L. LIU, et H. ZHANG, « Processing and microstructure characterization of liquid-phase-sintered, α-SiC matrix composites », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 493, nº 1-2, p. L15-L18, 2010.

[246] MERSEN, « Document données fournisseurs ». [En ligne]. Disponible sur: www.mersen.com. [Consulté le: 24-nov-2016].

[247] C.-A. SCHNEIDER, W.-S. RASBAND, et K.-W. ELICEIRU, « NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis », *Nature methods*, vol. 9, nº 7, p. 671-675, 2012.

[248] « Interactive Periodic Table », *EDAX, Smart Insight, Ametek, Materilas Analysis Division*. [En ligne]. Disponible sur: https://www.edax.com/resources/interactive-periodic-table. [Consulté le: 27-déc-2018].

[249] « PLACAMAT ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.placamat.cnrs.fr/spip.php?article75&lang=fr. [Consulté le: 18-juin-2018].

[250] « Laboratoire CESAMO, ISM ». [En ligne]. Disponible sur: http://cesamo.ism.u-bordeaux1.fr/,. [Consulté le: 18-juin-2018].

[251] D. QUÉRÉ, « Lois du mouillage et de l'imprégnation », *Techniques de l'ingénieur Principes de formulation*, vol. base documentaire : TIB489DUO., nº j2140, 2003.

[252] J. ROGER. Calculs ThermoCalc, d'après SAAL, D. SHIN, A. J. STEVENSIN, G. L. MESSING, et Z. LIU, « First-Principles Thermochemistry and Thermodynamic Modeling of the Al_2O_3–Nd_2O_3–SiO_2–Y_2O_3 Pseudoquaternary System », *Journal Am. Ceram. Soc*, vol. 12, 2010.

[253] G. N. SHABANOVA, A. N. KOROGODSKAYA, et I. V. GURENKO, « Recherches thermodynamiques des composés basiques du système BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2 », *Collection d'œuvres scientifiques, Herald de la tehcnique nationale Université HPI (Russe)*, p. 163-173, 2008.

[254] J. O. ANDERSSON, T. HELANDER, L. HOGLUND, P. SHI, et S. SUNDMAN, « Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science », in *Calphad*, vol. 26, ZI KUI LIU, 2002, p. 273-312.

[255] H. LUKAS, S. G. FRIES, et B. SUNDMAN, *Computational Thermodynamics: The CALPHAD Method*, Cambridge UniversityPpress New York, NY, USA ©2007. .

[256] B. J. MCBRIDGE, M. J. ZEHE, et S. GORDON, « NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species ». NASA/TP -20002-211556, 2002.

[257] « NIST National Institute of Standards and Technology ». [En ligne]. Disponible sur: http://webbook.nist.gov http://kinetics.nist.gov/janaf/'.

[258] L. DEJAEGHERE, « Méthode de mesure par pyrométrie multispectrale et développement d'un dispositif à hautes températures », Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Thèse. Université de Bretagne Sud, 2016. <NNT : 2016LORIS406>. <tel-01425673>, 2016.

[259] 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 », Matériaux. Thèse. Université de Bordeaux. N°4497, 2012.

[260] P. H. MUTIN, « Control of the Composition and Structure of Silicon Oxycarbide and Oxynitride Glasses Derived from Polysiloxane Precursors », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 14, p. 27-38, 1999.

[261] J. FENG, Y. XIAO, Y. JIANG, et J. FENG, « Synthesis, structure, and properties of silicon oxycarbide aerogels derived from tetraethylortosilicate /polydimethylsiloxane », *Ceramics International*, vol. 41, nº 4, p. 5281-5286, 2015.

[262] M. A. MAZO, A. TAMAYO, et J. RUBIO, « Advanced silicon oxycarbide-carbon composites for high temperature resistant friction systems », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, nº 10, p. 2443-2452, 2016.

[263] C. PAVELESCU et I. KLEPS, « Activation energies in chemical vapour deposition kinetics of SiO_2 films using TEOS chemistry », *Thin Solid Films*, vol. 190, nº 1, p. L1-L3, 1990.

[264] M. A. MAZO, A. TAMAYO, A. C. CABALLERO, et J. RUBIO, « Electrical and thermal response of silicon oxycarbide materials obtained by spark plasma sintering », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 37, nº 5, p. 2011-2020, 2017.

[265] M. A. MAZO, A. NISTAL, A. C. CABALLERO, F. RUBIO, J. RUBIO, et 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*, vol. 33, nº 6, p. 1195-1205, 2013.

[266] G. PUYOO, G. CHOLLON, R. PAILLER, et F. TEYSSANDIER, « Description thermodynamique de la phase oxycarbure de silicium, Si-C-O », présenté à MATERIAUX 2010, Nantes, 2010, p. 1-9.

[267] P. COLOMBO, G. MERA, R. RIEDEL, et G. D. SORARU, « Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, nº 7, p. 1805-1837, 2010.

[268] T. VARGAS, A. NAVROSTSKY, J. L. MOATS, et R. M. MORCOS, « Thermodynamically Stable $Si_xO_yC_z$ Polymer-Like Amorphous Ceramics », *J American Ceramic Society*, vol. 90, nº 10, p. 3213-3219, 2007.

[269] C. G. PANTANO, A. K. SINGH, et H. ZHANG, « Silicon oxycarbide glasses », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 14, nº 1, p. 7–25, 1999.

[270] P. KROLL, « Searching insight into the atomistic stcture of SiCO ceramics », vol. 20, p. 10528-10534, 2010.

[271] J. P. NIMMO et P. KROLL, « First-Principles Calculations and Analysis of ^{29} Si Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts in Silicon Oxycarbide Ceramics », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, nº 51, p. 29952-29961, 2014.

[272] J. P. MICHEL et G. PITONE, « Dilatation et contraintes thermiques dans les solides : application aux bilames », *Union des professeurs de physique et de chimie*, vol. 106, nº 940, p. 77-92, 2012.

[273] A. DURAN, C. SERNA, V. FORNES, et J. M. NAVARRO, « Structural considerations about SiO_2 glasses prepared by sol-gel », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 82, nº 1-3, p. 69–77, 1986.

[274] O. JAMBOIS, « Elaboration et étude de la structure et des mécanismes de luminescence de nanocristaux de silicium de taille contrôlée. », Thèse, Physique [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2005. Français. <tel-00011284>.

[275] A. ALLEMAND, P. DAVID, P. BROISSON, C. BESNARD, et L. MAILLE, « Procédé de préparation de matériaux composites à matrice oxyde et à renforts oxydes par un procédé de caléfaction », FR3063078A1-WO2018154232A1, 2018.

[276] « NIST, National Institute of Standards and Technology », déc-2018. [En ligne]. Disponible sur: https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=78-10-4+&Units=SI.

[277] S. V. SOTIRCHOS et S. F. NITODAS, « Effects of Residence Time and Reaction Conditions on the Deposition of Silica, Alumina, and Aluminosilicates from CH_3SiCl_3, $AlCl_3$, CO_2, and H_2 Mixtures », *Chemical Vapor Deposition*, vol. 7, nº 4, p. 157-166, 2001.

[278] O. OLUWA, « A study of the sol-gel system for the preparation of mullite », nº 3255, p. 76, 1996.

[279] B. YE, F. QIU, C. SUN, Y. LI, et D. YANG, « Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel in a Microwave-Assisted Heterogeneous Catalytic System », *Chemical Engineering & Technology*, vol. 37, nº 2, p. 283-292, 2014.

[280] L. T. JURADO, R. M. AREVALO HERNANDEZ, et E. ROCHA-RANGEL, « Sol-Gel Synthesis of Mullite Starting from Different Inorganic Precursors », *Journal of Powder Technology*, vol. 2013, p. 1-7, 2013.

[281] A. ADAMCZYK, « The structural studies of aluminosilicate gels and thin films synthesized by the sol-gel method using different Al_2O_3 and SiO_2 precursors », *Materials Science-Poland*, vol. 33, nº 4, p. 732-741, 2015.

[282] D. H. KUO et C. P. CHANG, « Growth behaviors of low-pressure metalorganic chemical vapor deposition aluminum silicate films deposited with two kinds of silicon sources: Hexamethyldisilazane and tetraethyl orthosilicate », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 20, nº 5, p. 1511-1516, 2002.

[283] H. Y. HA, J. S. LEE, S. W. NAM, I. W. KIM, et S. A. HONG, « Alumina composite membranes prepared by MOCVD », *Journal of materials science letters*, vol. 16, nº 12, p. 1023–1026, 1997.

[284] « Spectral Database for Organic Compounds SDBS », déc-2018. [En ligne]. Disponible sur: https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_search.cgi?lang=.

[285] K. AUMAILLE, A. GRANIER, M. SCHMIDT, B. GROLLEAU, C. VALLEE, et G. TURBAN, « Study of oxygen/tetraethoxysilane plasmas in a helicon reactor using optical emission spectroscopy and mass spectrometry », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, nº 3, p. 331-339, 2000.

[286] X. GU, Y. GUO, et R. I. KAISER, « Mass spectrum of the butadiynyl radical (C_4H; $X_2\sum^+$) », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 246, nº 1-3, p. 29-34, 2005.

[287] National Research Council, « Barium and Barium Salts », in *Spacecraft Water Exposure Guidelines for Selected Contaminants*, The National Academies Press., vol. 2, 2007, p. 53.

[288] A. MOSSET, I. GAUTEIR-LUNEAU, J. GALY, P. STREHLOW, et H. SCHMIDT, « Sol-gel processed $BaTiO_3$: Structural evolution from the gel to the crystalline powder », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, nº 1-3, p. 339-344, 1988.

[289] G. ROSSETTO, A. POLO, F. BENTELLO, M. PORCHIA, et P. ZANELLA, « Studies on molecular barium precursors for MOCVD : synthesis and characterization of barium 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate. X-ray crystal structure of $[Ba(thd)_2{\cdot}Et_2O]_2$ », *Polyhedron*, vol. 11, nº 8, p. 979-985, 1992.

[290] K. S. MAZDIYASNI, « Powder Synthesis from Metal-Organic Precursors », *Ceramics International*, vol. 8, nº 2, p. 42-56, 1982.

[291] K. S. MAZDIYASNI, R. T. DOLLOFF, et J. S. SMITH II, « Preparation of high purity submicron barium titanate powders », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, nº 10, p. 523-526, 1969.

[292] M. MACHIDA, K. EGUCHI, et H. ARAI, « Catalytic Properties of $BaMAI_{11}O_{19\text{-alpha}}$ (M = Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) for High-Temperature Catalytic Combustion », *Journal of Catalysis*, nº 120, p. 377-386, 1989.

[293] S. VAN DER GIJP, M. H. J. EMOND, A. J. A. WINNUBST, et H. VERWEIJ, « Preparation of $BaTiO_3$ by homogeneous precipitation », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, nº 9, p. 1683-1690, 1999.

[294] K. C. CHEN et K. S. MAZDIYASNI, « Method for preparing rare earth-barium-cuprate pre-ceramic resins and superconductive materials prepared therefrom », US Patent n°5 122 510, 1992.

[295] M. CHEN, P. F. JAMES, et W. E. LEE, « Synthesis of monoclinic celsian from seeded alkoxide gels », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 1, nº 2, p. 99–111, 1994.

[296] INRS, « Baryum et composés », *Santé et sécurité au travail*, 2013. [En ligne]. Disponible sur: http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_125&section=reglementation.

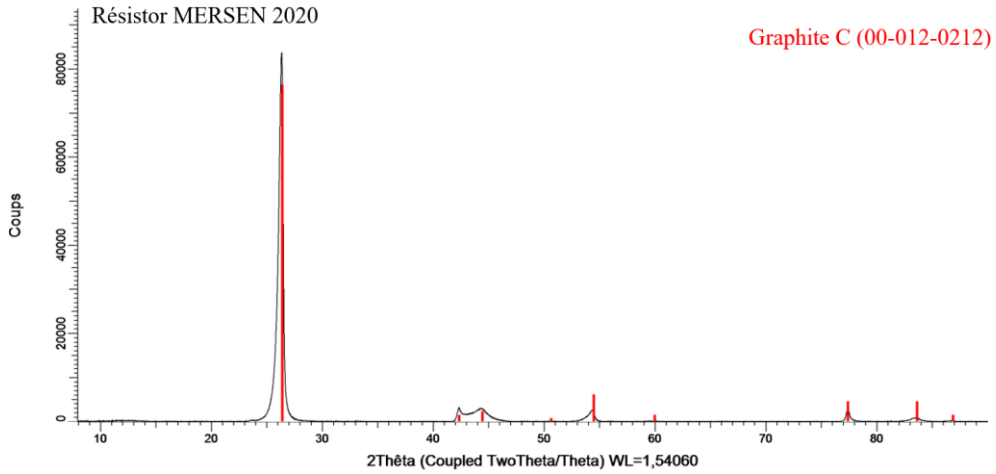
[297] « Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis », 2019. [En ligne]. Disponible sur: http://www.surface-tension.de/.

[298] T. HEINRICH, F. RAETHER, O. SPORMANN, et J. FRICKE, « SAXS measurements of the condensation in mullite precursors », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 24, nº 5, p. 788-793, 1991.

[299] R. C. MEHROTRA, « Alkoxides and alkylalkoxides of metals and metalloids », *Inorganica Chimica Acta Reviews*, vol. 1, p. 99-112, 1967.
[300] J. C. POUXVIEL, J. P. BOILOT, J. C. BELOEIL, et J. Y. LALLEMAND, « NMR study of the sol/gel polymerization », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 89, nº 3, p. 345-360, 1987.
[301] C. SANCHEZ, J. LIVAGE, M. HENRY, et F. BABONNEAU, « Chemical modification of alkoxide precursors », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, nº 1-3, p. 65–76, 1988.
[302] G. D. KIM, D. LEE, H. I. LEE, et S. I. YOON, « A study on the development of mullite fibers using the sol-gel process », *Materials Science and Engineering*, nº A167, p. 171-178, 1993.
[303] P. ARTIZZU, Y. BRULLE, F. GALLARD, E. GARBOWSKI, N. GUILHAUME, et M. PRIMET, « Catalytic combustion of methane over copper- and manganese-substituted barium hexaaluminates », *Catalysis Today*, vol. 54, nº 1, p. 181-190, 1999.
[304] A. PEISERT, « Caléfaction Oxyde/Oxyde », Rapport de stage LCTS RR19-0017, 2019.

Annexe 1 : Caractérisations des résistors et des préformes Nextel™312

Résistor graphitique MERSEN 2020 :



Diffractogramme d'un résistor en graphite MERSEN type 2020

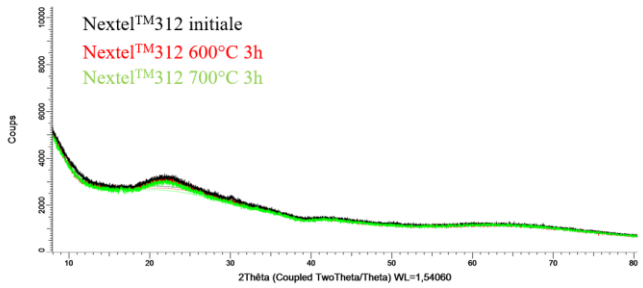
D'après le diffractogramme et des analyses chimiques EDS, le résistor est composé seulement de carbone.

Préformes Nextel™312 :

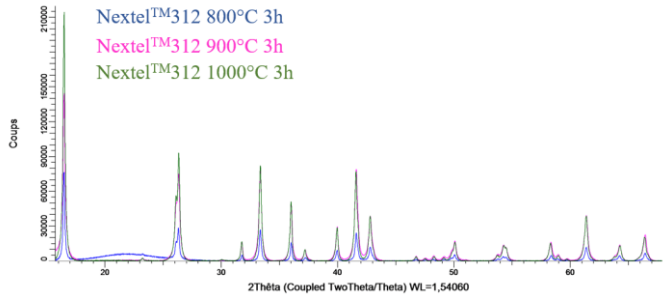
Composition chimique : 62,5 Al_2O_3 – 24,5 SiO_2 – 13 B_2O_3

Les préformes Nextel™312 avant manipulation sont amorphes. Une étude de la cristallisation de ces fibres a été réalisée dans un four tubulaire sous Ar. La vitesse de montée en température est de 10°C/min. Les paliers de température ont duré 3h, temps maximal à ce jour réalisé pour les essais en caléfaction. Les fibres cristallisent entre 700°C et 800°C après 3h de traitement. La phase présente sur les diffractogrammes après 800°C est toujours la même. D'après une étude de Johnson* et la base de données, cette phase est nommée « Mullite-reversed ». Cette structure est proche de la structure borate d'aluminium/mullite avec un paramètre de maille plus petite que la mullite. Elle est composée d'aluminium et de bore, avec une structure cristallographique proche de celle de la mullite.

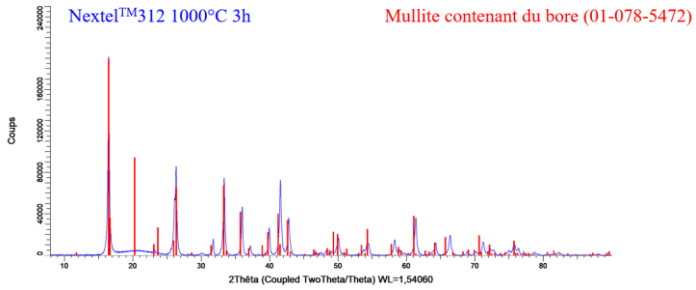
* K. M. JOHNSON, « A study of the embrittlement of NEXTEL™ ceramic oxide fiber », *Theses and Dissertations*, n° Paper 783, Lehigh University, 2003.



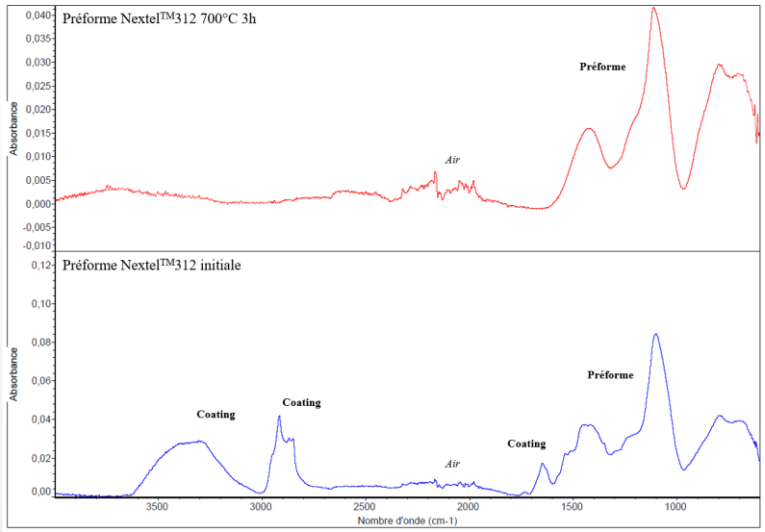
Diffractogrammes d'une préforme Nextel™312 initiale après traitements thermiques sous argon à 600°C et 700°C



Diffractogrammes d'une préforme Nextel™312 après traitements thermiques 3h sous argon à 1000°C, 900°C et 800°C



Diffractogramme d'une préforme Nextel™312 après traitement thermique à 1000°C pendant 3h

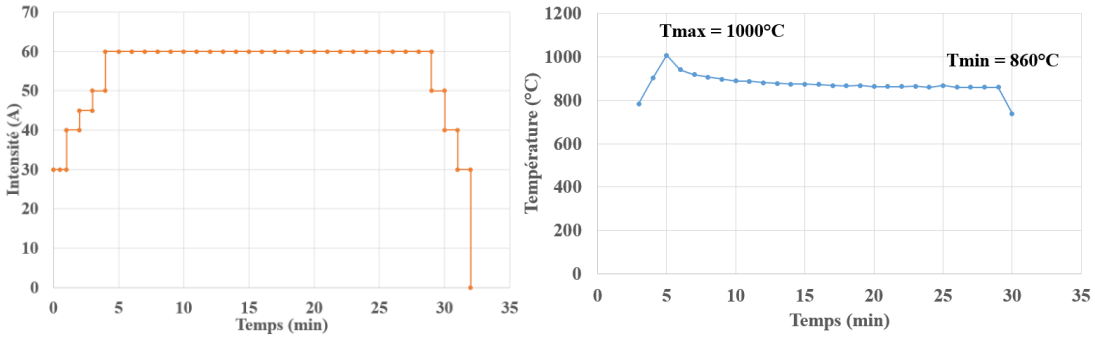


Spectres FTIR d'une préforme Nextel™312 initiale et après traitement thermique à 700°C pendant 3h

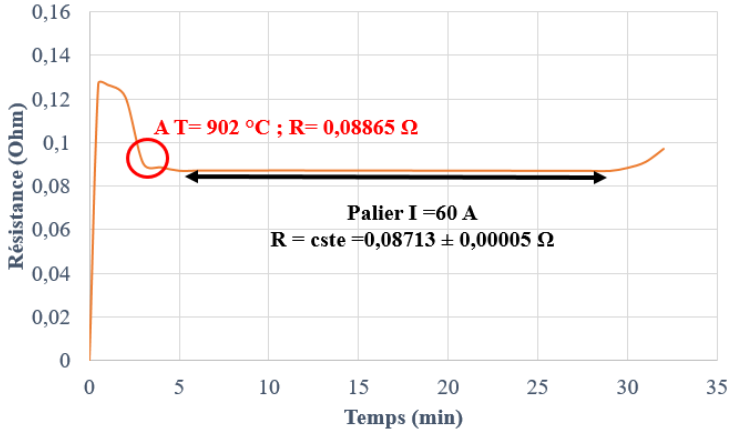
Annexe 2 : Optimisation du suivi thermique expérimental

- **Exemples de détermination de la température par la méthode n°2**

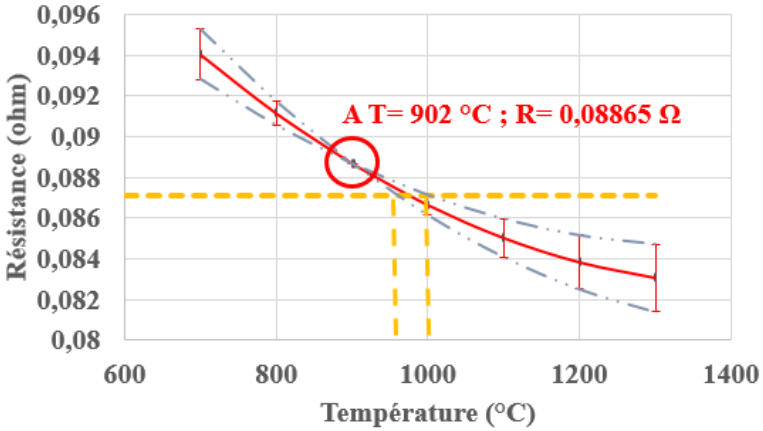
Exemple n°1 : Elaboration d'un revêtement à partir du TEOS 60 A pendant 25 min :



Intensité fixée (A) en fonction du temps (min) et température lue par le pyromètre durant l'essai (°C)



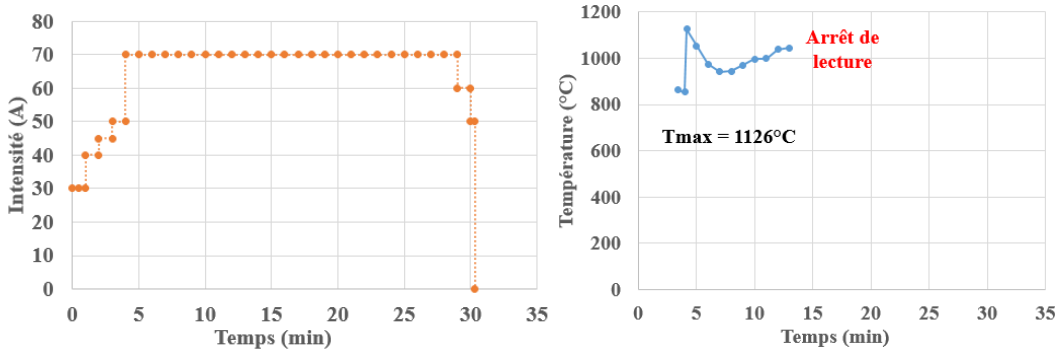
Détermination du point (Température ; Résistance) caractéristique du résistor utilisé lors de l'essai



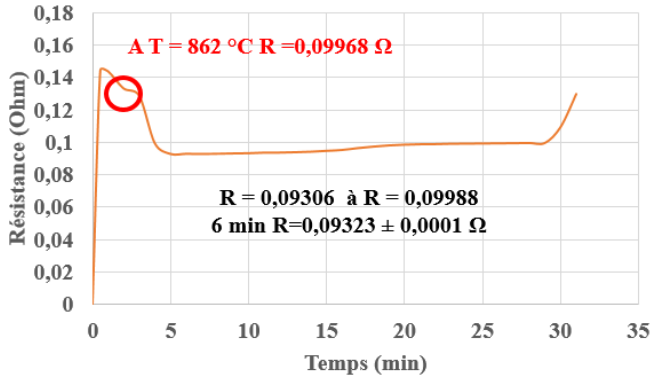
Courbe d'étalonnage déterminée grâce au point (Résistance ; température) et la méthode des moindres carrés

Dans cet essai, la température diminue au cours du palier en intensité mais la valeur de la résistance est stable pendant l'essai. La température est donc stable car la résistance est stable : 975°C ± 25. La lecture pyrométrique est faussée par le dépôt sur le résistor d'un revêtement Si-O. Le calcul de la résistance permet d'avoir accès à la température réelle du résistor durant l'essai.

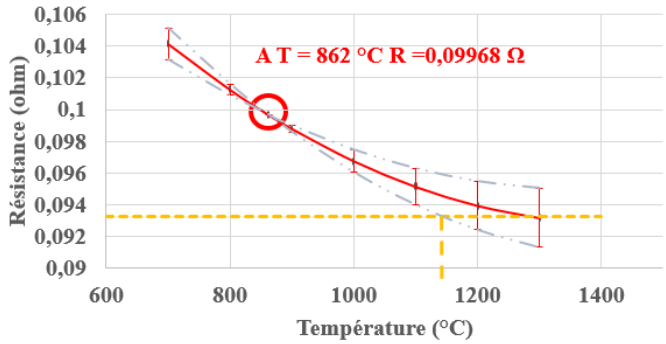
Exemple n°2 : Elaboration d'un revêtement à partir du TEOS 70 A pendant 25 min :



Intensité fixée (A) en fonction du temps (min) et température lue par le pyromètre durant l'essai (°C)



Détermination du point (Température ; Résistance) caractéristique du résistor utilisé lors de l'essai

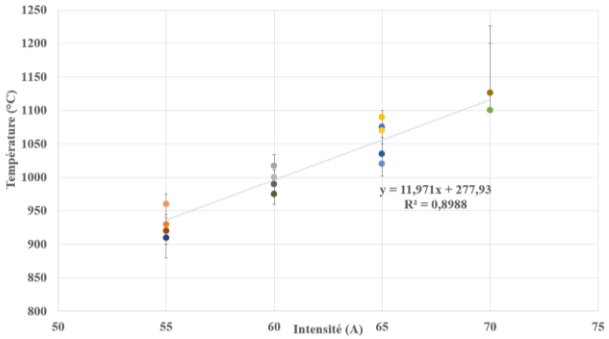


Courbe d'étalonnage calculée grâce au point (Résistance ; température) et la méthode des moindres carrés

Lors de cet essai, la lecture pyrométrique s'arrête avant 15 min d'essai. La résistance est stable pendant 6 min, mais ensuite elle augmente progressivement. Pour t < 6min, la résistance est stable donc la température l'est aussi. La température est de l'ordre de 1150°C ± 50°C.

La lecture pyrométrique est faussée car un dépôt trop important est réalisé sur le résistor et car le milieu réactionnel se trouble. Cependant, dans ce cas, la valeur de la résistance est faussée par le dépôt de carbone à haute température dans le matériau. L'augmentation de la résistance au cours du temps n'est pas forcement due à une modification de la température du résistor mais certainement à l'influence du carbone sur la valeur de la résistance globale du système. Dans ce cas, la valeur de la résistance donne accès à une gamme de températures.

Pour le TEOS, le suivi résistif a permis de tracer l'évolution de la température déterminée par cette technique en fonction de l'intensité fixée lors de l'essai. La valeur de l'intensité fixée par le générateur de courant permet d'avoir accès à une gamme de température (± 50°C). Néanmoins, dans le cas de l'utilisation du précurseur TEOS, pour un dépôt élaboré avec 70 A<I, le carbone est présent dans le système. Ainsi, la résistance évolue en fonction du temps. Par conséquent, la température est sous-estimée pour les forts ampérages.

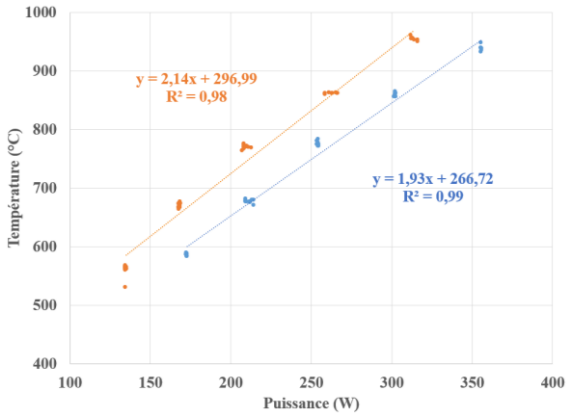


Température déterminée par la méthode n°2 (°C) en fonction de l'intensité fixée (A)

- **Méthode n°3 : mesure de puissance**

Il a été envisagé de relier la température du résistor à la puissance fournie par le générateur de courant, la puissance étant l'énergie fournie au sein du circuit. Ceci permettrait ensuite de déterminer la température du résistor à partir d'une courbe d'étalonnage en puissance. Cette approche a déjà été testée durant la thèse d'Aurélie Serre au CEA [59]. Pour réaliser la courbe d'étalonnage de la température en fonction de la puissance, les essais doivent être réalisés dans un milieu non réactif afin d'éviter un dépôt sur le résistor et la modification du précurseur. Les températures du résistor lues par le pyromètre ne doivent pas être faussées. Pour ces conditions, le méthanol a été utilisé.

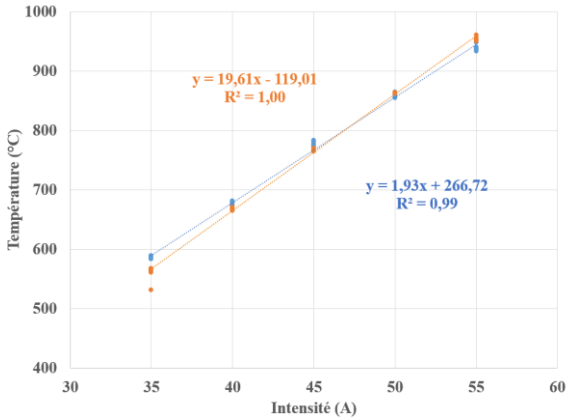
Dans un premier temps, plusieurs essais ont été réalisés sur des résistors sans préforme fibreuse. Les évolutions de la température lue par le pyromètre en fonction de la puissance fournie par le générateur pour deux essais sont présentées ci-dessous.



Evolution de la température (°C) en fonction de la puissance (W) pour deux essais

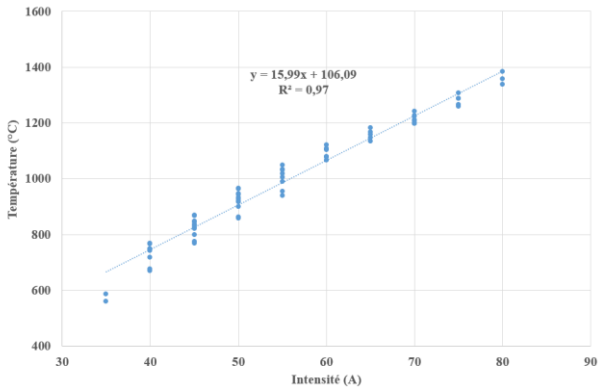
A partir de ces résultats préliminaires, il semble que pour le montage considéré, l'évolution de la température en fonction de la puissance fournie par le générateur ne soit pas la même d'un essai à un autre. Il n'est donc pas possible de générer la courbe d'étalonnage de la température des résistors en fonction de la puissance fournie par le générateur.

En revanche, pour les deux mêmes essais, les évolutions de la température en fonction de l'intensité fixée ont la même tendance en fonction de la température (figure suivante). La puissance étant fonction de la résistance du circuit et du carré de l'intensité, c'est donc la résistance globale du circuit qui varie d'un essai à un autre. Les deux essais ayant été réalisés avec les mêmes composants électriques, ce sont donc les résistances de contact du circuit qui induisent cette différence : pas-de-vis entre les arrivées de courant, contact résistor/arrivées de courant…



Evolution de la température (°C) en fonction de l'intensité (A) pour deux essais

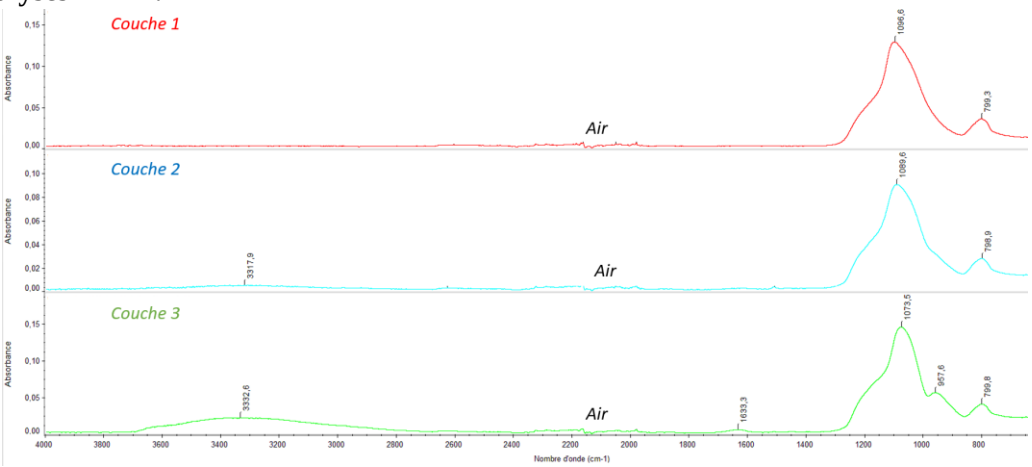
Sur la Figure suivante est regroupé l'ensemble des points intensité/température pour les essais réalisés dans le méthanol sans préforme durant ce travail. Ce graphique valide la reproductibilité des essais dans le méthanol pour l'évolution de la température en fonction de l'intensité fixée comparé aux valeurs obtenues avec la puissance. En revanche, la précision de la mesure peut être améliorée. Par exemple pour à 55 A, la température varie entre 1050°C et 940°C. Ce suivi donne seulement accès à une gamme de température, soit 1000°C ± 50°C.



Evolution de la température (°C) en fonction de l'intensité (A)

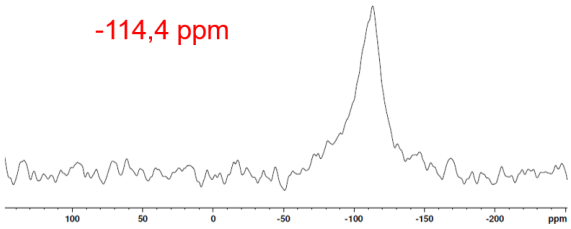
Annexe 3 : Complément des analyses microstructurales des couches élaborées à partir du TEOS

- **Analyses FTIR :**

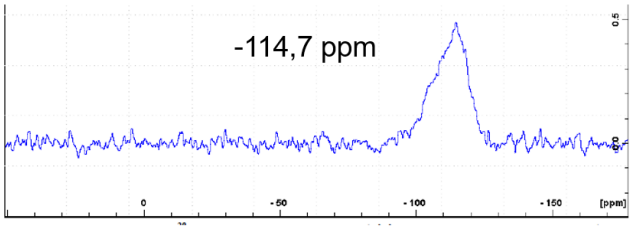


Spectres FTIR réalisés sur les trois couches (TEOS, 70 A pendant 15 min puis 66 A pendant 25 min)

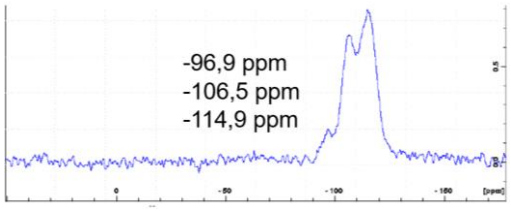
- **Analyses RMN ^{29}Si :**



Spectre RMN du ^{29}Si réalisé sur la couche 1



Spectre RMN du ^{29}Si réalisé sur la couche 2

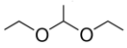
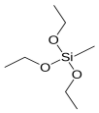
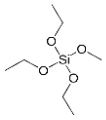
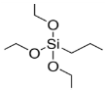
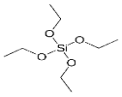
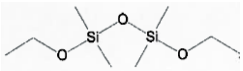
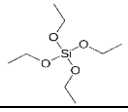
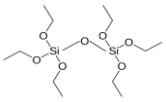
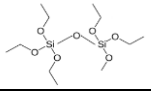
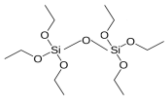
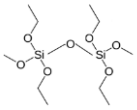


Spectre RMN du ^{29}Si réalisé sur la couche 3

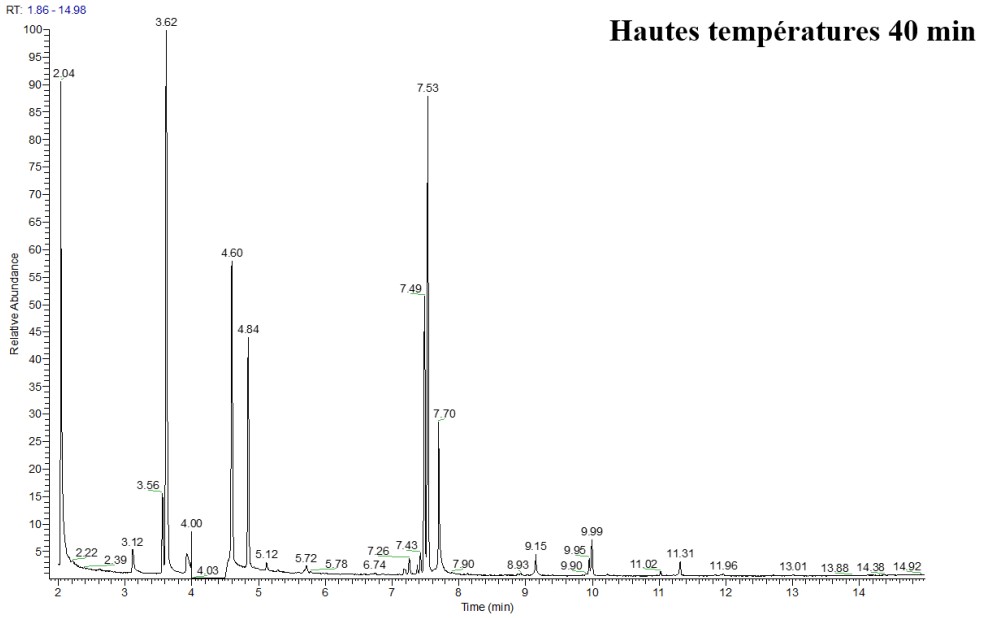
Annexe 4 : Chromatogrammes des résidus liquides et molécules associées (TEOS)

RMF est « le Reverse Match Factor ». Il est une indication de la similarité entre le spectre de la base de données et le spectre expérimental. Si RMF>900, l'identification est précise. Si 800<RMF<900, l'identification est peu précise. Si RMF<800, la correspondance est très faible.

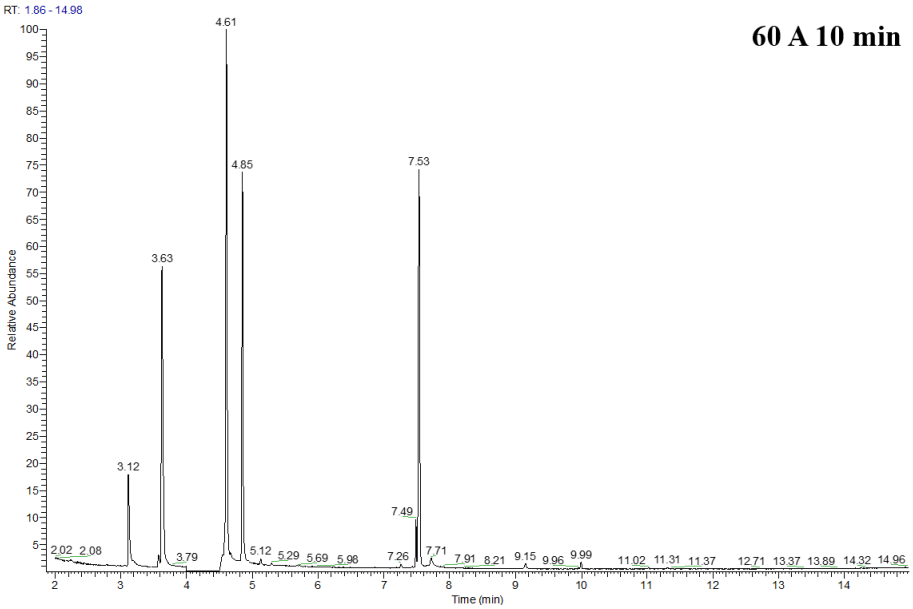
Molécules caractéristiques des temps de rétention détectés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse pour les résidus liquides issus des essais en caléfaction à partir du TEOS

Temps de rétention (min)	Molécule et RMF		Couleurs
2,06	 RMF 932	Diethyl acétal	
3,13	 RMF 933	Dérivés du TEOS	
3,57	Non identifiée		
3,63	 RMF 945		
4,61	 RMF 928		
4,85	 RMF 846		
5,12	 RMF 769		
5,72	 RMF 711		
6,84	Non identifiée		
7,26	 RMF 950		
7,49	 RMF 805		
7,53	 RMF 878		
7,71	 RMF 767		

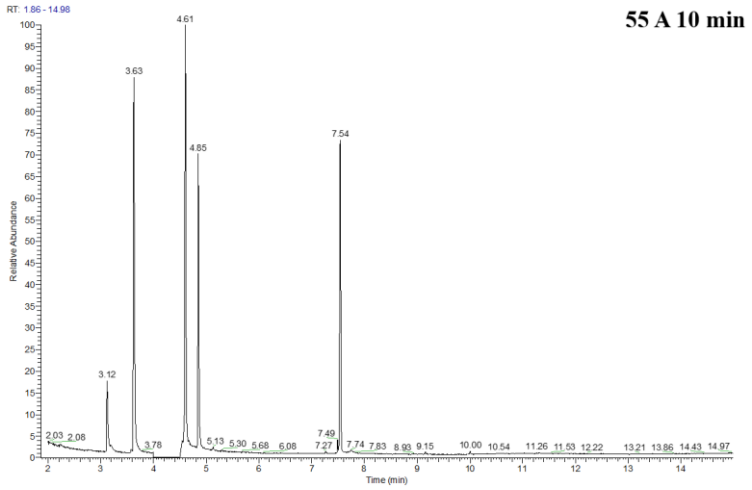
Temps de rétention (min)	Molécule et RMF	Couleurs	
9,15	Non identifiées	Molécules complexes, cycliques	
9,92			
9,99			
11,03			
11,28			
11,8			
11,93			
13,31			



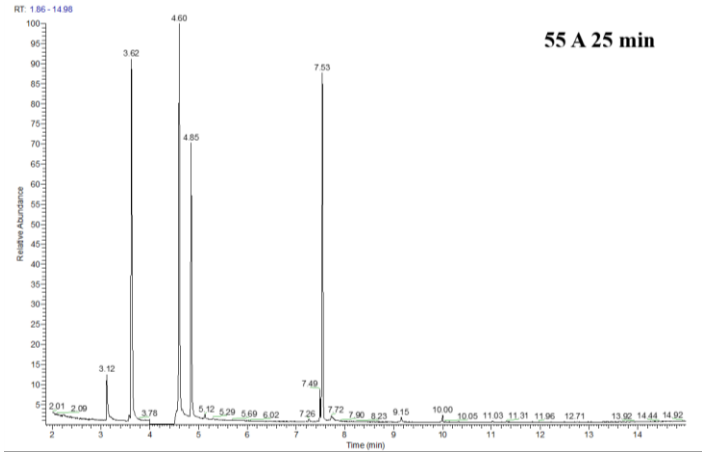
Chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse dans une colonne apolaire (saturé au pic RT =4,07 min) pour le résidu liquide post caléfaction à haute température pendant 40 min



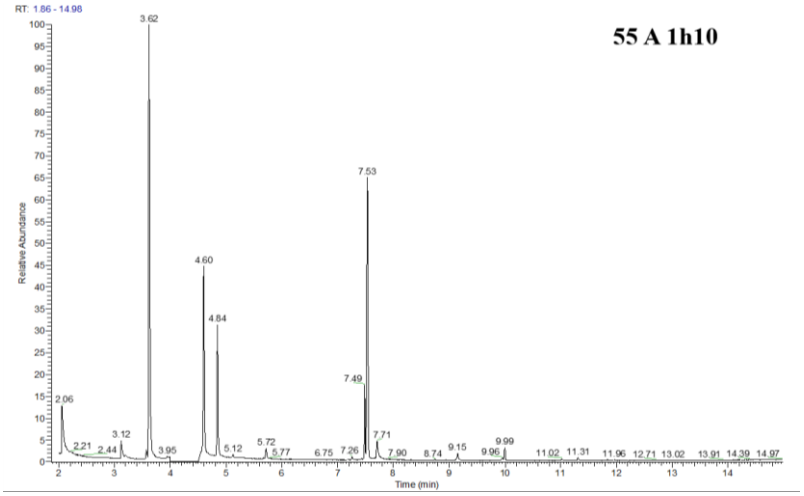
Chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse dans une colonne apolaire (saturé au pic RT =4,07 min) pour le résidu liquide post caléfaction à 60 A pendant 10 min



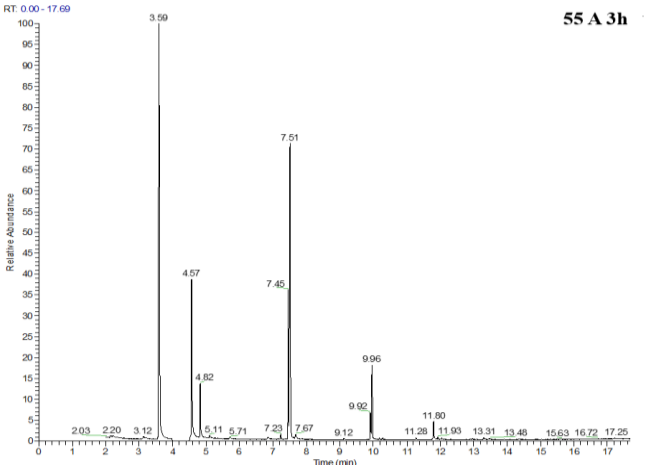
Chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse dans une colonne apolaire (saturé au pic RT =4,07 min) pour le résidu liquide post caléfaction à 55 A pendant 10 min



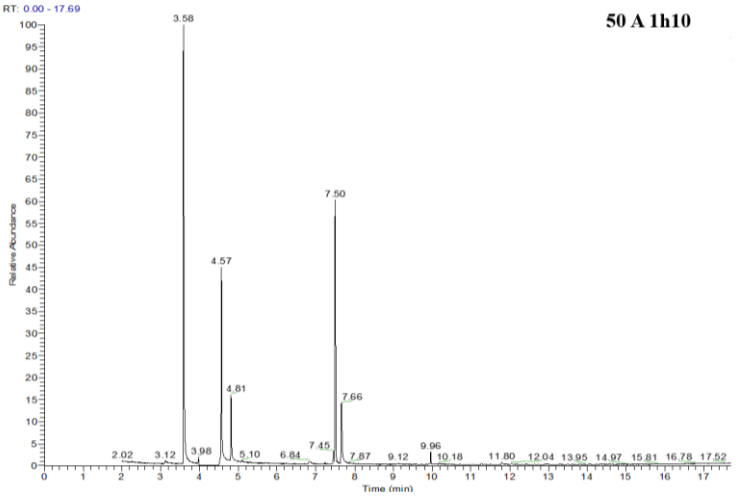
Chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse dans une colonne apolaire (saturé au pic RT =4,07 min) pour le résidu liquide post caléfaction à 55 A pendant 25 min



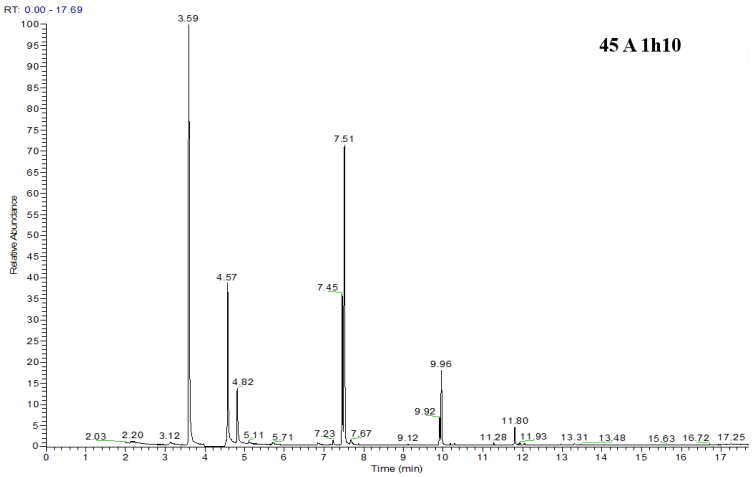
Chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse dans une colonne apolaire (saturé au pic RT =4,07 min) pour le résidu liquide post caléfaction à 55 A pendant 1h10



Chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse dans une colonne apolaire (saturé au pic RT =4,07 min) pour le résidu liquide post caléfaction à 55 A pendant 3h



Chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse dans une colonne apolaire (saturé au pic RT =4,07 min) pour le résidu liquide post caléfaction à 50 A pendant 1h10



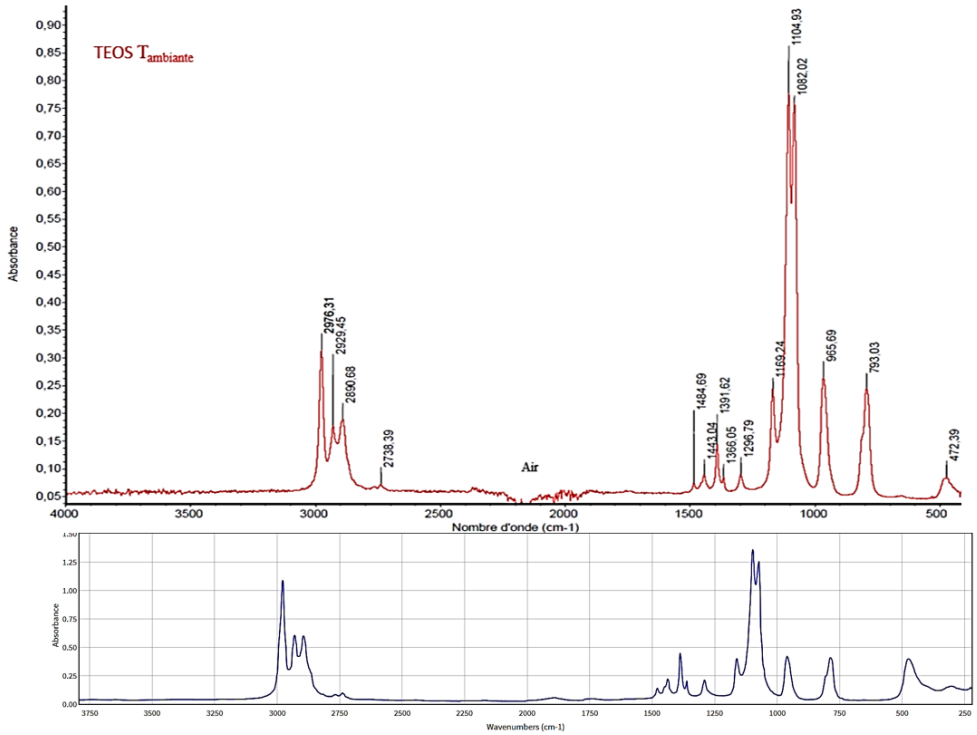
Chromatogramme obtenu par chromatographie en phase gazeuse dans une colonne apolaire (saturé au pic RT =4,07 min) pour le résidu liquide post caléfaction à 45 A pendant 1h10

Annexe 5 : Compléments des analyses FTIR

- **Mélanges TEOS/ASTB pour l'élaboration de mullite :**

a)

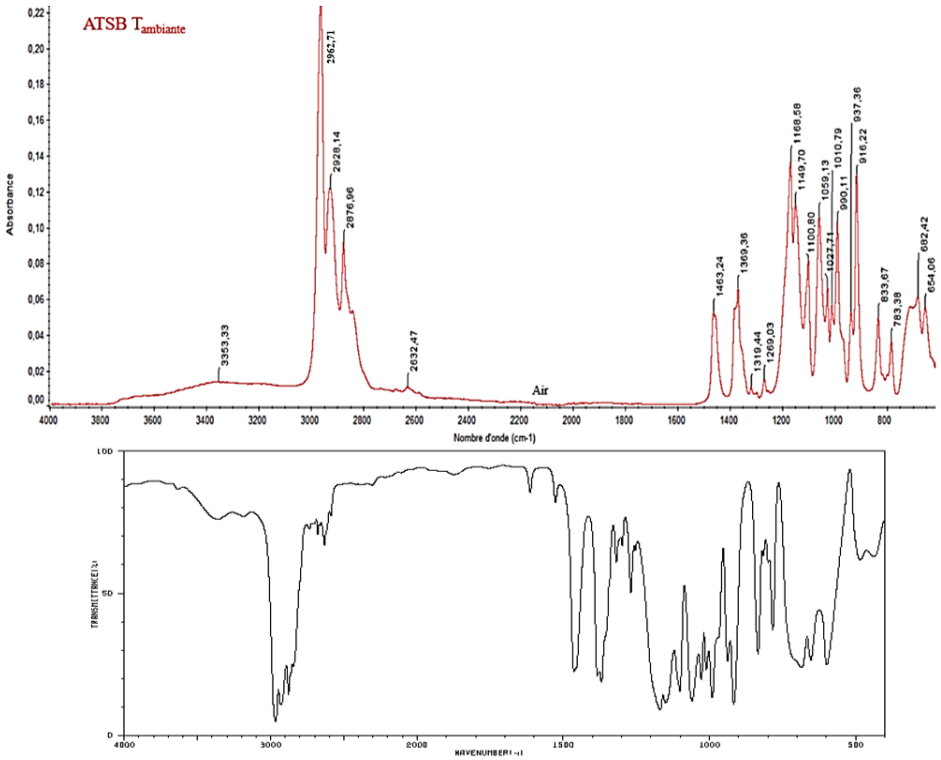
b)



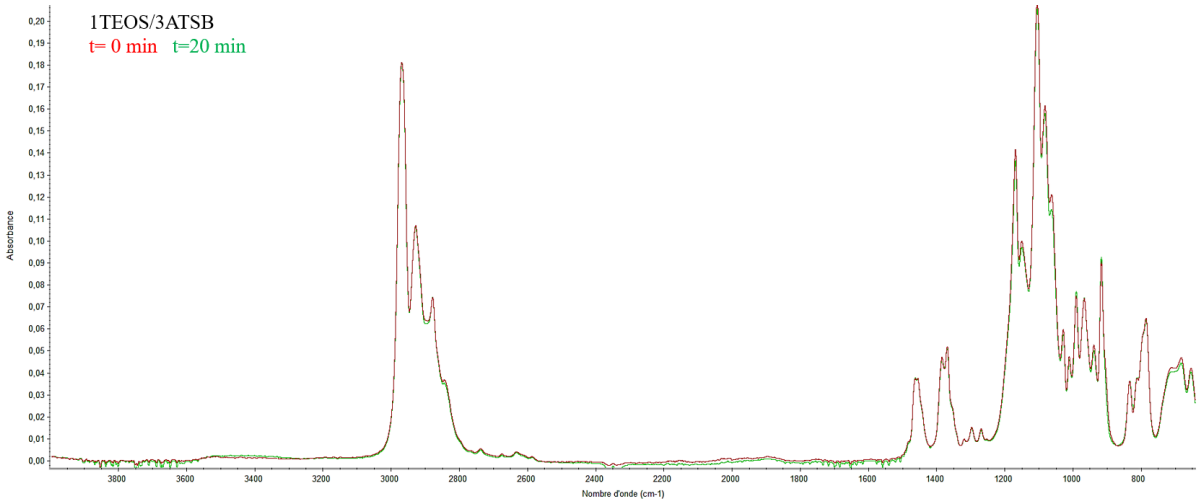
a) Spectre FTIR du précurseur TEOS utilisé durant la thèse et b) spectre FTIR du TEOS disponible dans les bases de données [276]

a)

b)

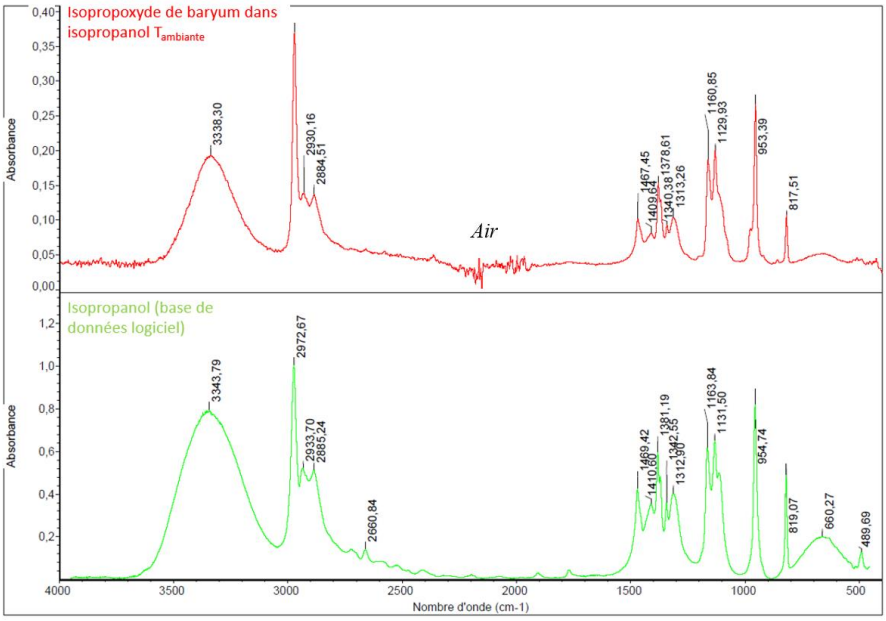


a) Spectre FTIR du précurseur ATSB utilisé durant la thèse et b) spectre de ATSB disponible dans les bases de données [284]

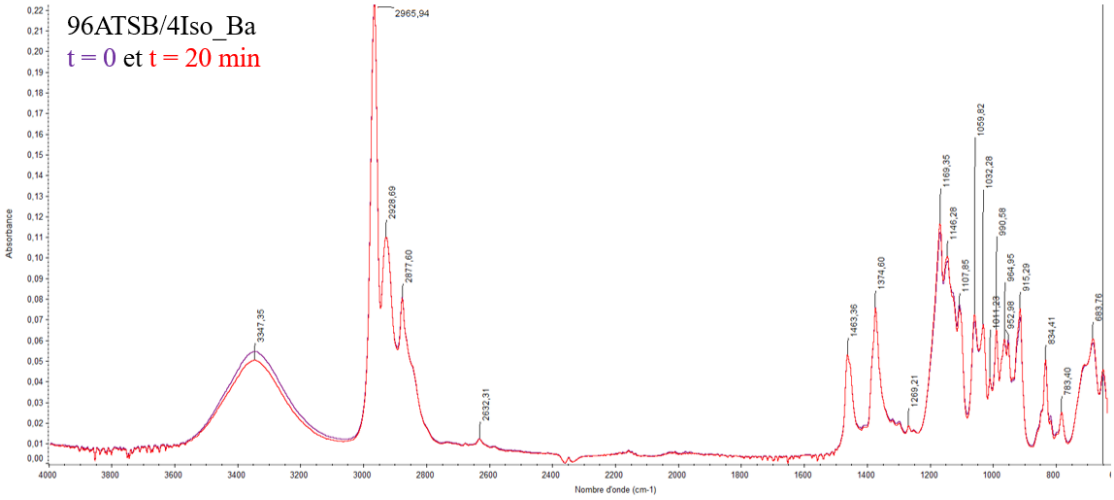


Spectres FTIR du mélange 1TEOS / 3ATSB à t=0min et t=20 min à température ambiante

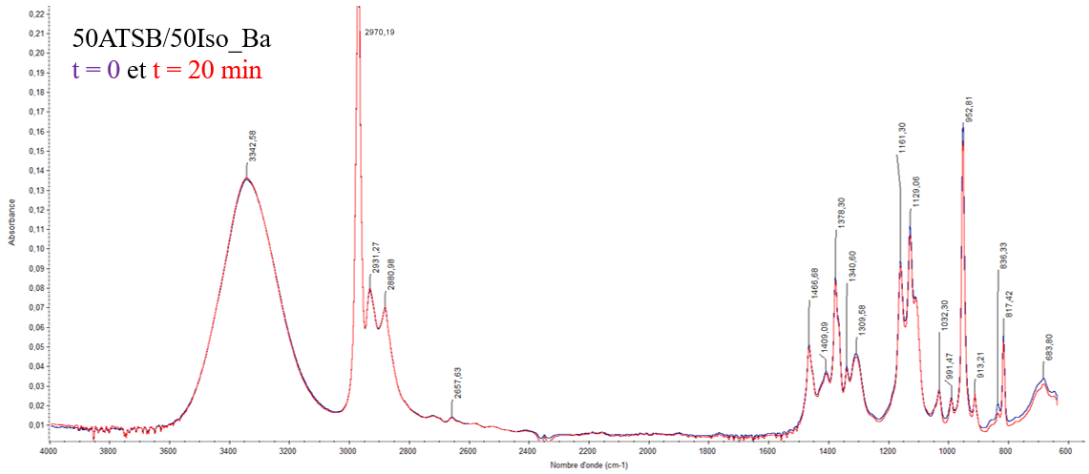
- **Mélanges TEOS/ASTB/Iso_Ba pour l'élaboration de BAS :**



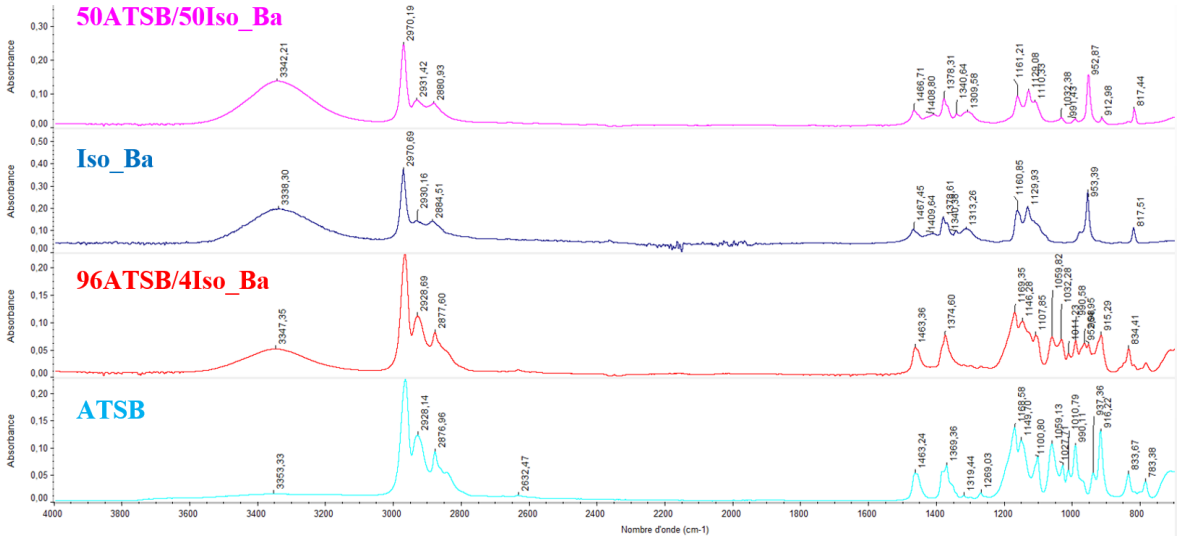
Spectre FTIR de l' Iso_Ba commercial et spectre FTIR de l'isopropanol à température ambiante



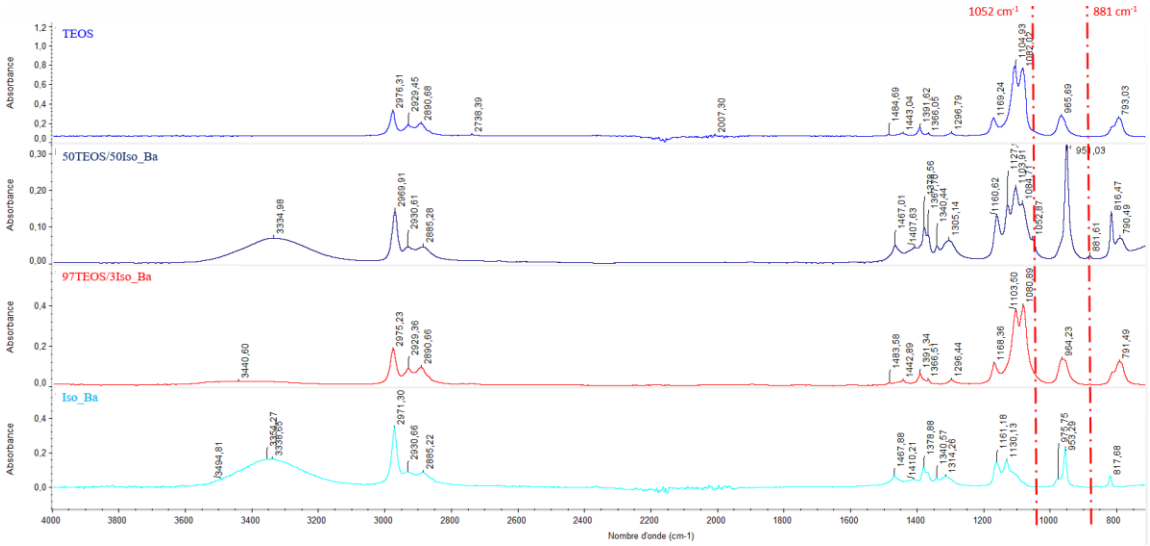
Spectre FTIR du mélange 96ATSB / 4Iso_Ba à t=0 min et t=20 min FTIR à température ambiante



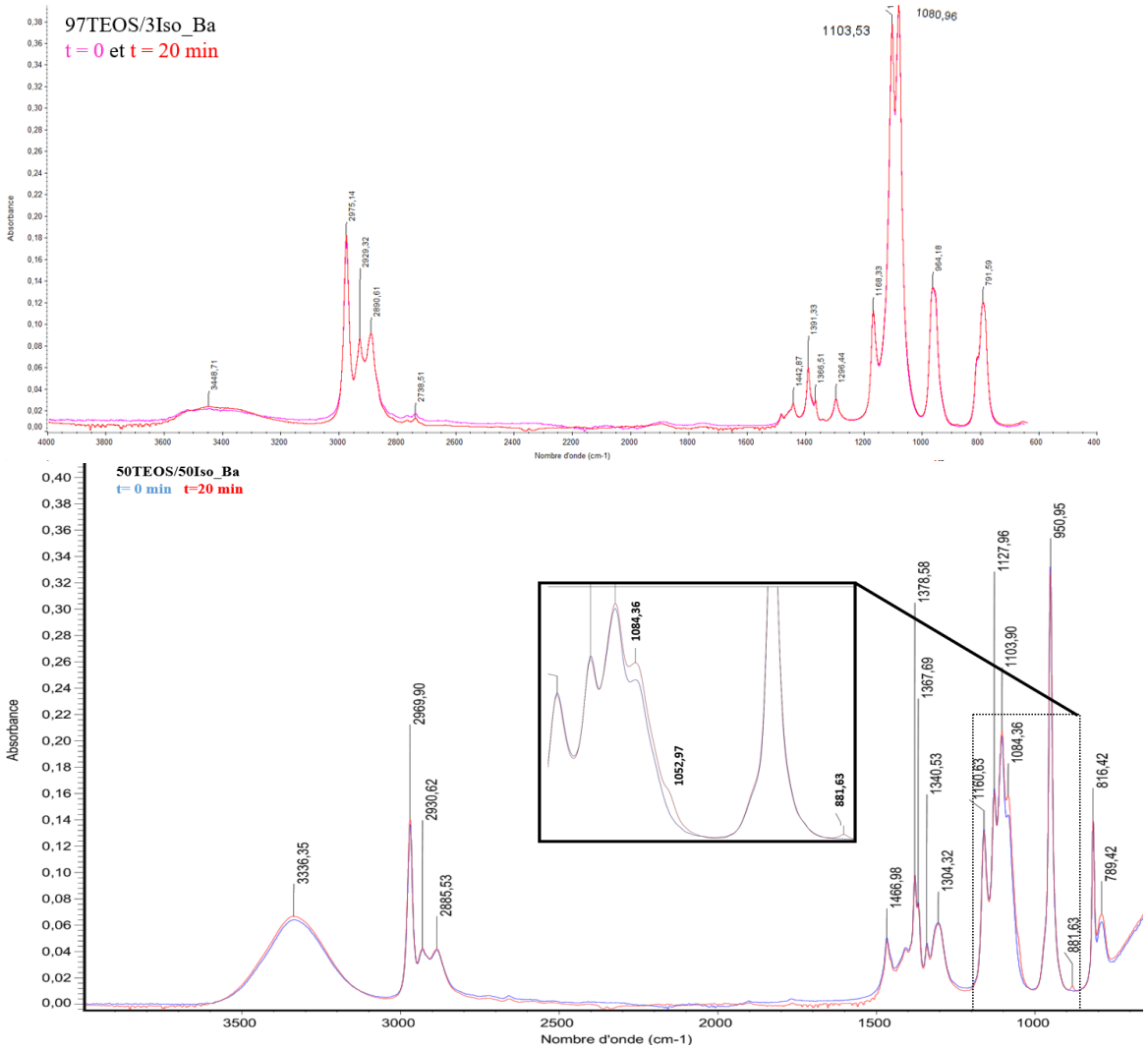
Spectres FTIR du mélange 50ATSB / 50Iso_Ba à t=0 min et t=20 min FTIR à température ambiante



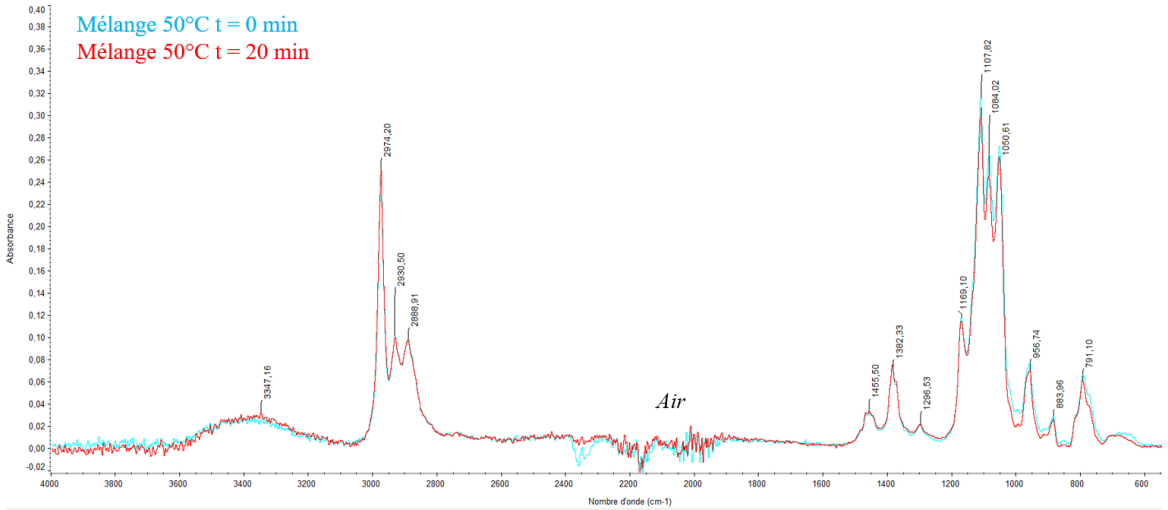
Spectres FTIR de ATSB, de l'Iso_Ba,, des mélanges 96ATSB / 4Iso_Ba et 50ATSB / 50Iso_Ba à température ambiante



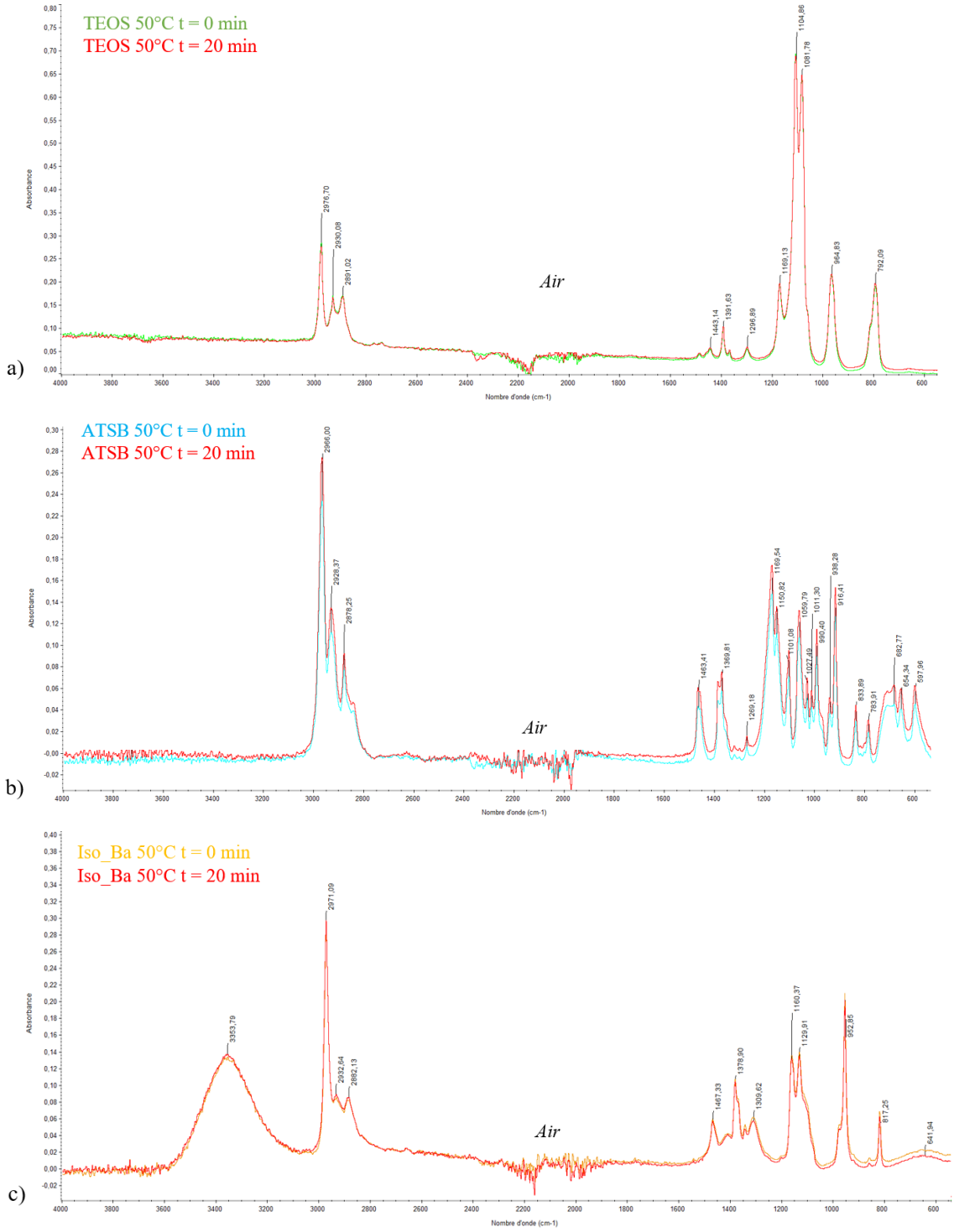
Spectres FTIR du TEOS, des mélanges 50TEOS / 50Iso_Ba et 97TEOS / 3Iso_Ba et de l'Iso_Ba à température ambiante



Spectres FTIR des mélanges 97TEOS / 3Iso_Ba et 50TEOS / 50Iso_Ba à t=0 min et t=20 min à température ambiante



Spectres FTIR du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba à t = 0 min et t = 20 min à 50°C



Spectres FTIR du a) TEOS, a) de l'ATSB et c) de l'Iso_Ba à t=0 et t=20 min à 50°C

-

Annexe 6 : Fragments classiques détectés par spectrométrie de masse

Rapports m/z associés à leur formule chimique (ion) et à la molécule apparentée

m/z	Formule chimique	Molécule apparentée
2	H_2^+	H_2
12	C^+	C
13	CH^+	CH_4
14	CH_2^+	CH_4
15	CH_3^+	CH_4
16	O^+, CH_4^+	O_2, CH_4
17	CH_5^+	CH_4
18	H_2O^+	H_2O
26	$C_2H_2^+$	C_2H_2,
28	CO^+, C_2H^+	CO, C_2H_4, C_2H_6
29	CHO^+, $C_2H_5^+$	CH_2O, C_2H_6, C_2H_4O
30	$C_2H_6^+$, CH_2O^+	CH_2O, C_2H_6
31	CH_3O^+	C_2H_5OH, CH_3OH
32	O_2^+, CH_3OH^+	O_2, CH_3OH
S42	$C_2H_2O^+$	C_2H_2O
43	$C_2H_3O^+$	C_2H_5OH, C_2H_4O
44	CO_2^+, CH_3CHO^+	CO_2, CH_3CHO
45	CO_2H^+, $C_2H_5O^+$	C_2H_5OH
46	$C_2H_6O^+$	C_2H_5OH
56	$C_4H_8^+$	C_4H_8
67	$C_5H_7^+$	C_5H_6
72	$C_4H_8O^+$	C_4H_8O
107	$SiO_2C_2H_7^+$	TEOS
119	$SiO_2C_4H_{11}^+$	TEOS
135	$SiO_3C_4H_{11}^+$	TEOS
149	$SiO_3C_5H_{13}^+$	TEOS
163	$SiO_3C_6H_{15}^+$	TEOS
179	$SiO_4C_6H_{15}^+$	TEOS
193	$SiO_4C_7H_{17}^+$	TEOS
208	$SiO_4C_8H_{20}^+$	TEOS

K. AUMAILLE, A. GRANIER, M. SCHMIDT, B. GROLLEAU, C. VALLEE, et G. TURBAN, « Study of oxygen/tetraethoxysilane plasmas in a helicon reactor using optical emission spectroscopy and mass spectrometry », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, nº 3, p. 331-339, 2000.

F. FRACASSO, R. D'AGOSTINO, et P. FAVIA, « Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Organosilicon Thin Films from Tetraethoxysilane-Oxygen Feeds », *Journal Electrochem. Soc*, vol. 139, nº 9, p. 2636-2643, 1992.

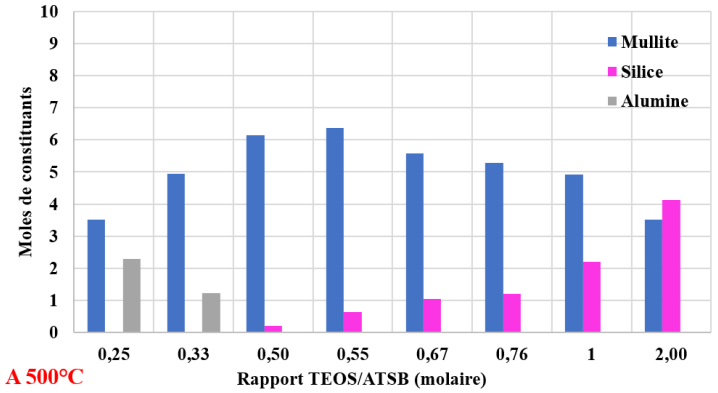
V. A. C. HAANAPPEL, H. D. VAN CORBACH, T. FRANSEN, et P. J. GELLINGS, « The pyrolytic decomposition of aluminium-tri- set-butoxide during chemical vapour deposition of thin alumina films », *Thermochimica Acta*, vol. 240, p. 67-77, 1994.

Annexe 7 : Calculs thermodynamiques complémentaires pour les mélanges binaires et les mélanges ternaires

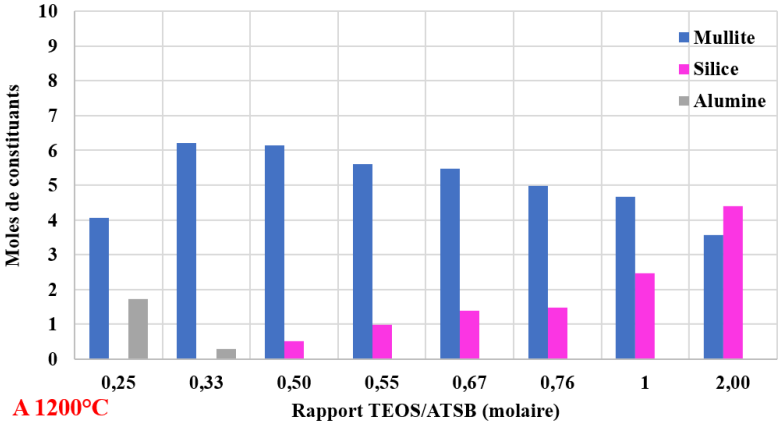
- **Mélanges binaires :**

Compléments des calculs thermodynamiques en mole de constituants (Thermo-Calc®) :

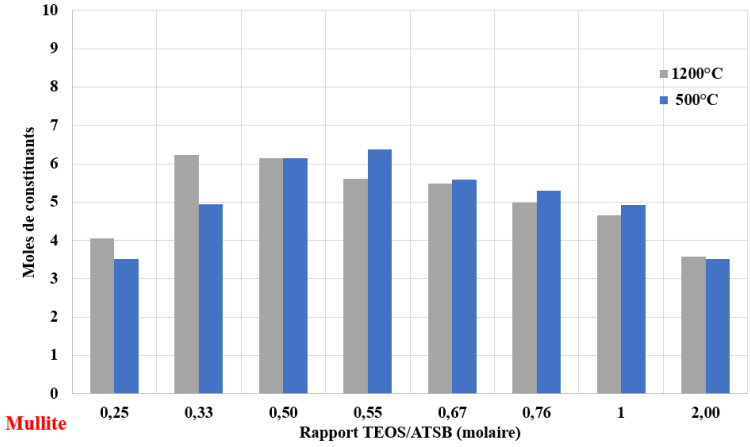
Pour 100 moles initiales



Evolution en mole des phases solides oxydes à 500°C en fonction du rapport x=TEOS/ATSB molaire



Evolution en mole des phases solides oxydes à 1200°C en fonction du rapport x=TEOS/ATSB molaire



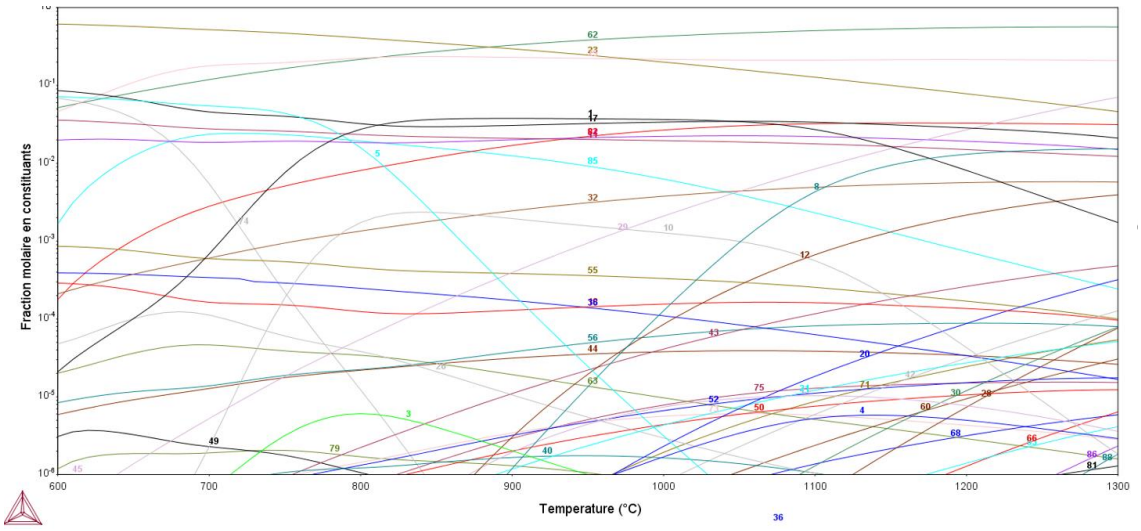
Evolution en mole de la phase mullite en fonction du rapport x=TEOS/ATSB molaire pour 500°C et 1200°C

- **Mélanges ternaires :**

<u>Composition du film de caléfaction (Thermo-Calc®) :</u>

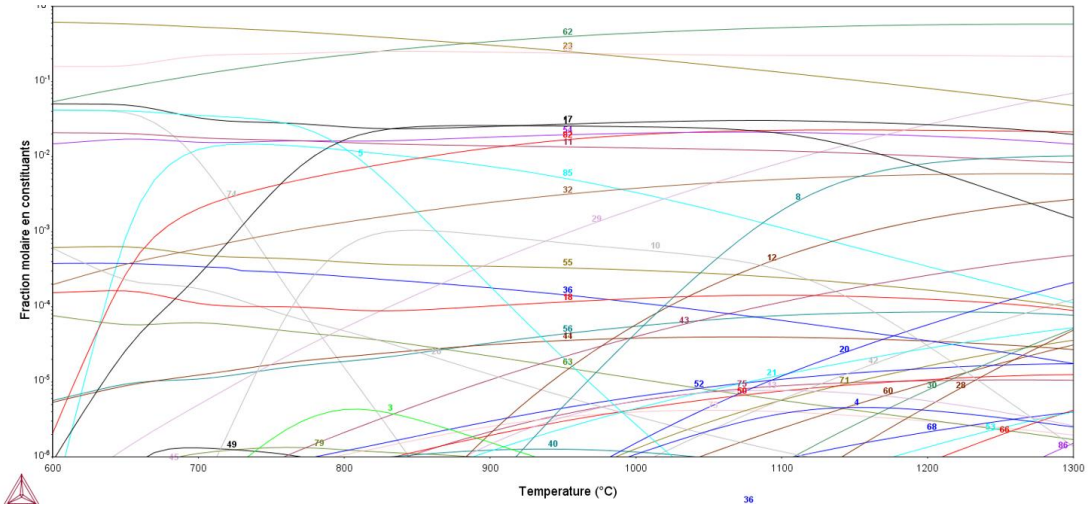
40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba :

n(Si)= 2 ; n(Al)= 2 ; n(Ba)= 1 ; n(O)= 16 ;n(C)= 46 ; n(H)= 108



40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba + isopropanol :

n(Si)= 2 ; n(Al)= 2 ; n(Ba)= 1 ; n(O)= 23 ; n(C)= 66 ; n(H)= 161

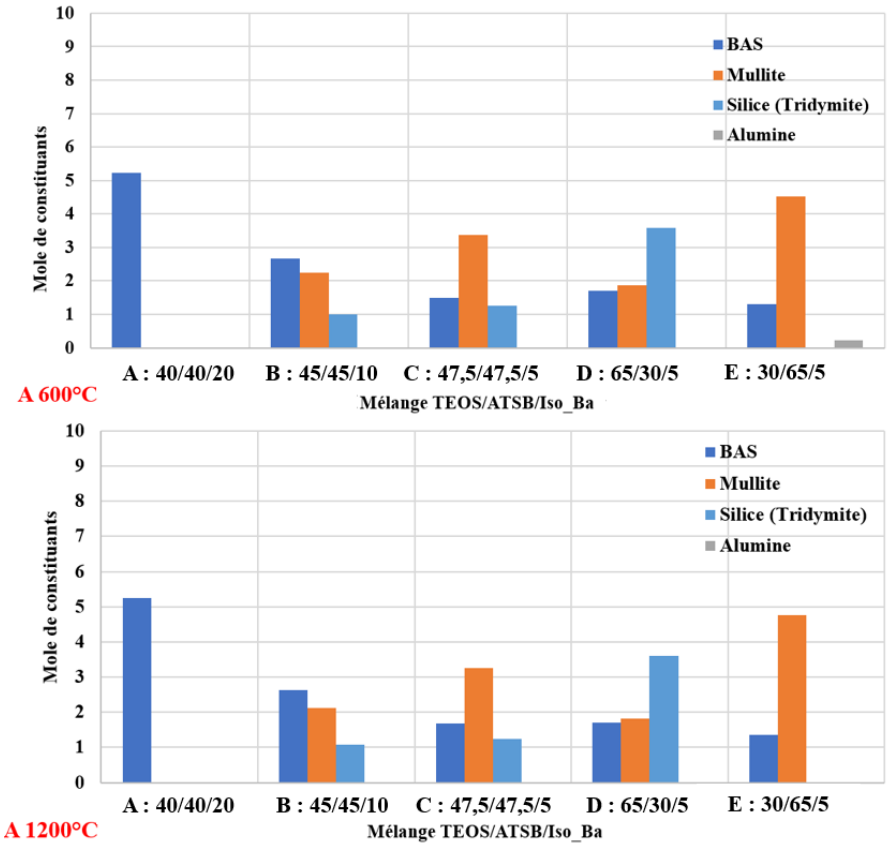


1: X=T-273.15 Y=Y(GAS,AL1H1O1)
3: X=T-273.15 Y=Y(GAS,AL1H2O2)
4: X=T-273.15 Y=Y(GAS,AL1H3)
5: X=T-273.15 Y=Y(GAS,AL1H3O3)
8: X=T-273.15 Y=Y(GAS,AL2C2)
10: X=T-273.15 Y=Y(GAS,AL2O2)
11: X=T-273.15 Y=Y(GAS,BA1O1)
12: X=T-273.15 Y=Y(GAS,BA1O1H1)
13: X=T-273.15 Y=Y(GAS,BA1O2H2)
17: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C10H8)
18: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C12H10)
20: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C1H2SI1)
21: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C1H3)
23: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C1H4)
25: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C1O1)
26: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C1O2)
28: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C2H1SI1)
29: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C2H2)
30: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C2H2SI1)
32: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C2H4)
36: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C2H6)
40: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C2H8SI1)
42: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C3H3)
43: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C3H4)
44: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C3H6)
45: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C3H8)
49: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C4H12SI1)
50: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C4H6)
52: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C5H6)
53: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C6H5)
54: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C6H6)
55: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C7H8)
56: X=T-273.15 Y=Y(GAS,C8H8)
60: X=T-273.15 Y=Y(GAS,H1)
62: X=T-273.15 Y=Y(GAS,H2)
63: X=T-273.15 Y=Y(GAS,H2O1)
66: X=T-273.15 Y=Y(GAS,H2SIC2H)
68: X=T-273.15 Y=Y(GAS,H2SICH2)
71: X=T-273.15 Y=Y(GAS,H3SIC2H)
73: X=T-273.15 Y=Y(GAS,H3SICH3)
74: X=T-273.15 Y=Y(GAS,H4O4SI1)
75: X=T-273.15 Y=Y(GAS,H4SI1)
79: X=T-273.15 Y=Y(GAS,HSIC3H9)
81: X=T-273.15 Y=Y(GAS,HSICH3)
82: X=T-273.15 Y=Y(GAS,O1SI1)
85: X=T-273.15 Y=Y(GAS,O2SI2)
86: X=T-273.15 Y=Y(GAS,SI1)
88: X=T-273.15 Y=Y(GAS,SI3)

Evolution de la fraction molaire en espèces gazeuses sans la formation de la phase solide pour un mélange donné en fonction de la température (°C) (film de caléfaction)

Compléments des calculs thermodynamiques en mole de constituants (Thermo-Calc®) :

Pour 100 moles initiales

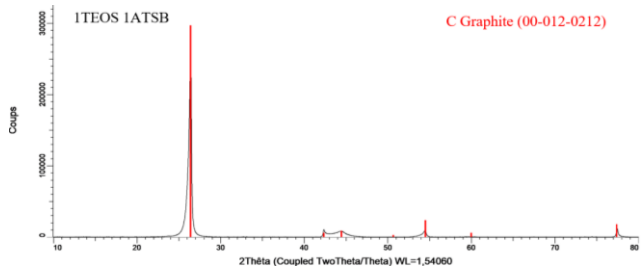


Evolution en mole des phases solides oxydes à 600°C et à 1200°C en fonction de la composition du mélange initial TEOS/ATSB/Iso_Ba

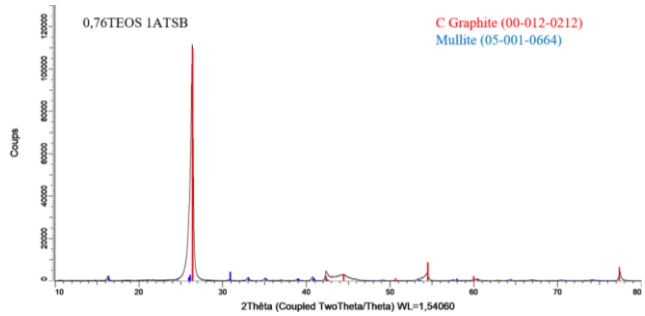
Annexe 8 : Diffractogrammes des revêtements et des matrices élaborés par caléfaction

- **Mélanges TEOS/ATSB pour l'élaboration de mullite**

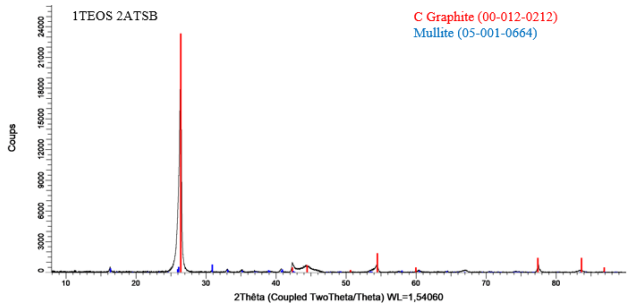
Les analyses ont été réalisées sur des coupes d'échantillon contenant le revêtement élaboré ainsi que le résistor en graphite. Les analyse sont été réalisées sur de la poudre. Les conditions sont : pas 0,01, nombre de pas 79649, temps par pas 2s, fente divergente 0,6.



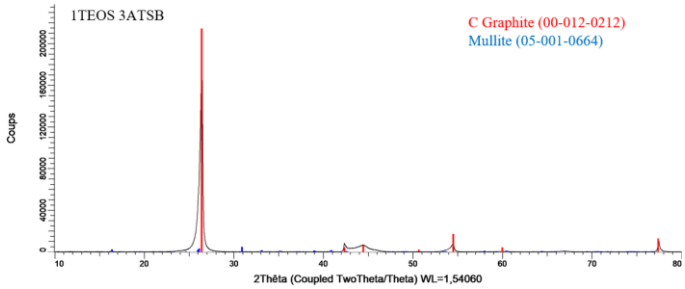
Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 1TEOS / 1ATSB



Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 0,76TEOS / 1ATSB



Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 1TEOS / 2ATSB

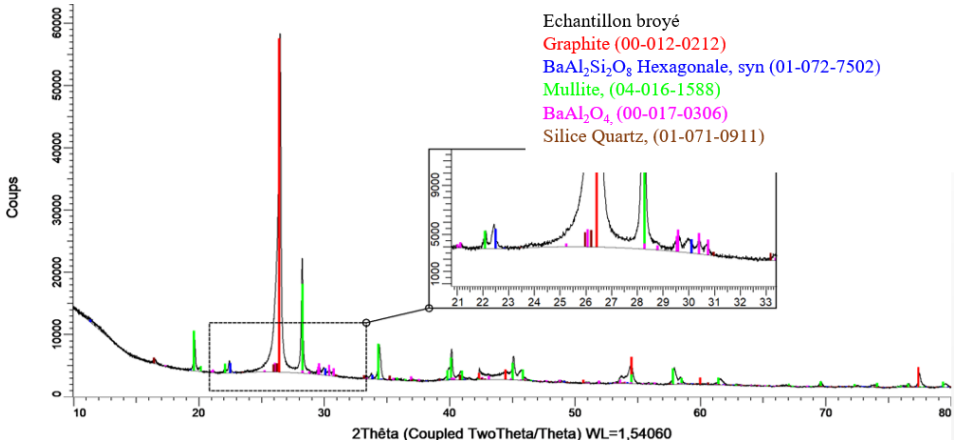


Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 1TEOS / 3ATSB

- **Mélanges TEOS/ATSB/Iso_Ba pour l'élaboration de BAS**

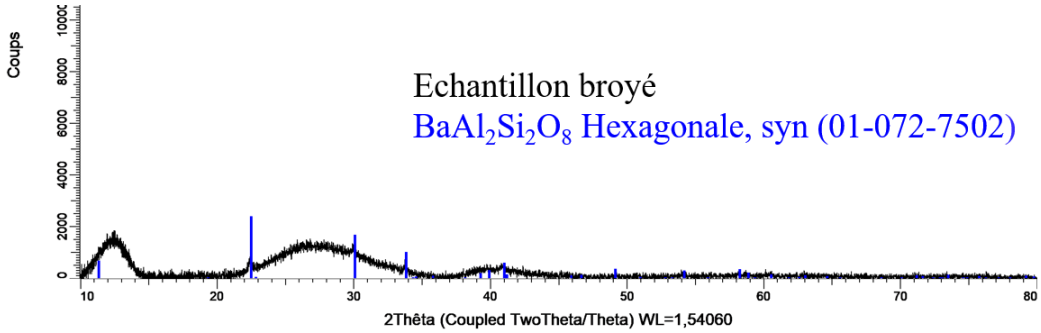
Les analyses ont été réalisées sur des coupes d'échantillon contenant la matrice élaborée, les fibres ainsi que le résistor en graphite. Les analyse sont été réalisées sur de la poudre. Les conditions sont : pas 0,01, nombre de pas 79649, temps par pas 2s, fente divergente 0,6.

- **40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba (A) :**

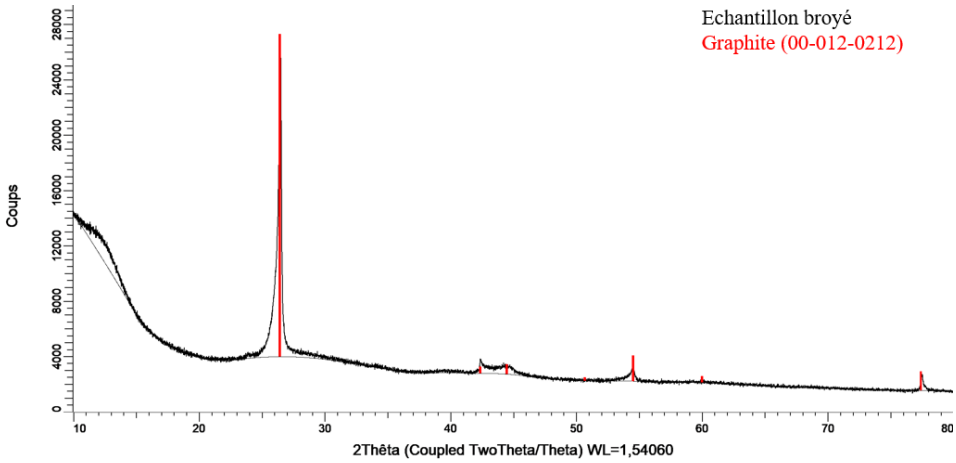


Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 40TEOS / 40ATSB / 20Iso_Ba (40 A à 58,5 A)

- **47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (C) :**

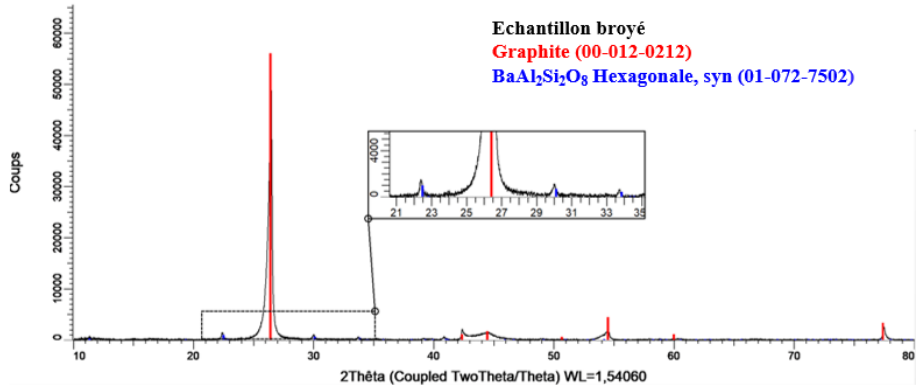


Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (40 A à 65 A) (Revêtement)

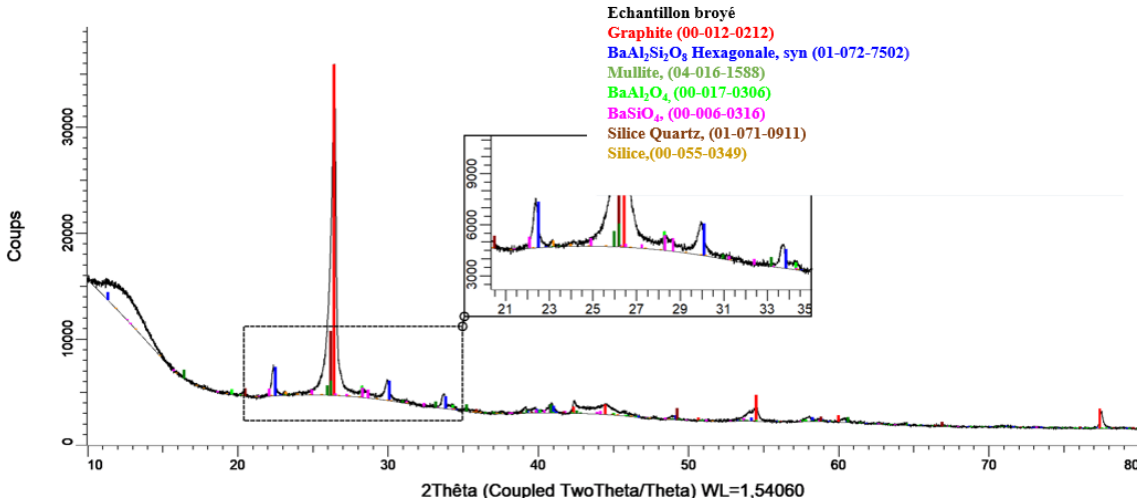


Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 47,5TEOS / 47,5ATSB / 5Iso_Ba (40 A à 58,5 A)

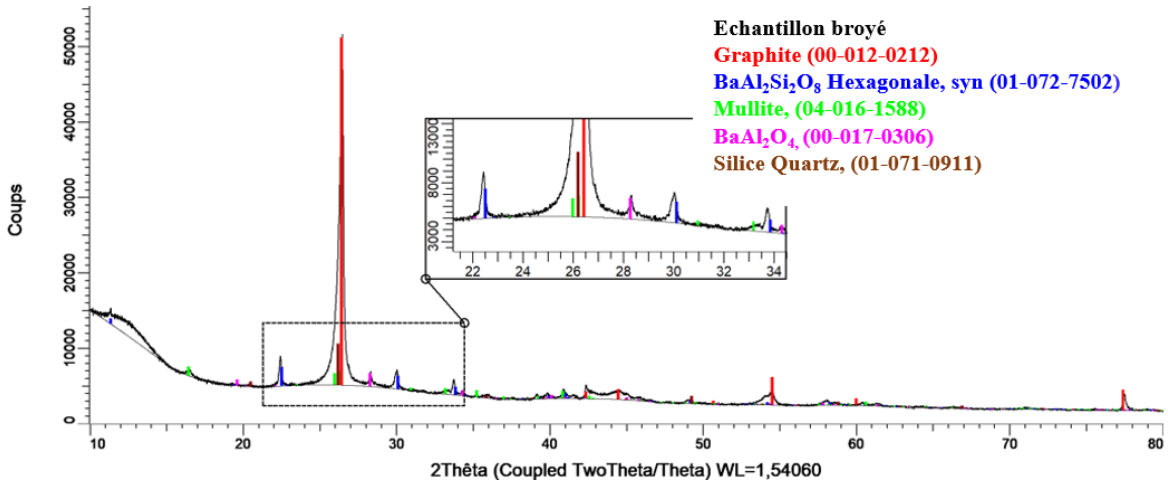
- **65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (D) :**



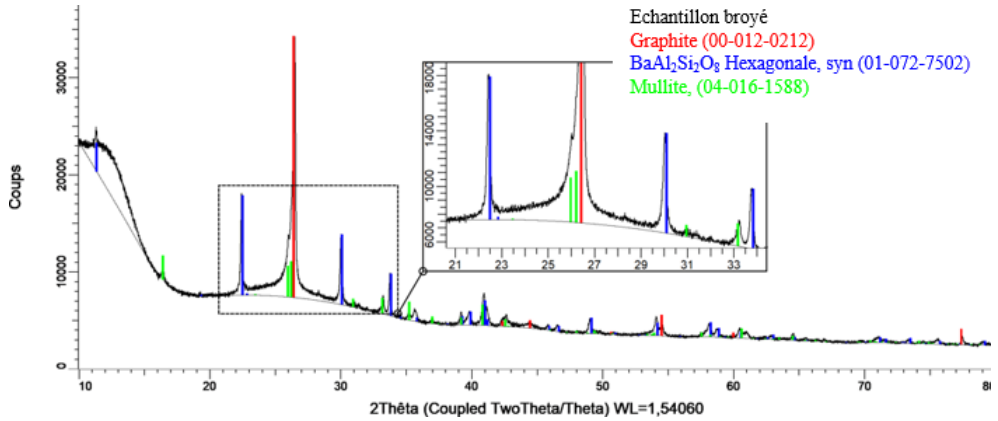
Diffractogramme de l'échantillon élaboré par caléfaction à partir du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (40 A à 65 A) (Revêtement)



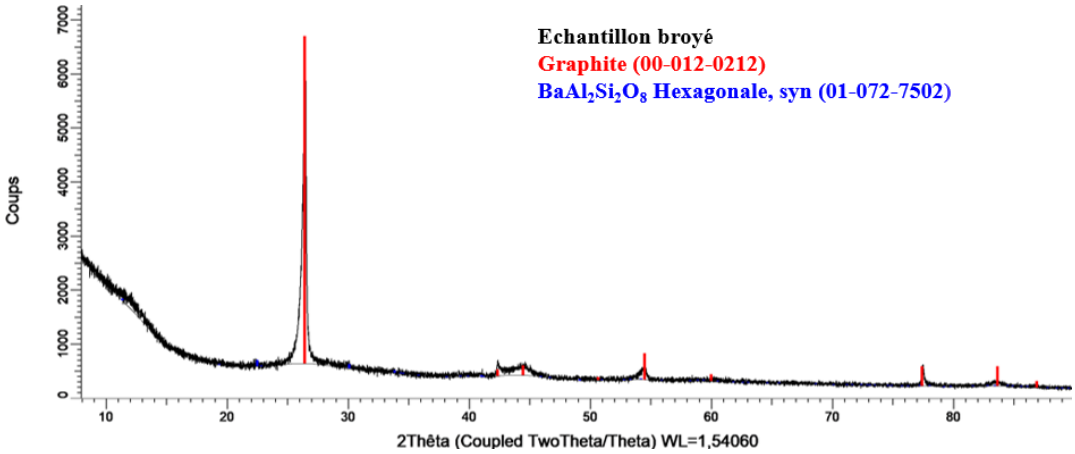
Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (40 A à 58,5 A)



Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (50 A à 65 A)

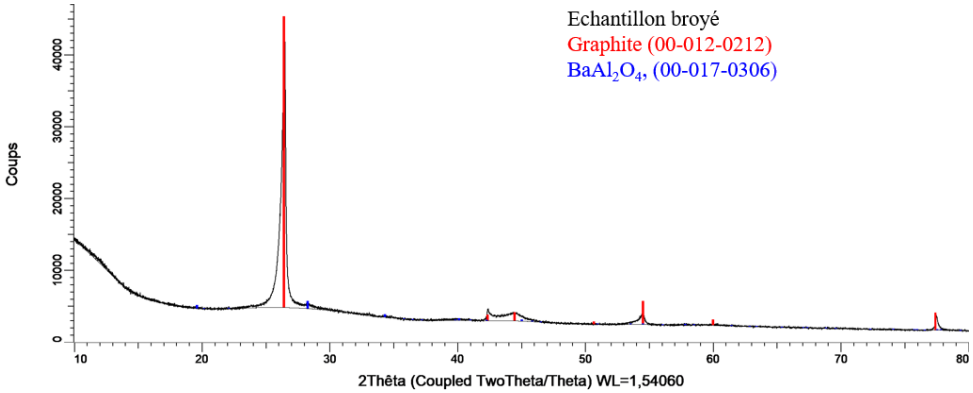


Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (50 A à 66 A)



Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 65TEOS / 30ATSB / 5Iso_Ba (70 A)

- **30TEOS / 65ATSB / 5Iso_Ba (E) :**



Diffractogramme de l'échantillon issu du mélange 30TEOS / 65ATSB / 5Iso_Ba (40 A à 58,5 A)

Annexe 9 : Caractérisations microstructurales et chimiques de l'échantillon de référence pour le BAS hexagonale

L'échantillon le plus pertinent de la thèse de Romain Billard pour la comparaison avec les échantillons élaborés par caléfaction est élaboré par voie solide et frittage SPS. Il est issu d'un mélange des poudres de $BaCO_3$, SiO_2 et $Al(OH)_3$ (proportions molaires 1 : 2 : 2) fritté par SPS. Le cycle SPS est composé de plusieurs paliers en températures : 900°C pendant 2 min, 1100°C pendant 10 min et 1400°C pendant 10 min. Plusieurs caractérisations ont été réalisées sur cet échantillon. Les conditions de caractérisation sont les mêmes que celles qui sont réalisées pour les échantillons élaborés par caléfaction.

- **DRX :** BAS broyé

80%mas BAS hexagonale, 18%mas alumine et 2%mas aluminates de baryum

- **MEB EDS :** Spot 3,5 ; diaphragme 4 ; 15 kV
  Composition chimique : 58%atO ± 1 ; 17%atAl ± 1 ; 16 %atSi ± 1 ; 9%atBa ± 1
- **Microsonde de Castaing :** 10,1 keV ; 20 nA

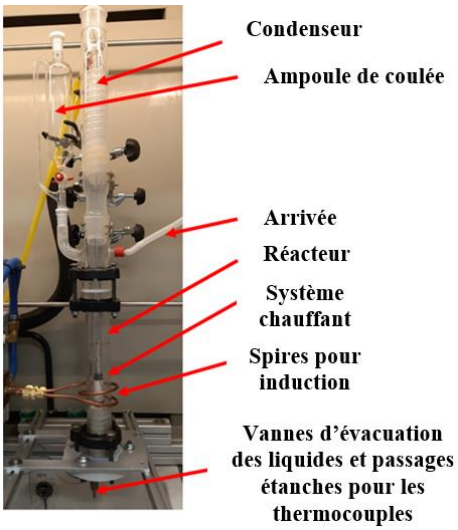
Composition chimique: 51,4%atO ± 7,2 ; 19,3%atAl ± 2 ; 19,5 %atSi ± 1,9 ; 9,8%atBa ± 3,2

R. BILLARD, « Mise au point d'un composite à fibre oxyde et matrice d'aluminosilicate de baryum modifiée », Matériaux. Thèse. Université de Bordeaux. <NNT : 2015BORD0291>. <tel-01282717>, 2015.

Annexe 10 : Chauffage par induction

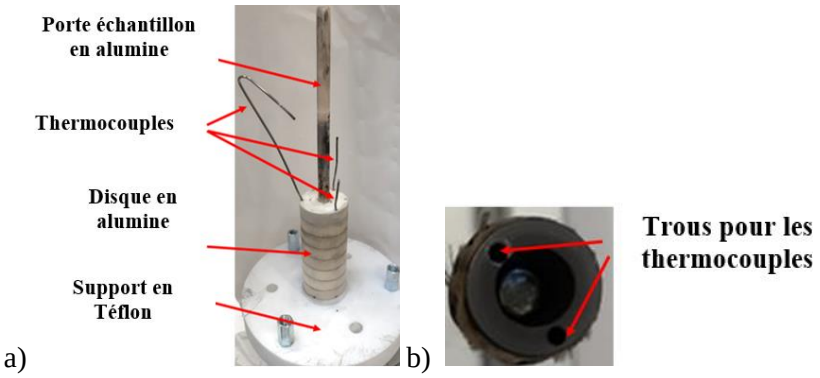
A. PEISERT, « Caléfaction Oxyde/Oxyde », Rapport de stage LCTS RR19-0017, 2019.

Le montage mis en place est présenté Figure suivante. Sa structure est similaire à celle du montage pour le chauffage résistif. Il est placé sous une sorbonne ainsi que le générateur de courant inductif. Le boîtier de contrôle est placé en dehors de la sorbonne.

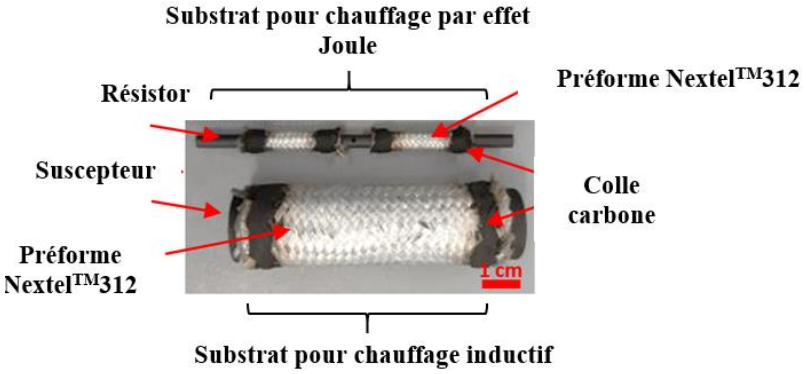


Réacteur de caléfaction du LCTS pour le chauffage par induction

Des tests préliminaires n'ont pas permis de coupler par induction directement les préformes oxydes. Comme dans le cas du chauffage résistif, un substrat de carbone est nécessaire pour la montée en température. Le suscepteur en graphite utilisé mesure 15 mm de diamètre externe, avec 8 mm de diamètre interne, sur 6 cm de longueur. Dans le réacteur de la Figure précédente, le suscepteur est fixé sur une tige d'alumine et repose sur des disques d'alumine, comme présenté sur la Figure suivante. Les suivis thermiques sont réalisés par l'intermédiaire de trois thermocouples K : un dans le précurseur liquide et deux placés verticalement à l'intérieur du suscepteur, à 1 cm et 3 cm de profondeur. Un pyromètre bichromatique permet de suivre la température à l'extrémité du suscepteur.



a) Présentation du porte-échantillon, socle en Téflon et passages pour les thermocouples et b) passages des thermocouples dans le suscepteur



Substrats utilisés pour le chauffage résistif et le chauffage inductif

Le travail s'est focalisé plus spécifiquement sur l'élaboration de composites Nextel™312/ silice à partir du TEOS par caléfaction. Plusieurs essais de densification ont été réalisés à partir des échantillons constitués d'un suscepteur en graphite et d'une préforme Nextel™312.

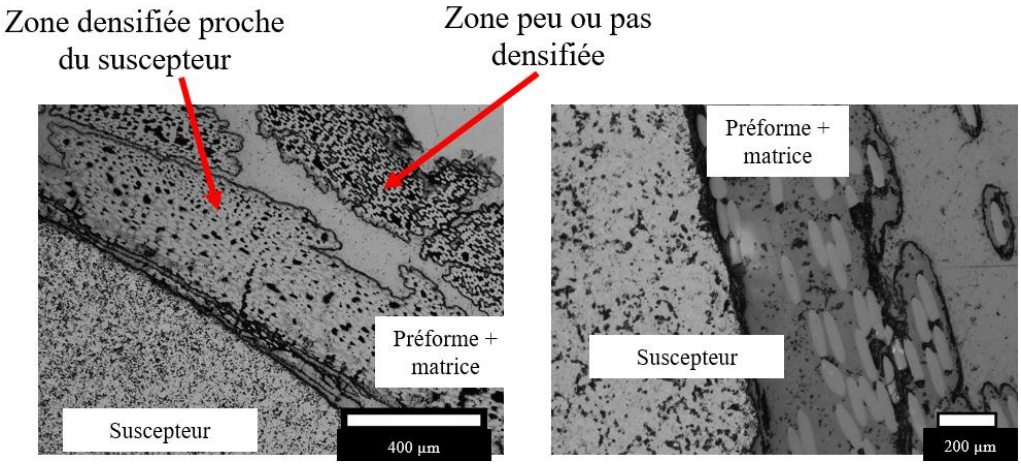
Expérimentalement, la montée en température est plus difficile dans ce système que lors de l'utilisation du chauffage résistif. Plusieurs paliers réalisés à puissance constante n'ont pas permis de densifier les préformes. Une nouvelle démarche expérimentale a été mise en place : fournir dans un premier temps suffisamment d'énergie pour amorcer la création du film de caléfaction, puis dans un second temps, réduire l'apport en énergie afin de ne pas dégrader le système et de ne pas déposer de carbone. Sur ce principe, différents essais ont été réalisés (Tableau suivant). Le pourcentage correspond à la puissance fournie par rapport à la puissance maximale du générateur : 6kW.

Numéro de l'essai	Descriptif du cycle
1	65%/4min - 58%/40min
2	65%/4min - 60%/3min – 55%/40min
3	65%/4min - 60%/3min – 58%/40min
4	70%/3min - 65%/3min – 60%/40min

L'optimisation des conditions expérimentales a permis la densification partielle de la préforme. La température de l'échantillon pendant l'essai est hétérogène et difficilement prévisible pour l'instant. Ces hétérogénéités thermiques engendrent des hétérogénéités structurales. Des zones riches en carbone peuvent être détectées dans certains échantillons. Dans certains cas, comme pour le chauffage résistif, un revêtement blanc vient recouvrir la préforme.

A partir des premiers essais réalisés, le cycle le plus adapté pour l'instant est une montée rapide en température (65% de la puissance maximale du générateur pendant 4 min, $T_{interne\ 1cm} \approx 1000°C$), puis une diminution de cette valeur et un palier à 55% pendant 40 min ($T_{interne\ 1cm} \approx 935°C$), soit l'essai n°2. Des observations au MEB et au MO témoignent d'une matrice de composition chimique : 4%atC ± 1 ; 63%atO ± 1 et 33%atSi ± 1. Cette composition est identique à celle obtenue pour les matrices élaborées à partir du TEOS dans le montage au chauffage par effet Joule. La présence de zones riches en carbone

n'est pas détectée. Aucune couche ne vient revêtir le composite dans cet essai. Néanmoins, un gradient de densification est visible : plus la zone est proche du suscepteur, mieux elle est densifiée. Ce phénomène peut certainement s'expliquer par des hétérogénéités thermiques qui sont, de plus, amplifiées par la densification de la préforme par une matrice isolante thermique.



Observations au MO d'un échantillon élaboré à partir du TEOS (65%/4min - 60%/3min – 55%/40min)

Afin d'optimiser la thermique du système des essais supplémentaires ont été réalisés : l'utilisation de PAPYEX® (papier de carbone) entre le suscepteur et la préforme et entre la préforme et le précurseur liquide. Le papier placé entre la préforme et le liquide a été percé afin de laisser passer le précurseur. L'objectif de ces essais est d'homogénéiser la température au sein de la préforme, comme lors de l'utilisation de Gore Tex®. Les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants. En effet, le papier de carbone a plutôt tendance à bloquer l'apport de matière au sein de la préforme. L'utilisation de feutre de carbone, plus poreux que le PAPYEX®, est envisagé.

Ce travail a permis de mettre en place le montage au chauffage inductif au LCTS et de commencer à optimiser les paramètres expérimentaux. Microstructuralement, les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus au moyen d'un chauffage résistif sur des échantillons de tailles inférieurs. Des liserés de carbone sont visibles dans certains cas et la matrice élaborée est de même composition que celle élaborée par chauffage résistif d'après des analyses EDS.

Elaboration de composites céramiques oxyde/oxyde par caléfaction

De manière générale, les composites oxyde/oxyde sont la plupart du temps élaborés par frittage, par voie sol-gel ou par infiltration en phase gazeuse, CVI (« Chemical Vapor Infiltration »). Ces techniques d'élaboration comportent de nombreuses étapes engendrant un temps long d'élaboration ce qui peut entraîner une détérioration des propriétés du composite. Cette thèse s'intéresse à un procédé original et rapide de densification de préformes fibreuses développé par le Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) : la caléfaction. Ce procédé est connu pour élaborer des composites C/C ou C/SiC à partir d'un précurseur liquide. Or, la possibilité d'élaborer des composites oxyde/oxyde n'a jamais été testée. L'objectif de ce travail est d'étudier la réalisation de composites oxyde/oxyde par ce procédé. Plusieurs matrices ont été réalisées telles que la silice, l'alumine et le système ternaire aluminosilicate de baryum, $BaSi_2Al_2O_8$. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés tels que la température d'élaboration, le temps de manipulation et la composition du précurseur. Des caractérisations microstructurales et physico-chimiques ont permis de caractériser les matériaux élaborés. Plusieurs modifications ont été apportées au montage expérimental afin de permettre une meilleure reproductibilité des essais et un meilleur suivi thermique lors de l'élaboration de matrice oxyde.

Mots Clés : caléfaction ; composite oxyde/oxyde ; silice ; aluminosilicate de baryum

Synthesis of oxide/oxide ceramic composites by film boiling chemical vapor infiltration

Nowadays, oxide/oxide composites are most of the time developed by sintering, sol-gel process or CVI (Chemical Vapor Infiltration). These techniques include many steps of synthesis leading to a long time of synthesis and possible deteriorations of the properties of the composite. This thesis focuses on an original and rapid process developed by French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (CEA): the film boiling chemical vapor infiltration. This technique is already used to synthesize C/C and C/SiC composites but works have never focused on oxide/oxide composites. The main goal of this thesis is to synthesize oxide/oxide composites by film boiling chemical vapor infiltration. Works were focused on alumina, silica and barium aluminosilicate matrices. Several experimental parameters were studied: temperature, time and liquid precursor. Microstructural and physicochemical characterizations were done on composites. Several modifications of the experimental setup have been made in order to allow a better reproducibility of the tests and a better thermal monitoring.

Keywords: Film boiling; composite; coating; oxide/oxide; silica; barium aluminosilicate