



Étude et développement d'un procédé propre et innovant de traitement de la surface de fibres céramiques en conditions hydrothermales

Lucile Henry

► To cite this version:

Lucile Henry. Étude et développement d'un procédé propre et innovant de traitement de la surface de fibres céramiques en conditions hydrothermales. Matériaux. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0328 . tel-03510249

HAL Id: tel-03510249

<https://theses.hal.science/tel-03510249>

Submitted on 4 Jan 2022

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

SCIENCES CHIMIQUES
PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Lucile HENRY

**ETUDE ET DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE PROPRE ET
INNOVANT DE TRAITEMENT DE LA SURFACE DE FIBRES
CERAMIQUES EN CONDITIONS HYDROTHERMALES**

Sous la direction de : Cyril AYMONIER

Soutenue le 29 Novembre 2016

Membres du jury :

M. AYMONIER, Cyril	Directeur de recherche CNRS, ICMCB	Examinateur
Mme BABONNEAU, Florence	Directrice de recherche CNRS, LCMCP	Rapporteur
Mme BERGER, Marie-Hélène	Directrice de recherche, Mines ParisTech	Rapporteur
Mme LOISON, Sylvie	Ingénieur, Safran Ceramics	Examinateur
M. MAGLIONE, Mario	Directeur de recherche CNRS, ICMCB	Président
M. MORTAIGNE, Bruno	Responsable scientifique, DGA/MRIS	Examinateur

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB et en collaboration avec Safran Ceramics. Par ailleurs, elle a été financée par le conseil régional d'Aquitaine et la Direction Générale de l'Armement (DGA). Aussi, je remercie la Région Aquitaine et le ministère de la Défense de s'être investi dans ce projet et d'avoir participé à son essor. En particulier, je remercie mon encadrant DGA, Bruno Mortaigne, expert scientifique du domaine Chimie, Environnement et Matériaux, d'avoir été présent tout au long de ma thèse.

Je tiens à remercier tout spécialement Mario Maglione, le directeur de l'ICMCB, Cyril Aymonier, mon directeur de thèse et responsable du groupe Fluides Supercritiques, Sylvie Loison, experte fibre chez Safran Ceramics, et Chrystel Huguet, technicienne chez Safran Ceramics, de m'avoir fait confiance sur ce projet et de m'avoir permis de réaliser ma thèse dans les meilleures conditions. Je remercie mes deux encadrants qui ont toujours su m'accorder du temps et me donner de précieux conseils. J'ai eu la chance d'avoir pu apprendre à leur côté, tant sur un plan scientifique que humain.

Je suis très reconnaissante à mon jury de thèse présidé par Mario Maglione, composé de mes rapporteurs Florence Babonneau, directrice de recherche au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris LCMCP et Marie-Hélène Berger, directrice de recherche au Centre des matériaux MINES ParisTech et de mes examinateurs, Cyril Aymonier, Sylvie Loison et Bruno Mortaigne de m'avoir attribué le titre de Docteur après examen de mon travail.

Je remercie tous mes collaborateurs pour leur volonté à faciliter les interactions. Ceci a été bénéfique à l'avancée du projet. Quant à son bon déroulement, il résulte de l'aide et l'entraide qui existent au sein de l'équipe Fluides Supercritiques.

C'est ainsi que je remercie le personnel permanent : Guillaume Aubert, Arnaud Erriguible, Yves Garrabos, Carole Lecoutre, Samuel Marre, Fabien Palencia, Gilles Philéppot et Stéphane Toulín qui ont su, par leurs conseils avisés, me débloquer de situations complexes.

En second, je dirais tout simplement que sans les collègues étudiants, doctorants ou post-doctorants je n'aurai pas eu le soutien nécessaire pour démarrer, continuer et terminer ce long projet parsemé d'obstacles. Je pense à Cédric, Oana, Baptiste, Cyril, Thomas, Tony, Angela, Céline, Samantha, Romain, Aymeri, Marie, Prasaanth, Maria et Fan.

Je me remémore régulièrement les fous rires du bureau qui ont démarré en français, en anglais, ou encore en italien et qui m'ont fait apprendre à connaître mes nouveaux amis.

Mon travail n'aurait pas été complet sans le support des plateformes d'analyses telles que PLACAMAT, le CESAMO et le LCMCP.

A PLACAMAT, je remercie Sonia Buffière, Laetitia Etienne et Philippe Dagault, pour leur accompagnement dans l'exploitation des résultats des analyses. En particulier, Christine Labrugère et Michel Lahaye, qui m'ont consacré de leur temps pour me former sur les appareils du pôle surface et qui m'ont accordé une extrême confiance. L'investissement de Christine et Michel m'a été essentiel lors de la prise en main de mon sujet.

De plus, ils ont participé à la maturation et au développement de ma démarche scientifique du début jusqu'à la fin de mon doctorat. Ils ont réussi à me transmettre la passion de leur métier.

Finalement, je remercie Christelle Absalon du CESAMO et François Ribot du LCMCP de m'avoir aidé dans la compréhension des analyses effectuées sur mon système et Jérôme Roger du Laboratoire des Composites Thermostructuraux pour son implication dans la réalisation de l'étude thermodynamique.

Je remercie sincèrement tous les membres de l'institut, les permanents et non-permanents, le service collectif, l'administration, l'atelier, l'infrastructure et l'informatique d'avoir contribué à la réalisation de ce travail.

Au soutien inaltérable de tous les membres de ma famille, belle-famille et amis.

Mention très spéciale à mon « homme », toujours à mes côtés et dans mes pensées, dans le calme ou la tempête, ici ou ailleurs, maintenant et à jamais.

« Si on veut obtenir quelque chose que l'on a jamais eu, il faut tenter quelque chose que l'on a jamais fait ». Périclès

Sommaire

Introduction Générale	3
-----------------------	---

Chapitre I : Etat-de-l'art	7
----------------------------	---

Chapitre II : Matériels et Méthodes	51
-------------------------------------	----

Chapitre III : Influence des paramètres opératoires sur les propriétés de surface des fibres	71
--	----

Chapitre IV : Etudes mécanistique, thermodynamique et cinétique de la formation de la couche de carbone	131
---	-----

Chapitre V : Influence de la couche de carbone sur les propriétés mécaniques du composites à matrice céramique	175
--	-----

Conclusion Générale	201
---------------------	-----

Références Bibliographiques	207
-----------------------------	-----

Annexes	225
---------	-----

Introduction Générale

Le trafic aérien mondial est soumis à une forte croissance puisque le nombre de voyageurs a évolué de quelques millions en 1950 à 3,5 milliards en 2015 [IATA, 2016]. Cette évolution impose, d'une part, que les infrastructures s'adaptent et que, d'autre part, le trafic se soumette à une réglementation concernant la pollution sonore et les émissions des avions.

Dans ce contexte, le conseil européen pour la recherche et l'innovation dans l'aviation (ACARE) a été créé pour maintenir un plan stratégique de recherche (SRA). Au niveau national, le Conseil pour la Recherche Aéronautique Civile (CORAC) a été créé en 2008 suite aux requêtes mises en place lors du Grenelle de l'environnement de 2007. Ces deux institutions prennent part au programme de recherche sur le transport aérien et aéronautique engagé dans la lutte contre le réchauffement climatique. L'objectif est de réduire de 50% les émissions de CO₂, de 80% les émissions de NO_x et de 50% les émissions sonores par rapport à l'année 2000. De plus, la consommation énergétique par vol devra diminuer de 10% d'ici 2020. Les demandes pour 2050 sont encore plus contraignantes, avec une réduction de 75% des émissions de CO₂, de 90% des émissions de NO_x et de 65% des émissions sonores par rapport à l'année 2000.

Un des leviers pour atteindre ces objectifs est de diminuer la masse totale des avions et celle des appareils de propulsion. Un second consiste en l'amélioration des performances du moteur, notamment pour diminuer sa consommation énergétique et ainsi la masse de combustibles.

L'utilisation de nouveaux matériaux en remplacement de matériaux métalliques doit donc contribuer à la réduction de la masse des avions, lanceurs, navettes et satellites spatiaux. Ces nouveaux matériaux appartiennent à la catégorie des composites à matrice céramique (CMCs) et démontrent des propriétés mécaniques équivalentes pour une masse deux fois plus légère. Grâce à leurs renforts fibreux, les CMCs démontrent une bonne résistance à la fatigue pendant des temps longs et à haute température. Ils possèdent également une conduction thermique faible et une résistance chimique et aux chocs thermiques élevées.



Figure I.1.1 : Photographies des possibles applications des CMCs dans l'aéronautique chez Safran.

En conclusion, les CMCs ont pour vocation de remplacer les pièces métalliques du fait de leur très bonne tenue mécanique sous conditions extrêmes (haute température, atmosphères oxydantes, réductrices et/ou corrosives) (voir Figure I.1.1).

Pour des applications de hautes-technologies, le carbure de silicium (SiC) est très largement utilisé, et, d'autant plus, depuis la découverte d'un procédé permettant sa mise en oeuvre sous forme de fibres [Yajima, 1975], [Yajima, 1981]. En effet, les fibres SiC continues contribuent au renforcement mécanique des matériaux à base de matrice SiC (tels que les CMCs). Elles sont polycristallines, possèdent un faible diamètre (14 μm) et démontrent un haut module (200 GPa) et une contrainte élevée à la rupture (3 GPa). Un deuxième aspect à prendre en compte est l'architecture de ces fibres. En effet, le tissage multidirectionnel (tissus 2,5 ou 3 ou 4 D) est une solution pour augmenter la résistance à l'impact et limiter les phénomènes de délamination lors de l'endommagement du matériau. Finalement, des matrices carbures possédant des propriétés auto-cicatrisantes permettent d'optimiser la protection de la fibre et éviter la propagation des fissures à travers la matrice.

Lors de l'élaboration des CMCs, une problématique caractéristique du matériau apparaît : les phénomènes physico-chimiques intervenant à l'interface fibre/matrice. Tout d'abord, des réactions chimiques, tribologiques ou tribo-chimiques apparaissent à hautes températures lorsque le matériau est utilisé sous une atmosphère oxydante, réductrice ou corrosive. Cela a pour conséquence de modifier sa tenue mécanique. Deuxièmement, des phénomènes d'adhésion apparaissent à l'interface fibre/matrice. Elles sont à l'origine de l'efficacité du transfert des contraintes de la matrice vers la fibre et ont des conséquences sur le déchaussement de la fibre. Le matériau développe alors un comportement fragile endommageable ou pseudo-ductile sous contrainte mécanique. Ainsi, les traitements de surface appliqués sur les fibres lors de la fabrication des CMCs doivent être parfaitement contrôlés pour optimiser les propriétés physico-chimiques de l'interface et *in fine* les propriétés mécaniques du composite.

Dans ce contexte, ce projet de thèse a pour objet principal de développer et valider une nouvelle technologie propre permettant d'obtenir des revêtements carbonés sur des fibres SiC avec des caractéristiques similaires aux revêtements obtenus à ce jour à partir du procédé Safran Ceramics.

Les fibres étudiées sont dites de première génération, il s'agit des fibres Nicalon NL 200. Elles sont constituées d'une phase amorphe et d'une phase cristalline (B-SiC) et leur surface s'enrichit en oxygène une fois en contact avec l'air. La présence de cette couche d'oxyde induit un comportement fragile et des contraintes résiduelles à l'interface fibre/matrice des CMCs. Elle est donc faiblement compatible avec la fibre et la matrice. C'est pourquoi le traitement appliqué par Safran Ceramics permet l'élimination de celle-ci et la création d'une interface riche en carbone (C) à leur surface. Par conséquent, la compatibilité de la fibre avec l'interphase de pyrocarbone, qui constitue la 3^{ème} phase du composite, est améliorée.

Le procédé Safran Ceramics s'effectue selon trois étapes :

- i. Une première étape dite de **prétraitement** nécessaire au désensimage de la fibre,
- ii. Une seconde étape qui constitue le **traitement** à base d'acides forts pour dissoudre la couche riche en oxygène et recouvrir la fibre d'un film de C microporeux désorganisé. Il existe trois différentes voies :
 - (1) Acide fluorhydrique dans une solution aqueuse,
 - (2) Acide nitrique dans l'eau chaude,
 - (3) Mélange d'acides fluorhydrique, nitrique et acétique (Brevet : WO 2013-153336 A1).
- iii. Une dernière étape dite d'**après-traitement** qui comprend le rinçage de la fibre et permet d'éliminer les acides résiduels.

Ce traitement est efficace puisque l'épaisseur de la couche d'oxyde est réduite à 5 nm mais nécessite l'utilisation de grandes quantités d'acide et se réalise en trois étapes. Le procédé proposé permettra de réduire les problèmes environnementaux et de sécurité liés à l'utilisation de ce traitement 'Acide Fort'. Par ailleurs, une étude conjointe entre Safran Ceramics et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) menée dans le groupe Fluides Supercritiques a permis de proposer une nouvelle approche pour solubiliser de façon sélective et contrôlée le silicium de la surface des fibres SiC (brevet : WO 2014-114874) afin d'y générer une couche de C. Cette étude est à l'origine du projet de thèse dont la problématique est de **développer et d'étudier un procédé innovant et propre du traitement de surface des fibres céramiques dans des conditions hydrothermales**.

Pour y répondre, la thèse s'est articulée autour de trois objectifs :

- 1- le premier concernant un aspect *Chimie*, avec la compréhension du mécanisme et des lois cinétiques mis en jeu lors de la modification de la surface des fibres,
- 2- le second concernant un aspect *Procédé*, avec l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés chimiques des fibres à faible (traitement sur mèches) et à moyenne échelle (traitement sur tissus),
- 3- et le troisième, concernant un aspect *Matériaux*, avec l'étude de l'influence des propriétés de surfaces des fibres sur les propriétés mécaniques des matériaux CMCs.

Ainsi, le manuscrit est organisé en 5 chapitres brièvement résumés ci-après. La synthèse bibliographique concernant le sujet de thèse est détaillée dans le chapitre I. Puis, les techniques de caractérisation des fibres et du milieu de réaction seront présentées dans le chapitre II. Ensuite, une étude paramétrique et une analyse approfondie de la structure et de la morphologie du C de la couche créée seront discutées dans le chapitre III. Egalement, les études mécanistique, thermodynamique et cinétique du procédé seront développées dans le chapitre IV. Finalement, le développement du procédé pour le traitement d'un tissu de fibres (2,5D) pour l'élaboration et la caractérisation mécanique du matériau CMC sera exposé dans le chapitre V. Ce dernier chapitre nous permettra de qualifier notre procédé hydrothermal.

Chapitre I

Etat de l'art

Sommaire

1. Introduction	9
2. Les fibres SiC	11
2.1. Procédés d'élaboration du SiC	11
2.2. Elaboration de fibres SiC à partir de précurseurs organiques	12
2.2.1. Synthèse des précurseurs polymériques	12
2.2.2. Transformation du polymère organosilicié en céramique	13
2.3. Caractéristiques des fibres ex-polycarbosilanes	15
2.3.1. Différentes phases de la fibre	15
2.3.2. Microstructure de la fibre	17
2.3.3. Propriétés physico-chimiques et mécaniques	18
2.4. Limites d'utilisation	19
2.5. Conclusion	21
3. Fondamentaux sur l'oxydation du SiC	22
3.1. Régimes passif et actif	22
3.2. Croissance de la couche d'oxyde	22
3.3. Modèle cinétique	23
3.4. Paramètres influant la cinétique d'oxydation	25
3.5. Effet particulier de l'eau sur la cinétique d'oxydation	27
3.5.1. Compétition de deux régimes d'oxydation	27
3.5.2. Paramètres influant la cinétique d'oxydation en voie humide	28
3.6. Conclusion	30
4. Réactivité du SiC en milieu aqueux	31
4.1. Introduction aux propriétés du milieu hydrothermal	31
4.2. Positionnement des études de la littérature dans un diagramme P, T	32
4.3. Modèle de Yoshimura ($500 < T(^{\circ}\text{C}) < 800$ et $10 < P(\text{MPa}) < 100$)	34
4.4. Modèle de Hirayama ($T = 290^{\circ}\text{C}$ dans une autoclave)	35
4.5. Conclusion	38
5. Applications à la formation de couches de carbone	39
5.1. Fonctionnalisation de surface du SiC avec une couche de C	39
5.2. Influence des paramètres sur la formation de la couche de C	40
5.3. Mécanisme du traitement hydrothermal	42
5.4. Conclusion	44
6. Conclusion	46

1. Introduction

Les céramiques naturelles sont les plus anciens matériaux de construction qui ont été utilisés durablement. Elles sont constituées de roches et de minéraux qui renferment différents éléments tels que l'alumine, la silice et le calcaire. Une autre catégorie de céramiques, dites techniques, trouvent des applications dans le nucléaire, l'électronique et l'optique avec des propriétés qui varient en fonction de la présence d'oxygène (ou d'oxydes) dans le matériau.

Dans cette dernière catégorie, on distingue deux types de céramiques : les céramiques oxydes qui sont chimiquement stables à haute température et réfractaires mais qui possèdent une faible résistance aux chocs thermiques (excepté la silice). Et, en second, les céramiques non-oxydes qui démontrent une haute conductivité thermique et une excellente résistance aux chocs thermiques. Cette dernière catégorie comprend essentiellement des matériaux tels que les borures, nitrures, siliciures et carbures parmi lesquels, le carbure de silicium (SiC) est le plus largement utilisé à ce jour. Il a été découvert par Acheson en 1891 [Acheson, 1892] sous le nom de 'carborundum' et appartient à la catégorie des matériaux durs non-métalliques, selon Kieffer [Kieffer, 1963]. Le SiC démontre d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques. De plus, son réseau constitué de liaisons covalentes fortes lui assure une dureté et une résistance chimique et à l'oxydation élevées. De ce fait, le SiC est utilisé dans la fabrication de certaines pièces automobile et aérospatiale grâce à sa légèreté (densité de 3,2 g/cm³).

Son utilisation a été favorisée par le procédé développé par Yajima et al. qui permet de fabriquer des fibres SiC à partir de la pyrolyse d'un précurseur organique à base de silicium [Yajima, 1975]. Des fibres de faibles diamètres et continues peuvent être obtenues avec une bonne flexibilité ce qui rend possible leur tissage et leur utilisation comme renforts mécaniques dans des matériaux composites. Ces derniers font donc partie de la catégorie des composites thermostrostructuraux destinés aux applications de haute-performance [Roewer, 2002].

Cependant sous atmosphères oxydantes, les matériaux de type SiC subissent une oxydation active ou passive en fonction des conditions de température et pression qui conduit à sa dégradation. En effet, l'oxydation passive est responsable de la formation d'une couche de silice protectrice possédant une interface forte avec le matériau SiC alors que des espèces volatiles sont créées lors de l'oxydation active. Au fur et à mesure de cette oxydation, les atomes de Si et C du matériau sont consommés. Sous contrainte, il en résulte un affaiblissement des propriétés mécaniques du matériau jusqu'à sa rupture. Dans les secteurs aéronautique et aérospatial, en plus du temps et de la température d'utilisation des pièces, il est nécessaire de prendre en compte la nature de l'atmosphère. En effet, de l'eau et des gaz corrosifs peuvent être dégagés par le système de propulsion. Dans ces conditions, la durée de vie du matériau ainsi que le maintien de ses propriétés mécaniques au niveau d'exigence minimal sont compromis. Pour de tels enjeux, il est nécessaire de développer une bonne compréhension du processus d'oxydation du SiC et, ce, en fonction de plusieurs paramètres tels que la pression, la température et la présence de molécules d'eau.

Plusieurs questions se posent. Quel est le comportement adopté par le matériau lors d'une oxydation sèche ? Quels sont les paramètres influençant la cinétique d'oxydation ? Quelle est l'influence de la présence d'eau et d'une atmosphère pressurisée ? Enfin, comment un milieu hydrothermal peut-il modifier la physico-chimie de la surface du SiC ?

Tout d'abord, dans la première partie de ce chapitre, nous définirons les matériaux SiC, et plus précisément, le procédé de fabrication des fibres à partir de précurseurs organosiliciés. Puis, nous détaillerons leur microstructure et leur composition chimique. Enfin, nous terminerons par leurs propriétés mécaniques et les limites associées.

Dans la deuxième partie, nous verrons comment le modèle de Deal et Grove nous permet d'expliquer les phénomènes d'oxydation des matériaux contenant des atomes de Si sous des atmosphères sèche et humide, puis nous synthétiserons les résultats majeurs issus des études cinétiques de la littérature. Enfin, nous tenterons d'expliquer le rôle de l'eau lors de l'oxydation du SiC.

Dans la troisième partie, nous présenterons tout d'abord les propriétés physico-chimiques des milieux aqueux. Puis, nous étudierons trois modèles expliquant la réactivité des matériaux SiC en conditions hydrothermales; avec, en premier, le modèle de Yoshimura qui s'applique dans des conditions de température et de pression élevées et, en second, le modèle de Hirayama qui a été développé dans des conditions plus modérées à 290°C et qui s'accorde avec le modèle de Allongue issu de l'observation *in situ* de l'attaque d'un cristal de Si dans des conditions à l'ambiante.

Enfin, dans la dernière partie, nous nous focaliserons sur le traitement de surface du SiC dans des milieux hydrothermaux. En premier, les conditions de formation d'une couche de C à la surface du SiC seront détaillées. Ensuite, nous discuterons des différentes réactions en compétition lors de ce traitement, pour finir par l'étude du mécanisme.

Ce chapitre relate les données de la littérature de manière chronologique concernant la problématique générale de la réactivité du SiC dans différentes conditions. Le but de ces études étant la compréhension de tous ces phénomènes, et plus particulièrement, du rôle de l'eau dans la dégradation rapide du matériau.

2. Les fibres SiC

Dans cette première partie du chapitre de l'état-de-l'art, nous évoquerons les différents procédés d'élaboration des matériaux SiC pour, finalement, nous concentrer sur le procédé d'élaboration des fibres SiC par voie organique. Celui-ci a donné naissance aux fibres SiC dites de 1^{ère} génération en 1975 et il a été amélioré en vue de développer des fibres de nouvelles génération. Nous détaillerons leur microstructure et leurs propriétés physico-chimique et mécanique. Enfin, leurs limites d'utilisation seront abordées.

2.1. Procédés d'élaboration du SiC

Avant de détailler le procédé d'élaboration du SiC à partir de précurseurs organiques, nous exposerons brièvement ses différentes voies de fabrication à partir de la Figure I.2.1. Tout d'abord, le procédé le plus ancien concerne la fabrication de poudre de SiC selon le procédé breveté par Acheson en 1892, à partir de la réaction de la silice avec du carbone amorphe à haute température ($> 2000^{\circ}\text{C}$) dans un four électrique [Acheson, 1892]. Il est ensuite possible d'obtenir des céramiques par frittage ou pressage à chaud de ces poudres à des températures supérieures à 2000°C [Biernacki, 1997]. Dans ce cas-ci, le SiC fritté peut manquer de cohésion et la seconde méthode d'élaboration permet de pallier ce problème en utilisant un précurseur organique de type silane.

Un des avantages est de pouvoir former une structure pré-céramique lors d'une première pyrolyse à basse température (600°C) qui va subir une céramisation lors d'une seconde pyrolyse à plus haute température (1200°C) à l'origine des fonctionnalités du matériau final. Des fibres de faibles diamètres ($14\text{ }\mu\text{m}$) peuvent être ainsi obtenues et il est aussi possible d'élaborer des matrices céramiques avec l'avantage de ne pas endommager les propriétés mécaniques des fibres.

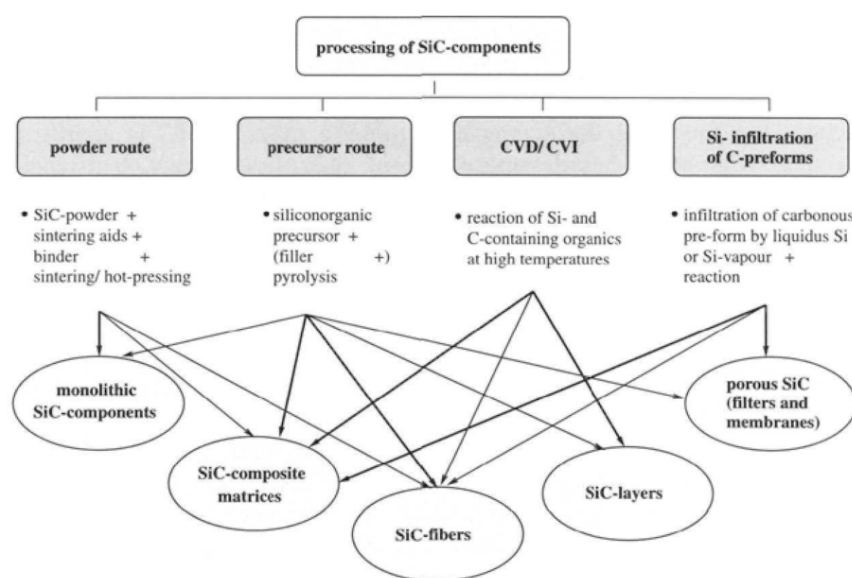


Figure I.2.1 : Représentation des procédés d'élaboration de matériaux et structures à base SiC. Les traits en gras représentent les procédés les plus utilisés. Extrait de [Roewer, 2002].

Egalement, le procédé d'infiltration par voie chimique (CVI) peut être utilisé pour le dépôt de matrice sur des pré-formes lors de la fabrication de composites. Les conditions de température et pression étant relativement faibles, cette technique de densification est longue mais préserve au mieux les propriétés mécaniques des fibres. Au contraire, l'infiltration de structures poreuses carbonées par du Si liquide (MI) ou sous forme vapeur (à 1500°C) est plus rapide si effectuée sous vide. Bien que ces deux dernières techniques soient les plus utilisées pour la réalisation de pièces complexes et de grands volumes, la CVI garantit une grande pureté des matériaux alors que la MI permet de diminuer leurs coûts de fabrication.

Finalement, des fibres possédant une bonne résistance à la rupture (6 GPa pour les fibres SCS Ultra) peuvent être obtenues par dépôt par voie chimique (CVD). Cependant, leur diamètre important (50 µm) et leur manque de flexibilité ne leur permettent pas d'être utilisées lors de la fabrication de pré-formes ayant une architecture complexe [Dicarlo, 2005a]. Le procédé développé par Yajima et al. en 1975 a permis de résoudre ce problème puisqu'il devient possible de produire des fibres continues, flexibles et fines [Yajima, 1975]. Aujourd'hui, ce procédé est utilisé par la société NGS pour fabriquer des fibres qui sont par la suite intégrées dans des composites à matrice céramique par la société Safran. Dans le cadre de cette thèse, le procédé a été développé pour le traitement de fibres SiC de première génération (de type Nicalon NL 200). Ainsi, les prochains paragraphes détaillerons le procédé par voie organique appliqué à la fabrication spécifique de ces fibres.

2.2. Elaboration de fibres SiC à partir de précurseurs organiques

Tout d'abord, nous détaillerons la première étape de leur fabrication qui est la synthèse des précurseurs polymères. Elle s'effectue par des méthodes de réaction en phase gaz et solide. Une fois le polycarbosilane obtenu, il est d'abord transformé en fibre continue selon une technique de filage avant d'être réticulé à l'état fondu [Lipowitz, 1991]. Finalement, deux pyrolyses sont nécessaires pour transformer ces fibres organiques en une fibre céramique SiC polycristalline.

2.2.1. Synthèse des précurseurs polymériques

La réaction de couplage de Würtz de dichloroorganosilanes permet l'obtention de polysilanes linéaires selon [West, 1983] :

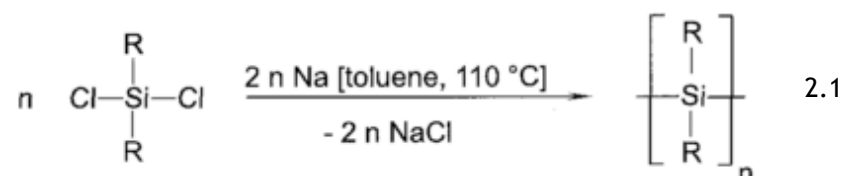


Figure I.2.2 : Réaction de couplage de Würtz pour produire des polysilanes linéaires. Extrait de [Roewer, 2002].

A la fin de cette réaction, les produits obtenus se différencient en trois catégories en fonction du nombre moyen d'unités monomères par macromolécule (n). On y trouve des oligomères cycliques avec $n = 5, 6$, des chaînes intermédiaires avec $n = 30$ à 50 et la fraction la plus lourde avec des masses molaires de l'ordre de 10^5 - 10^6 g/mol.

Ainsi, le rendement massique de cette dernière catégorie atteint 10 à 25% du fait d'une large distribution massique des produits de réaction. La conversion du polysilane en polycarbosilane via le réarrangement de Kumada [Shiina, 1958], [Yajima, 1975] constitue la seconde étape du procédé qui s'effectue à 350°C et sous pression.

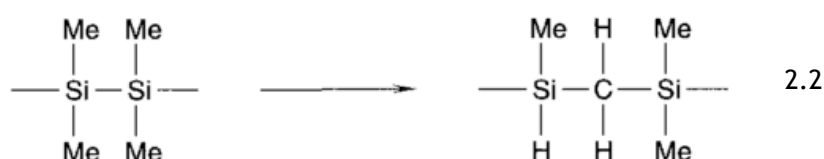


Figure I.2.3 : Conversion du polysilane en polycarbosilane. Extrait de [Roewer, 2002].

Cette réaction s'effectue par rupture homolytique de la liaison Si-Si. Puis, le radical libre ainsi formé extrait un atome d'hydrogène du groupement méthyle qui va s'insérer dans une liaison Si-Si pour générer une liaisons Si-C. La structure moléculaire du polycarbosilane (PCS) peut être plane ou plus complexe [Hasegawa, 1986]. C'est pourquoi elle est décrite à travers trois éléments structuraux : les unités SiC_4 , ou SiC_3H ou encore $\text{SiC}_x\text{Si}_{4-x}$ avec $x = 1, 2$ ou 3 , comme représenté sur la Figure I. 2.4. Egalement, des étapes de dissolution/filtration permettent de préparer ce polymère à la filature. En effet, il est nécessaire que sa viscosité soit peu élevée pour obtenir un diamètre de fils compris entre 10 et 20 μm malgré sa haute ramification [Lipowitz, 1991]. Le polymère sous forme de fils est ensuite réticulé sous oxygène. Cela donne naissance aux liaisons Si-O et C-O qui induiront la phase Si-C-O lors des étapes de pyrolyse.

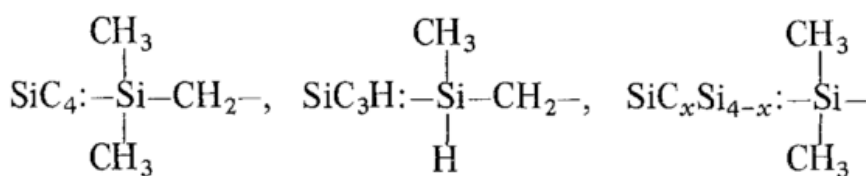


Figure I.2.4 : Unités structurales des polycarbosilanes obtenues après le réarrangement de Kumada. Extrait de [Hasegawa, 1986].

2.2.2. Transformation du polymère organosilicié en céramique

A partir de 800°C , le polymère organosilicié réticulé est converti en un réseau inorganique et amorphe appelé « céramique amorphe covalent » (ACC). A plus haute température, la pyrolyse permet la transformation du réseau ACC en une structure cristalline SiC. Les différentes étapes sont les suivantes [Hasegawa 1983], [Soraru, 1990], [Sōmiya 1991], [Roewer, 2002] :

- i) En dessous de 300°C, les composés de faibles masses molaires s'évaporent permettant d'augmenter la masse molaire moyenne du polymère sans aucun changement de structure,
- ii) Entre 300 et 500°C, une perte massique de 13% est obtenue. Les liaisons Si-H sont consommées et les chaînes du polymère commencent à former des liaisons Si-C mais le nombre de Si-CH₂-Si reste constant,
- iii) De 500 à 800°C, la masse molaire augmente et les réactions de déshydrogénation et de déméthanation se déroulent selon des mécanismes principalement radicalaires. Les liaisons les plus faibles, Si-H, donnent des radicaux H• capables de réagir avec les liaisons C-H pour former Si-CH₃. Ainsi, de plus en plus de liaisons Si-C se forment avec un dégazage de H₂ et CH₄ et des cycles apparaissent. D'après la Figure 1.2.5, la formation de liaisons Si-C-Si augmente la connectivité du réseau et le nombre d'unités SiC₄. A 800°C, le matériau a perdu 30% de sa masse initiale et une structure tridimensionnelle apparaît.

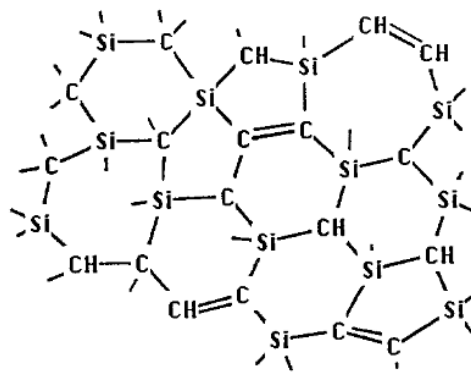


Figure 1.2.5 : Représentation d'un modèle de la structure de la phase « céramique amorphe covalente » obtenue par pyrolyse du polycarbosilane à 800°C. Extrait de [Soraru, 1990].

- iv) De 800 à 1000°C, la décomposition thermique du polycarbosilane est complète et les unités SiC₄ sont présentes dans la structure amorphe,
- v) Jusqu'à 1200°C, la condensation des liaisons C-H résiduelles et la formation de nouvelles liaisons Si-C-Si continuent à augmenter la densité du réseau. Le réseau amorphe se réarrange et sa cristallinité augmente. En effet, la rupture des liaisons C-H, C-C ou SiC favorise l'apparition de microcristaux de SiC,
- vi) Au dessus de 1200°C, la taille des cristaux augmente avec la température jusqu'à 1700°C. Dès 1200°C, on obtient du C sous forme de cycles à 6 atomes dans une phase microcristalline qui est principalement de structure cubique (β-SiC). Ainsi, les propriétés mécaniques des fibres sont maximales pour une température de traitement de 1200-1300°C et chutent dramatiquement au dessus de 1400°C. De même, la phase métastable Si-C-O se décompose au dessus de 1200°C.

En conclusion, ce procédé thermique donne lieu à la formation de beaucoup d'espèces chimiques intermédiaires et de défauts dans les phases amorphe et cristalline du SiC. Par exemple, des liaisons C pendantes sont créées. De plus, le C issu de la dégradation thermique du polymère est présent tel un défaut de structure dans la phase amorphe du SiC. Avec l'augmentation de la température, ce C s'organise sous forme de petites unités appelées Unités Structurales de Base (USB).

Un des avantages des précurseurs organosilanes est leur versatilité qui permet de construire des céramiques de formes complexes pour des applications structurales. Egalement, il devient possible de contrôler l'homogénéité des céramiques obtenues. Cependant, la pyrolyse peut être incomplète lorsque les températures sont trop faibles. En conséquence, la formation de produits mixtes tels que l'oxycarbure de Si est favorisée par rapport à la phase pure SiC [Roewer, 2002]. Dans le prochain paragraphe, la composition chimique et la microstructure de la fibre amorphe SiC obtenue par ce procédé et les propriétés physico-chimique et mécanique qui en découlent sont étudiées.

2.3. Caractéristiques des fibres ex-polycarbosilanes

Les fibres dites ex-polycarbosilanes (PCS) sont produites et commercialisées par la société NGS Advanced Fibres Co. Ltd. depuis les années 1980 sous le nom de Nicalon. A partir d'un procédé similaire, des fibres Tyranno sont également produites et commercialisées par une autre société, Ube Industries Ltd. Ces fibres possèdent du Ti du fait de l'utilisation du précurseur organométallique, qui est le polytitanocarbosilane [Yamamura, 1988], [Ishikawa, 1992].

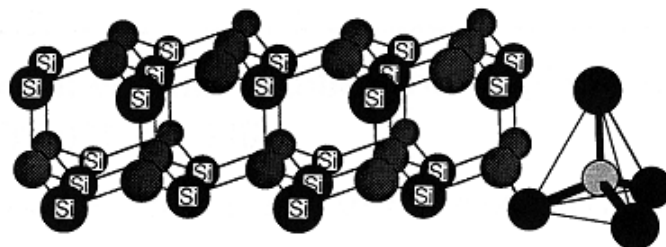
2.3.1. Différentes phases de la fibre

Les fibres ex-PCS sont composées de plusieurs phases ayant une composition chimique et une nature (amorphe ou cristalline) différentes qui sont exposées ci-dessous.

- une phase cristalline SiC

Dans les différentes phases cristallines du SiC, tous les atomes de la maille sont engagés dans des liaisons tétraédriques. Ainsi, une double couche d'atomes se forme exposant une face d'atomes de C ($000\bar{1}$)/($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) (i.e. SiC cubique/hexagonal) et une seconde d'atomes de Si (0001)/(111) appelées face-C et face-Si, respectivement [Ramberg, 1996].

($000\bar{1}$)/($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) C-terminated fast oxidation face of SiC



(0001)/(111) Si-terminated slow oxidation face of SiC

Figure I.2.6 : Représentation des deux faces B-SiC et de tétraèdres CSi₄. Extrait de [Ramberg, 1996].

L'empilement de ces doubles couches de tétraèdres selon différentes séquences le long de l'axe c est à l'origine du polymorphisme du SiC. Bien que SiC existent sous la forme de plus de 200

polytypes [Verma, 1966], ils peuvent être classés en fonction de leur structure cristalline; de nature cubique (B-SiC) de type zinc blende (périodicité ABC) et de nature hexagonale (α -SiC) de type würtzite avec une périodicité AB, ABCB, ABCACB pour les types 2H, 4H et 6H, respectivement. Parfois, différents polytypes apparaissent le long de l'axe c de la structure hexagonale d'un même cristal SiC. Cela serait due à une très faible différence énergétique entre les polytypes du SiC [Sōmiya, 1991]. Dans la fibre Nicalon, B-SiC est présent.

- *une phase SiC enrichie en oxygène*

Les grains SiC sont liés les uns aux autres au travers de ponts Si-O-Si ce qui donne naissance à une phase à part entière et de nature amorphe qui est le continuum Si-C-O [Laffon, 1989]. Par comparaison avec l'intérieur de la fibre, le continuum Si-C-O présent à la surface des fibres Nicalon est plus riche en oxygène (+15%) [Imhoff, 1995]. Bien qu'une couche de silice à la surface de certaines fibres Nicalon peut exister, elle est très rare et apparaît de façon discontinue et très aléatoire [Maniette, 1989]. Ainsi, SiO₂ est difficilement observable et il est plus courant d'identifier des tétraèdres SiO₄ connectés avec les tétraèdres SiO_{4-x}C_x [Maniette, 1989].

- *une phase carbonée*

Les six électrons de l'élément C dans son état d'énergie fondamental sont répartis de la manière suivante : $1s^2 2s^2 2p^2$, soit deux électrons localisés dans la couche K (1s) et 4 dans la couche L. Dans cet état, le C ne peut former que deux liaisons. Ainsi, il est nécessaire d'introduire un phénomène de réarrangement des orbitales qui va permettre d'augmenter la valence de l'atome : c'est l'*hybridation* des orbitales atomiques. Pour ce faire, les orbitales 2s et 2p se combinent afin de former quatre orbitales sp^3 à partir d'une orbitale s et de trois orbitales p. Les deux électrons s sont alors promus à un niveau intermédiaire par rapport aux 2 électrons p et le C peut former quatre liaisons de même énergie, longueur et distance angulaire mais d'orientations différentes. Ces orbitales (hybrides tétraogonales) n'existent que dans le cas où un atome de C est engagé dans une liaison et il en résulte une molécule de forme tétraédrique. D'après la Figure I.2.7, l'hybridation sp^3 est la base de la structure du diamant (schéma 1), et des composés aliphatiques (schéma 2).

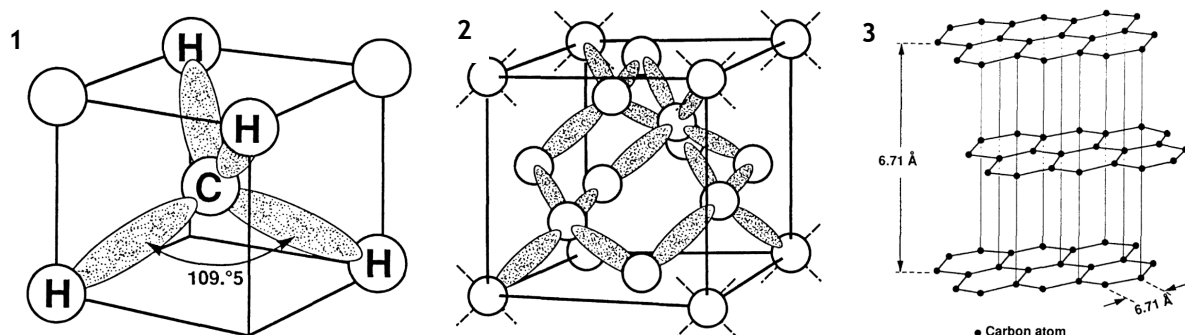


Figure I.2.7 : Représentation 3D des liaisons sp^3 1) d'une structure de type diamant et 2) de la molécule de méthane puis de 3) l'arrangement hexagonal de plans graphitiques dans lesquels les atomes de C sont hybridés sp^2 . Les électrons des régions grises ont une grande probabilité d'être engagés dans des liaisons covalentes. Extrait de [Pierson, 1993].

Ainsi, deux autres orbitales hybrides permettent de compléter la série allotropique du C. Tout d'abord, l'orbitale hybride sp^2 (ou trigonale) est la base de toutes les structures graphitiques (schéma 3) et des composés aromatiques. De la même façon que pour les orbitales sp^3 , l'association d'une orbitale s et de trois p donnent naissance à trois orbitales sp^2 et une libre (ou délocalisée) p. Ces trois orbitales sp^2 sont toutes dans le même plan et chacune espacée d'un angle de 120° . L'orbitale p libre peut former, elle-aussi, une liaison qui est parallèle à celle développée par les orbitales hybrides. Elle est non-symétrique (par convention, liaison π) contrairement aux liaisons sp^2 et sp^3 (par convention, liaisons σ) [Pierson, 1993]. Enfin, l'orbitale hybride sp (diagonale) est formée par l'association d'une orbitale s et p. Cette hybridation donne naissance à deux orbitales sp (formant une liaison σ) qui sont linéaires et deux orbitales libres p (avec des liaisons de type π).

Pour terminer, nous faisons deux remarques concernant ces fibres. Premièrement, le C libre existe sous la forme d'USB et, deuxièmement, une seconde phase majoritaire (SiCO) est présente dans la fibre, d'après le modèle détaillé ci-dessous.

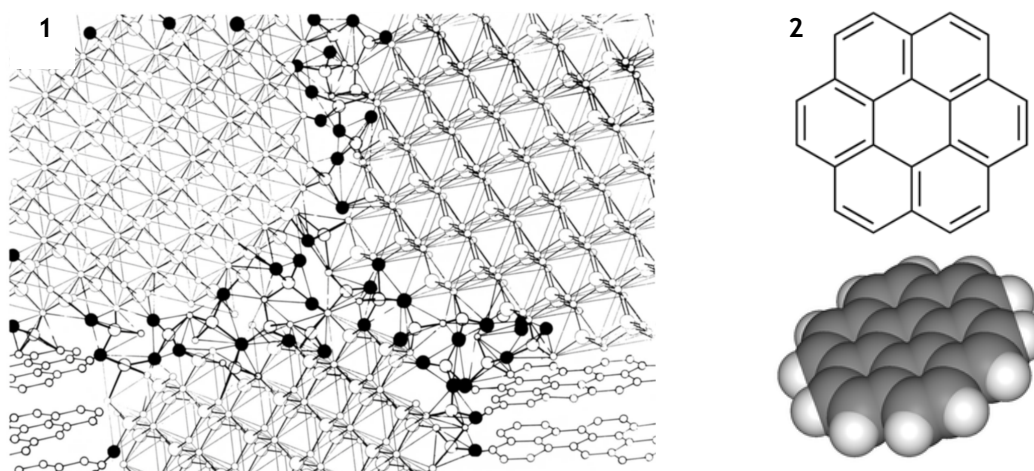
2.3.2. Microstructure de la fibre

Les fibres Nicalon peuvent être considérées comme des microcomposites puisqu'elles sont constituées de plusieurs phases [Le Coustumer, 1993]. En effet, la caractérisation des fibres issues de la série NL 200 à partir de plusieurs techniques propose que les cristaux β -SiC sont intégrés dans un continuum d'oxycarbure de silicium SiC_xO_y [Laffon, 1989]. Cela a donné naissance à un modèle pour la texture des fibres (schéma 1 de la Figure I.2.8) composé de plusieurs phases :

- une **phase cristalline** correspondant aux unités β -SiC représentant 55% de la masse totale [Le Coustumer, 1993] avec une taille comprise entre 1 et 3 nm [Laffon, 1989],
- une **phase intergranulaire** SiC_xO_y (de composition $SiC_{0,85}O_{1,15}$) [Le Coustumer, 1993] constituée de tétraèdres SiC_xO_y tels que $X + Y = 4$ [Laffon, 1989], qui représente 40% de la masse totale,
- et, enfin, du **C libre** à 5% massique [Le Coustumer, 1993].

Le C libre existe sous la forme de petites entités aromatiques appelées Unités Structurales de Base (USB). Leur diamètre est de l'ordre du nanomètre et elles sont constituées de l'empilement de 3 à 4 couches aromatiques et dispersées aléatoirement dans la fibre.

Leur forme est assimilable à deux coronènes face à face (schéma 2 de la Figure I.2.8). Quant à la phase amorphe, elle est intimement liée aux cristaux SiC et aux unités USB. Cependant, il apparaît peu probable l'existence de liaisons entre la phase amorphe SiC_xO_y et le C libre, puisque les auteurs supposent que tous les plans de graphène sont terminés par des liaisons C-H lorsqu'ils sont dans une configuration di-coronène (dont chacun est composé de 7 cycles polyaromatiques) afin d'en déterminer leur taux massique (5%). Egalement, la microstructure des fibres Tyranno Lox M est identique à celle de la Nicalon NL 200 dans la mesure où les unités cristallines SiC sont intégrées au réseau amorphe de type Si-C-O-Ti.



Le rapport des atomes de C (noir) et de H (blanc) est de 0,5.

Enfin, les études de Laffon et al. ont confirmé la présence d'une fine couche de silice à la surface des fibres mais qui n'apparaîtrait pas dans la structure « bulk » [Laffon, 1989]. Au contraire, une étude récente a montré la présence minoritaire de silice à l'intérieur de la fibre [Puyoo, 2012] du fait de la diffusion des atomes d'O lors de l'étape de réticulation sous oxygène du PCS.

Finalement, Le Coustumer et al. ont calculé une densité théorique de 3,2, 2,2 et 2,26 g/cm³ pour les phases SiC, SiC_xO_y et le C sous forme d'USB, respectivement [Le Coustumer, 1993]. Le calcul de la densité théorique de la fibre donne alors une valeur de 2,65 g/cm³, très proche de celle du fabricant (2,55 g/cm³). Ceci tend à confirmer la validité du modèle proposé par Laffon et al. [Laffon, 1989]. En effet, les auteurs pensent que la porosité de l'ordre de 2% peut être à l'origine du faible écart entre les densités théorique et expérimentale, en accord avec Lipowitz et al. [Lipowitz, 1987].

En conclusion, il semble que la microstructure et, plus précisément, la présence de la phase Si-C-O dans ces fibres aient une influence sur leurs propriétés mécaniques. C'est pour cela que les fibres issues de ce procédé de fabrication possèdent des propriétés physico-chimiques à l'origine de leurs caractéristiques mécaniques, comme détaillé dans le paragraphe suivant.

2.3.3. Propriétés physico-chimiques et mécaniques

Les fibres Nicalon NL 200 et Tyranno LoxM sont dites de première génération. Elles sont caractérisées par un excès de C et un haut taux d'oxygène par rapport aux fibres des générations suivantes dont la stœchiométrie C/Si est proche de 1 (sauf pour la fibre HiNicalon).

Dans le Tableau I.2.1 sont répertoriées les propriétés physico-chimique et mécanique à température ambiante des fibres Nicalon fabriquées par NGS Advanced Fibres et des fibres Tyranno fabriquées par Ube Industries. Les fibres Nicalon-NL200, Hi-Nicalon et Hi-Nicalon type S sont qualifiées de 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} génération, respectivement, et de même pour les fibres Tyranno LoxM, ZMI et SA.

Tableau I.2.1 : Récapitulatif des propriétés physico-chimiques des fibres SiC de différentes générations pour des applications en renfort. Extrait de ^a [Dicarlo, 2005b] et ^b [Bunsell, 2000].

Nom commercial	Composition élémentaire (%mass.)	Taille de grains (≈rugosité de surface) (nm)	Diamètre moyen (μm)	Densité (g/cm ³)	Module d'Young (GPa)	Résistance à la rupture (GPa)
Nicalon, NL200	56 Si + 32 C + 12 O ^b	2 ^a	14 ^b	2,55 ^b	190 ^b	2,0 ^b
Hi-Nicalon	62 Si + 37 C + 0,5 O ^b	5 ^a	14 ^b	2,74 ^b	263 ^b	2,6 ^b
Hi-Nicalon type S	69 Si + 31 C + 0,2 O ^a	100 ^a	13 ^b	3,05 ^a	375 ^b	2,5 ^b
Tyranno LoxM	54 Si + 32 C + 12 O + 2,0 Ti ^b	1 ^a	8,5 ^b	2,37 ^b	180 ^b	2,5 ^b
Tyranno ZMI	57 Si + 35 C + 7,6 O + 1,0 Zr ^a	2 ^a	11 ^a	2,48 ^a	200 ^a	3,3 ^a
Tyranno SA	68 Si + 32 C + 0,6 Al ^a	200 ^a	10 ^b	3,02 ^a	330 ^b	2,5 ^b

Toutes ces fibres présentent une rugosité qui augmente avec la taille des grains. Egalement, le procédé de fabrication des fibres de 2^{ème} et 3^{ème} génération est une amélioration de celui des fibres de 1^{ère} génération. Pour les fibres Nicalon de 3^{ème} génération, la pyrolyse du précurseur organo-métallique est réalisée sous irradiation électronique alors que dans le cas des fibres Tyranno, l'ajout d'agents de frittage à base de bore ou d'aluminium permet d'accélérer la croissance des grains. Il en résulte un faible taux d'oxygène qui a pour conséquence d'augmenter la densité, le module d'Young, l'expansion et la conductivité thermique de ces fibres. On remarque également que la taille des grains augmente avec la température de pyrolyse, qui atteint 1600°C dans le cas des fibres de 3^{ème} génération. L'avantage n'est pas total puisque, d'un côté, la résistance au fluage est améliorée et, d'un autre côté, la résistance à la rupture devient inférieure à 3 GPa [Dicarlo, 1998].

L'avantage majeur des fibres de dernière génération est donc une grande pureté et une stoechiométrie C/Si proche de 1.

2.4. Limites d'utilisation

Il est nécessaire tout d'abord de rappeler que les CMCs sont composés de deux phases majoritaires ayant chacune un comportement fragile, à savoir des fibres céramiques intégrées dans une matrice céramique. Il en résulte un CMC avec un seuil de déformation plus élevé dont le comportement est élastique endommageable. Un tel bénéfice dépend de la compatibilité fibre/matrice et, plus précisément, de la compatibilité de la fibre et de la matrice avec une troisième phase : l'interphase.

Cette dernière est généralement élaborée à la surface de la fibre et est intimement liée aux deux autres phases.

D'un point de vue général, son rôle est multiple :

- i) Elle protège la fibre contre les *attaques chimiques* et les *réactions d'oxydation* pouvant avoir lieu lors de l'utilisation du CMC dans des conditions extrêmes. D'après les essais mécaniques réalisés à haute température, les fibres pratiquement stœchiométriques démontrent de meilleures capacités. Cependant, dès l'apparition de fissures dans la matrice, l'oxygène diffuse à travers le matériau et il s'en suit une rapide oxydation. Cela a pour conséquence la formation d'une couche de silice qui permet de ralentir les cinétiques d'oxydation et il en résulte le maintien des propriétés mécaniques du CMC sur du court terme [Dicarlo, 2005a]. Du fait de ces phénomènes, l'utilisation d'interphases multicouches se développent pour augmenter la résistance des fibres à l'oxydation. Le pyrocarbone (pyC) est majoritairement utilisée comme interphase car il démontre des propriétés intéressantes permettant de contrôler les interactions fibre/matrice et le comportement mécanique des CMCs [Lamon, 2005]. Il est de nature turbostratique et présente un empilement de quelques couches de graphène faiblement liées. Cependant, il est peu stable à haute température car très réactif vis-à-vis de l'oxygène. Afin de protéger le pyC, des couches de SiC [Pasquier, 1998] et des composés à base de nitrure de bore [Bertrand, 2001] peuvent être intégrés. Ces derniers forment des oxydes qui agissent telle une barrière à l'oxydation de la fibre et comblent les fissures de la matrice à haute température [Forio, 2001]. Ceci augmente la durée de vie et le comportement mécanique en fatigue des composites du fait d'une faible propagation des fissures de la matrice,
- ii) Elle peut également prévenir des phénomènes tels que *l'abrasion* et la *dégradation* des propriétés mécaniques des fibres apparaissant lors des étapes de tissage et tressage des tissus pour la fabrication des CMCs [Dicarlo, 2005b],
- iii) Elle joue sur le *transfert* des contraintes mécaniques de la matrice vers la fibre pour éviter la *fracture* de la matrice selon deux approches différentes. La première approche repose sur l'utilisation d'une interphase faible avec des énergies de liaison fibre/matrice faibles. Cela engendre un très faible transfert des contraintes au niveau de l'interface déchaussée contrairement à ce qui est observé dans le cas d'une interphase forte avec des énergies de liaisons fibre/matrice élevées. Lors de cette seconde approche, la contrainte à la rupture du CMC sera plus importante (meilleure ténacité) que pour la première approche. Ainsi, le déchaussement de la fibre sera limité et les phénomènes de frottement seront importants. Dans les deux cas, le comportement mécanique du CMC est pseudo-ductile lorsque l'épaisseur de l'interphase est inférieure à 1 μm [Lamon, 2005]. D'après le schéma 1 de la Figure I.2.9, dans le cas d'une interphase faible, la fracture de la matrice génère une seule décohérence le long de la fibre. La rupture est de type adhésive. Dans le cas d'une interphase améliorée (schéma 2 de la Figure I.2.9), la fissure se propage à travers le revêtement en plusieurs et courtes fissures. La rupture est de type cohésive. Dans ce cas, la matrice est sujette à plusieurs fissures du fait d'un transfert de contraintes élevé.

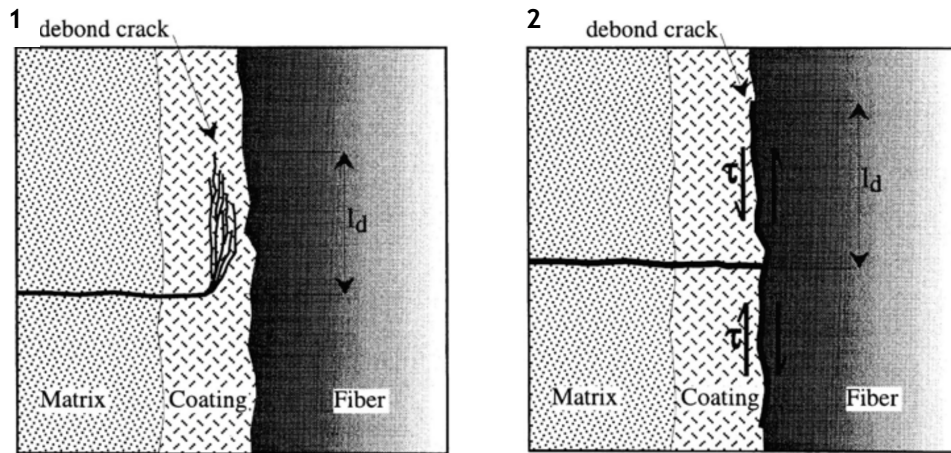


Figure I.2.9 : Schéma des modes de propagation des fissures dans le cas d'une interphase 1) de forte et 2) faible énergie. Extrait de [Lamon, 2005].

2.5. Conclusion

Les composites à matrice céramique de type SiC/SiC sont des matériaux de haute-performances puisque leurs propriétés mécaniques et de résistance à la fatigue sont maintenues dans des environnements agressifs (de haute température et de nature oxydante). Par ailleurs, la fonctionnalité des CMCs dépend directement des propriétés physico-chimiques de ses trois phases, à savoir, celles des fibres, de la matrice et de l'interphase. Ainsi, chaque étape de leur fabrication constitue un vaste champ d'investigation et une possibilité d'amélioration.

Par exemple, le procédé d'élaboration des matrices SiC par CVI produit des matériaux durs, résistants, qui tolèrent l'endommagement et qui sont très fiables à haute température. De plus, leur utilisation permet un gain massique de l'ordre de 50% et des marges de sécurité plus importantes par rapport à la mise en place de structures métalliques [Krenkel, 2005]. Par conséquent, ce sont des matériaux de choix pour des applications aérospatiales ou aéronautiques.

Cependant, pour ce type d'applications, un point important est le phénomène de dégradation lors de l'exposition du matériau à divers environnements étant donné le risque de l'altération de leur performance. En effet, les composites SiC/SiC sont intégrés dans la fabrication de zones en contact avec des gaz de combustion et qui sont soumises à des températures supérieures à 1100 °C [Corman, 2005], [Dicarlo, 2005a]. De plus, ils sont utilisés dans la construction de systèmes subissant de fortes contraintes mécaniques sous hautes températures tels que les moteurs d'avion (turbines à gaz). Pour pouvoir garantir et améliorer leur capacité sur plusieurs centaines d'heures d'utilisation, la réactivité du SiC dans des environnements oxydants et corrosifs doit pouvoir être connue. Pour cela, le comportement du SiC à l'oxydation est évalué sous atmosphère sèche et humide et de nombreux travaux ont vu le jour depuis les années 1950 jusqu'à 2005. La prochaine partie de ce chapitre se concentre sur les fondamentaux de l'oxydation du SiC à partir des études de la littérature.

3. Fondamentaux sur l'oxydation du SiC

Pour commencer cette deuxième partie, nous allons aborder quelques notions sur les cinétiques d'oxydation en voies sèche et humide des matériaux SiC. C'est-à-dire que parmi les deux atmosphères oxydantes étudiées, l'une est constituée d'oxygène pur et l'autre, contient de l'eau.

3.1. Régimes passif et actif

Les matériaux SiC sont instables sous air et subissent une oxydation passive (3.1) lorsque la pression en oxygène est supérieure à 0,1 MPa et une oxydation active (3.2), dans le cas inverse.



Ces réactions mènent à la formation d'espèces oxydées du Si volatiles SiO ou bien d'une couche de silice. Lors de l'oxydation passive, il est observé un gain massique du matériau du fait de la croissance de la couche de silice alors qu'il subit une perte massique lors de son oxydation active. De même, l'apparition d'une couche de silice permet de ralentir la diffusion de l'oxygène et limiter la dégradation du matériau, par opposition à l'oxydation active.

Cet effet protecteur est néanmoins limité à haute température quand la pression en O₂ diminue puisque la couche d'oxyde peut réagir avec le SiC selon [Gulbransen, 1966], [Rosenqvist, 1974], [Hinze, 1975] :



D'après Gulbransen et al., les deux modes d'oxydation du SiC sont en compétition avec une transition active à passive qui s'effectue entre 1150 et 1400°C pour des pressions en oxygène de 1,2.10⁻⁶ à 6,7.10⁻⁵ MPa [Gulbransen, 1966]. La production d'espèces gazeuses SiO et CO ne semble pas être liée à cette transition mais pourraient limiter le transport de l'oxygène à la surface du matériau [Gulbransen, 1972]. Dans la suite, nous étudierons seulement l'oxydation passive du SiC et la formation de la couche de silice puisque, dans nos conditions de traitement, la pression appliquée sera supérieure à 0,1 MPa et la température inférieure à 1700°C.

3.2. Croissance de la couche d'oxyde

Lors de l'oxydation passive du SiC, les espèces oxydantes diffusent à travers la couche de silice le long des fissures et des pores. Une fois à l'interface oxyde/SiC, ces espèces réagissent avec les atomes de Si pour former de la silice [Gulbransen, 1972]. Un mécanisme en 5 étapes a été identifié pour expliquer l'origine de la croissance de la couche de silice à la surface du SiC [Jacobson, 1993] :

- i) Le transport de la molécule oxydante de l'atmosphère à la surface de l'oxyde,

- ii) La **diffusion** de cette molécule à travers la couche d'oxyde,
- iii) La **réaction** à l'interface oxyde/SiC,
- iv) La **diffusion** des espèces dégagées (CO), et
- v) Le **transport** des espèces gazeuses hors de la surface.

Entre 500 et 800°C, la couche issue de l'oxydation du SiC est poreuse du fait de la volatilité des produits de réaction libérés à l'interface oxyde/SiC. Cela a pour conséquence la perte des propriétés mécaniques des matériaux SiC [Bhatt, 1989] avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde et la température d'oxydation [Gogotsi, 1994b]. En effet, cette couche possédant un module inférieur à celui de la fibres SiC, à force constante, la contrainte supportée par ces fibres augmente et cela mène à leur rupture prématurée. De plus, l'oxyde possède des propriétés thermo-mécaniques différentes de celles du matériau SiC et peut contribuer à l'augmentation des contraintes à l'interface oxyde/SiC [Gogotsi, 1992b].

Entre 1200 et 1400°C, la couche se forme rapidement et recouvre entièrement la surface du SiC ce qui tend à diminuer sa porosité. L'oxyde agit comme une barrière efficace vis-à-vis de la diffusion des espèces oxydantes.

La cinétique de croissance de la silice dépend alors de l'épaisseur de la couche d'oxyde et/ou du temps d'oxydation. En effet, pour des couches épaisses ou des temps longs, la diffusion de l'oxygène limite la croissance et la cinétique suit une loi parabolique. Pour des temps courts, ou des couches fines, la réaction à l'interface est l'étape cinétiquement déterminante et la croissance de la couche est linéaire dans le temps. Pour des cinétiques qui ne sont ni linéaires ni paraboliques, Deal et Grove ont défini un modèle cinétique d'oxydation à partir d'une loi linéaire-parabolique [Deal, 1965].

3.3. Modèle cinétique

En 1965, Deal et Grove ont formulé une loi cinétique pour l'oxydation passive des matériaux à base de silicium valide à la fois pour des atmosphères sèche et humide [Deal, 1965]. Dans ce modèle, on considère que les procédés de diffusion interviennent des deux cotés de la couche d'oxyde d'épaisseur x_0 , à savoir aux interfaces oxyde/matériau et oxyde/atmosphère. Cette loi linéaire-parabolique s'exprime de la façon suivante :

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + \tau) \quad 3.4$$

où t est le temps d'oxydation et τ , un terme correctif à ajouter si la surface de SiC présente déjà une couche d'oxyde et qui correspond au temps nécessaire pour former cette couche. La diffusion des espèces oxydantes à travers la couche d'oxyde est exprimée selon la première loi de Fick. Aussi, le modèle prend en compte le transport de la phase gazeuse vers l'oxyde et la loi de Henry pour la réaction à l'interface.

Les relations sont donc les suivantes :

$$B = 2D_{\text{eff}} C^* / N \quad 3.5$$

$$C^* = KP \quad 3.6$$

$$A = 2D_{\text{eff}} (1/k + 1/h) \quad 3.7$$

Avec B , la constante parabolique dans les unités (épaisseur de la couche)²/temps d'oxydation, D_{eff} , le coefficient de diffusion efficace de l'espèce oxydante dans les unités (épaisseur de la couche)²/temps d'oxydation, C^* , la concentration d'équilibre de l'oxydant dans la couche, C_0 , la concentration de l'oxydant à la surface de la couche, N , le nombre d'espèces oxydantes dans une unité de volume de la couche, K est la constante de la loi de Henry et P , la pression partielle de l'oxydant. Finalement, A est un paramètre lié à k (la constante de la réaction à l'interface) et au coefficient h (flux de l'espèce oxydante entrant dans la couche), comme détaillé sur la Figure I.3.1.

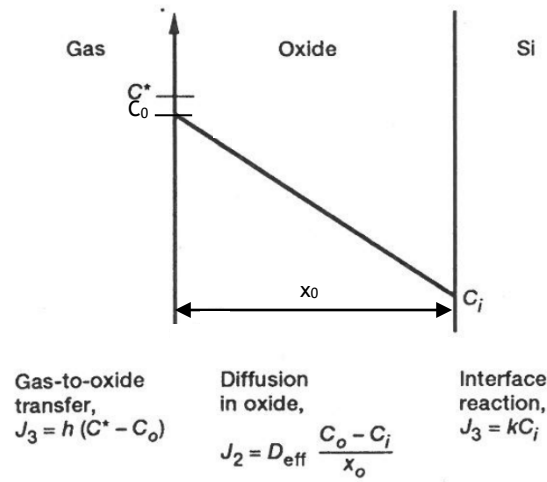


Figure I.3.1 : Modèle pour l'oxydation des matériaux à base de silicium aux deux frontières de la couche d'oxyde. Extrait de [Deal, 1965].

Ainsi, la solution de l'équation (3.4) est :

$$x_0 = (A/2) [(1 + (t + \tau)/(A^2/4B))^{1/2} - 1] \quad 3.8$$

Pour des temps longs ($t + \tau \gg A^2/4B$), une couche d'oxyde épaisse est créée :

$$x_0^2 = B(t + \tau) \quad 3.9$$

ainsi, l'oxydation du SiC suit une loi parabolique. Puisque B est proportionnel à D_{eff} , la croissance de l'oxyde est limitée par la diffusion des espèces oxydantes à travers celui-ci. Pour des temps courts ($t + \tau \ll A^2/4B$), une fine couche d'oxyde est obtenue selon :

$$x_0 = (B/A)(t + \tau) \quad 3.10$$

où B/A est proportionnel à la constante de la réaction chimique se déroulant à l'interface. Par conséquent, un régime linéaire décrit la formation d'une couche d'oxyde fine du fait qu'elle est contrôlée par les réactions à l'interface [Harris, 1975].

En conclusion, les auteurs ont été capables de corréler cette relation à leurs données expérimentales pour des températures comprises entre 700 et 1300°C et des pressions partielles en oxygène comprises entre 0,01 et 0,1 MPa avec des épaisseurs de couches s'étalant de 30 à 2000 nm et des espèces oxydantes telles que l'oxygène et l'eau.

Précédemment, la plupart des auteurs avait recours à une loi de puissance empirique ($x_0^n = kt$), avec n et k dépendant de la température, de la pression et de l'épaisseur de la couche d'oxyde [Fuller, 1964]. Les paramètres A et B de ce nouveau modèle sont reliés aux constantes physico-chimiques du système et sont déterminés expérimentalement. Le paramètre A dépend de la température alors que B est proportionnel à la pression partielle de l'oxydant dans la phase gaz (O_2 ou H_2O). Ce modèle a été adapté à l'oxydation des matériaux SiC, notamment en prenant en compte la désorption des espèces CO dans la cinétique de croissance de la silice [Song, 2004].

Egalement, on peut s'interroger sur l'influence de la température, de la pression et du rapport molaire oxygène/eau sur la cinétique d'oxydation du SiC.

3.4. Paramètres influant la cinétique d'oxydation

D'après le modèle de Deal et Grove et les résultats de la littérature, la cinétique d'oxydation du SiC s'effectue selon deux régimes :

- un régime dit **parabolique** lorsque le phénomène de diffusion est dominant, ce qui est le cas pour des temps d'oxydation longs [Deal, 1965], [Harris, 1975], [Ramberg, 1996],
- et un régime dit **linéaire** lorsque les réactions à l'interface dominent par rapport aux phénomènes de diffusion de l'oxygène, ce qui est vérifié pour des temps d'oxydation courts [Deal, 1965], [Harris, 1975], [Costello, 1986], [Lu, 1984], [Narushima, 1989], [Ramberg, 1996].

Suite à ces différents travaux, cinq remarques principales sont formulées d'après l'état de l'art :

- i) La *période d'induction* n'a pas été prise en compte par le modèle de Deal et Grove. En effet, entre 1100 et 1300°C, une croissance parabolique de la couche a été observée sur une période de 60 minutes avant le retour à un régime de croissance linéaire. Ceci semble indiquer un effet protecteur de la surface (ou de l'oxyde à la surface) du matériau au début de son oxydation [Ervin, 1958], [Nakatogawa, 1954],
- ii) Le mécanisme de diffusion du gaz dans la couche d'oxyde semble dépendant de la *température* [Costello, 1986]. En effet, en dessous de 1350°C, la diffusion de l'oxygène s'effectue sous forme moléculaire alors qu'au dessus, les espèces diffusantes sont ioniques [Zheng, 1990]. D'après Jorgensen, l'espèce oxydante ionique pourrait être l'ion superoxide O_2^- [Jorgensen, 1962],
- iii) La *nature de la couche* semble évoluer avec la température. A partir de 1200°C et pour des temps longs, la silice amorphe cristallise en différents polymorphes tels que la cristobalite ou la tridymite [Jorgensen 1959], [Jorgensen, 1961]. Ainsi, un ralentissement de la diffusion des

espèces a été observé à travers la couche cristalline à l'origine de l'apparition du régime parabolique [Narushima, 1989]. En effet, une diminution par un facteur 30 de la vitesse d'oxydation a été calculée lorsque la couche est complètement cristalline [Ogbuji, 1997] et par un facteur 5, de la diffusivité de l'oxygène lorsque l'oxyde cristallise entre 1240 et 1500 °C [Rodríguez-Viejo, 1993],

- iv) L'étape cinétiquement limitante est supposée être la diffusion de l'oxygène au travers du réseau de silice [Narushima, 1989]. Tout d'abord, Antill et Warburton révélèrent que la désorption des espèces carbonées à l'interface oxyde/SiC ne dépendait pas de la pression partielle de CO₂ dans l'intervalle 0,02-0,1 MPa [Antill, 1970], puis Zheng et al. confirmèrent le transport rapide des espèces carbonées en dehors de la couche d'oxyde [Zheng, 1990]. Ainsi, il semble peu probable que les étapes de désorption et diffusion des produits de réaction limitent la croissance de la couche. Bien que ces observations soient contraires aux hypothèses de Singhal [Singhal, 1976b] et Pultz [Pultz, 1967], elles sont appuyées par les conclusions d'une simulation réalisée sur l'oxydation du SiC. En effet, le modèle obtenu montre que parmi les 10 réactions possibles, la diffusion de l'oxygène apparait comme l'étape limitante la plus probable [Gavrikov, 2008]. Plus précisément, la diffusion des espèces interstitielles O₂ à travers la couche d'oxyde est l'étape limitant l'oxydation du Si [Kajihara, 2005]. La diffusion de l'espèce O₂ s'effectue sous sa forme moléculaire plutôt que dissocié en O atomique,
- v) Enfin, les données expérimentales peuvent différer d'une étude à l'autre en fonction de la *nature et de la qualité des matériaux SiC* utilisés. Il en résulte des vitesses d'oxydation qui sont sensibles à la composition chimique et à la concentration des impuretés des matériaux SiC.

En conclusion, nous pouvons résumer les études réalisées sur l'oxydation du SiC par le schéma suivant de la Figure I.3.2. D'après Jacobson, de multiples facteurs (sur le cercle) et la variété des environnements chimiques de combustion rendent difficile l'appréhension du procédé d'oxydation du matériau SiC [Jacobson, 1993]. C'est pourquoi des études fondamentales se sont concentrées sur des matériaux et des atmosphères oxydantes de grandes puretés (centre du cercle).

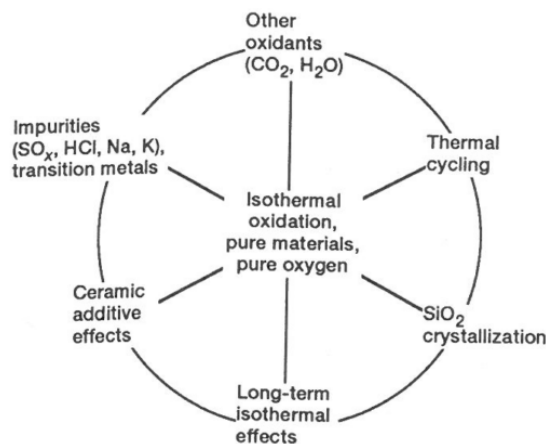


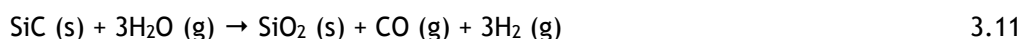
Figure I.3.2 : Complexité des isothermes d'oxydation du SiC liée à la présence intrinsèque de contaminants et de différents environnements de combustion. Extrait de [Jacobson, 1993].

D'après les résultats issus de la bibliographie, il apparaît que l'oxydation du SiC est influencée à la fois par les propriétés intrinsèques du matériau et par les conditions dans lesquelles sont réalisées les expériences d'oxydation. Par exemple, il est intéressant d'étudier l'influence de l'eau dans le processus d'oxydation, et ses effets sur la diffusion des espèces oxydantes et des produits de réaction.

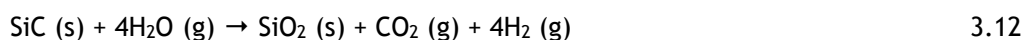
3.5. Effet particulier de l'eau sur la cinétique d'oxydation

Nakatogawa [Nakatogawa, 1954], Suzuki [Suzuki, 1957], puis Jorgensen et al. [Jorgensen, 1959], [Jorgensen, 1961] ont étudié le rôle de l'eau lors de l'oxydation du SiC sous forme de poudre. Jorgensen et al. remarquèrent que la présence de vapeur d'eau accélérât la réaction d'oxydation et la dévitrification de la couche amorphe. En effet, les expériences de Deal et Grove ont confirmé que les cinétiques d'oxydation étaient plus rapides en voie humide et ont révélé que dans ces conditions, l'espèce oxydante était la molécule d'eau [Deal, 1965].

Ainsi, la réaction du matériau SiC avec l'eau est la suivante :



Chaudhry a proposé que la réaction (3.11) est en compétition avec (3.12) [Chaudhry, 1989] :



En effet, l'analyse des électrons Augers (AES) des matériaux oxydés sous vapeur d'eau a révélé un taux de C à l'interface oxyde/SiC supérieur à celui obtenu par oxydation sèche. Par conséquent, la couche d'oxyde se formant dans un environnement humide capte une plus grande quantité de matières carbonées. L'auteur en déduit que la molécule de CO₂ est majoritairement produite par rapport à CO puisque son diamètre est plus grand, et que, par conséquent, la probabilité qu'elle soit piégée dans la couche est plus grande. Une autre possibilité pour expliquer le haut taux de C observé à l'interface oxyde/SiC est que, les cinétiques de l'oxydation en voie humide étant nettement supérieures, une grande quantité de produits est générée à cette interface.

Dans les deux cas, une couche d'oxyde perméable se forme, de façon identique à l'oxydation en voie sèche. Par conséquent, on s'interroge sur les cinétiques de formation de la couche.

3.5.1. Compétition de deux régimes d'oxydation

Le premier est le **régime d'oxydation passif** développé par Deal et Grove et qui est valide sous atmosphère humide. A partir de celui-ci, le calcul de la solubilité de O₂ à travers la couche montre une valeur mille fois plus faible que pour l'eau [Deal, 1965]. En d'autres termes, une teneur en eau aussi faible que 25 ppm dans l'oxygène affecte les cinétiques d'oxydation à la fois de surface (régime linéaire) et de diffusion (régime parabolique).

Le second est le **régime d'oxydation mixte** développé par Rosner et Allendorf [Rosner, 1970], Opila et al. [Opila, 1997a], [Opila, 1997b], [Opila, 2000], [Opila, 2002] et, enfin Opila [Opila, 2003], d'après le modèle cinétique paralinéaire de l'oxydation du Cr et des alliages Fe-Cr [Tedmon, 1966]. Dans ce modèle, les procédés de diffusion et de réaction à l'interface oxyde/atmosphère interviennent simultanément aux deux frontières de la couche d'oxyde. En conséquence, l'épaisseur de la couche atteint une limite.

Entre 1200 et 1400 °C, dans un mélange gazeux à 50% volumique H₂O/O₂, SiC peut être oxydé selon la réaction (3.11) et sa couche de silice, volatilisée selon la réaction (3.13) [Rosner, 1970], [Opila, 1997a], [Opila, 1997b], [Opila, 1999], [Opila, 2000], [Opila, 2002], [Opila, 2003] :



Celles-ci entrent directement en compétition avec les réactions d'oxydation (3.1) et (3.2). La cinétique de la réaction (3.11) est décrite par une constante parabolique exprimant la formation de l'oxyde alors que celle de la réaction (3.13) est décrite par une constante linéaire représentative de la volatilisation de l'oxyde. Puis, lorsque la durée d'oxydation et/ou la vitesse de volatilisation sont élevées, ces deux constantes sont égales et définissent l'état de récession du matériau pour lequel l'épaisseur de la couche d'oxyde est maximale. Ce modèle est utilisé en fonction des conditions expérimentales telles que la température, la pression, le débit de gaz et la durée d'oxydation. En effet, lorsque la pression et le débit de gaz sont faibles, la volatilisation de la couche peut-être négligée et sa croissance suit un régime parabolique. Au contraire, sous haute pression, la volatilisation de la couche de silice est favorisée par des débits de gaz importants. Ainsi, de grandes quantités de gaz sont libérées et la porosité de la couche augmente. Dans ce cas, le transport des espèces oxydantes s'effectue à travers les pores. La couche perd donc sa capacité à protéger le matériau et son régime de croissance devient linéaire [Tortorelli, 2003]. On suppose que l'étape cinétiquement limitante est le transport des espèces oxydantes à travers la partie dense de la couche dont l'épaisseur reste constante avec le temps [More, 2000]. On peut alors s'interroger sur l'évolution de la cinétique d'oxydation du SiC sous atmosphère humide.

3.5.2. Paramètres influant la cinétique d'oxydation en voie humide

D'après la littérature, il est difficile de déterminer précisément la nature de l'espèce oxydante lors de l'oxydation du SiC en présence d'eau. Deal et Grove [Deal, 1965], Cappelen et al. [Cappelen, 1981], et Ainger [Ainger, 1966] ont obtenu des vitesses d'oxydation identiques pour les mélanges gazeux H₂O/N₂ (ou Ar) et H₂O/O₂ et ont proposé que l'espèce oxydante est H₂O. Cependant, l'ajout d'oxygène peut affecter la cinétique d'oxydation du matériau SiC en voie humide [Opila, 1999].

En effet, la vitesse d'oxydation du mélange H₂O/O₂ est supérieure à celle calculée en additionnant les vitesses d'oxydation (diffusion et réaction) du SiC lorsque l'espèce oxydante est, premièrement, l'eau et, deuxièmement, l'oxygène [Irene, 1977]. Il existe alors une synergie lorsque ces deux

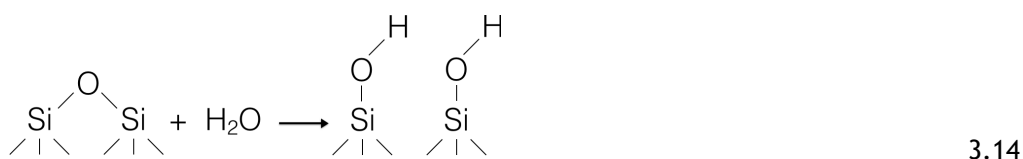
espèces sont présentes. En opposition, Jorgensen et al. ont déclaré que les espèces oxydantes étaient identiques dans le cas d'une oxydation sous air ou sous $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ mais que la présence d'eau modifiait la nature de la couche d'oxyde [Jorgensen, 1961].

A partir de 1200°C , la présence d'eau contribue en effet à la dévitrification de la silice amorphe qui devient entièrement cristalline (sous la forme de la cristobalite) à 1400°C [Opila, 1999]. Dans une atmosphère composée à 50 %vol. d'eau, la vitesse de cristallisation de la couche de silice est alors deux fois plus rapide que dans une atmosphère sèche, indépendamment de la température [Opila, 1999]. Egalement, il a été montré que la variation de la teneur en eau dans l'atmosphère (de 10 à 40 %vol.) n'influait pas la vitesse de cristallisation de la couche de silice [Maeda, 1988]. Par conséquent, il en est conclut un effet plus important de la présence d'impuretés [Ogbuji, 1995] sur les cinétiques d'oxydation du SiC en voie humide [Opila, 1999]. En effet, ces impuretés peuvent modifier la structure et la composition du réseau de la phase silice et mener à l'augmentation de sa perméabilité aux espèces oxydantes [Ainger, 1966], [Wagstaff, 1966].

En conclusion, plusieurs phénomènes sont en compétition lors de l'oxydation du SiC sous atmosphère humide d'où l'obtention de résultats expérimentaux contradictoires. Par exemple, il apparaît que la présence d'eau renforce les propriétés barrières de la couche d'oxyde bien que les cinétiques d'oxydation du SiC sont plus élevées en voie humide qu'en voie sèche.

Finalement, on s'interroge sur le phénomène à l'origine de ces cinétiques d'oxydation très élevées [Jorgensen, 1961], [Singhal 1976a], [Ogbuji, 1995].

Une première explication réside dans le fait que la vitesse de diffusion de l'eau dans la silice est 100 fois plus faible que celle de l'oxygène alors que sa solubilité est mille fois supérieure [Deal, 1965]. En effet, Cappelen et al. ont proposé que la solubilité élevée de l'eau était due à sa grande réactivité avec la silice [Cappelen, 1981] tel que [Moulson, 1961], [Wagstaff, 1968] :



Cela est en accord avec les observations de Antill et Warburton qui ont montré que la diffusion de l'eau à travers la couche d'oxyde s'effectuait sous la forme d'ion hydroxydes [Antill, 1970]. Finalement, la dissolution et la réaction de l'eau avec la couche d'oxyde semble être la clef pour comprendre le processus d'oxydation du SiC en voie humide. En effet, lorsque les groupes Si-OH se forment, d'après le modèle de Doremus [Doremus, 1969], le réseau se relâche et, en conséquence, la viscosité, la densité [Hetherington, 1962] et le coefficient de dilatation thermique [Brückner, 1971] de la silice augmentent. Ainsi, il est envisageable que le réseau se modifie suffisamment pour faciliter la diffusion de plusieurs espèces oxydantes, soit H_2O et O_2 , à travers la couche. Ceci est en accord avec Irene et Ghez qui ont proposé que le rôle de H_2O était double dans la cinétique d'oxydation du SiC, avec un premier effet oxydant et un second, permettant la participation des

espèces O_2 à l'oxydation [Irene, 1977]. Les cinétiques s'en trouvent donc accélérées lorsque la molécule d'eau est présente lors de l'oxydation du SiC.

3.6. Conclusion

D'après la littérature, l'oxydation du SiC dépend de plusieurs paramètres soit intrinsèques au matériau (présence d'impuretés), soit liés à son environnement (présence d'eau et cristallisation de la couche de silice), soit au mécanisme d'oxydation (diffusion moléculaire ou ionique et influence de la nature des espèces oxydantes) en plus des paramètres opératoires (température, pression partielle des espèces oxydantes et durée d'oxydation). Le modèle de Deal et Grove semble s'adapter à la plupart des résultats expérimentaux des différentes études de la littérature mais deux limites apparaissent. Tout d'abord, sous atmosphères sèche et humide, bien qu'une période d'induction soit observée pour des durées d'oxydation inférieures à 60 minutes, le modèle ne permet pas d'en tenir compte et il semble difficile d'expliquer son origine. La seconde limite est pertinente lorsque l'oxydation est réalisée en présence d'eau. En effet, un nouveau modèle dit d'oxydation mixte permet de rendre compte de la volatilisation de la couche d'oxyde en espèces du type $Si(OH)_4$. Ce phénomène n'est pas négligeable pour des températures supérieures à $1200^\circ C$ et pour des durées d'oxydation et des pressions élevées.

En conclusion de toutes ces études, il apparaît que la capacité élevée de perméation de la molécule d'eau à travers les oxydes par rapport à l'oxygène soit liée à sa grande réactivité avec les liaisons du réseau telles que Si-O-Si. En effet, la diffusion de la molécule à travers la silice par incorporation de liaisons Si-OH pourrait expliquer la rapidité des cinétiques d'oxydation sous atmosphère humide. De plus, la présence d'eau ou d'impuretés mène à des observations identiques. Premièrement, elles ont toutes deux tendance à modifier le réseau de la silice ce qui le rend plus perméable aux espèces oxydantes. Deuxièmement, elles accélèrent les vitesses de cristallisation de la couche dont le caractère protecteur augmente, ce qui mène à un ralentissement des cinétiques d'oxydation qui semble en compétition avec le phénomène de relâchement du réseau oxyde qui mène à l'accélération des cinétiques d'oxydation.

On peut alors se demander si de tels phénomènes sont observés lorsque le SiC est au contact d'un milieu aqueux. Dans la prochaine partie, nous détaillerons quelques modèles de la littérature permettant d'expliquer la réactivité du SiC selon différents mécanismes en fonction des conditions de température et pression en milieu aqueux.

4. Réactivité du SiC en milieu aqueux

Dans un milieu hydrothermal, la dégradation du SiC peut s'effectuer au travers de plusieurs réactions chimiques. Ainsi, nous commencerons par présenter les propriétés physico-chimiques de tels milieux avant de décrire deux modèles de la réactivité du SiC.

4.1. Introduction aux propriétés du milieu hydrothermal

Tout d'abord, le mot « hydrothermal » permet de caractériser un milieu composé de molécules d'eau dont la température et la pression sont supérieures aux conditions ambiantes ($T > 25^\circ\text{C}$ et $P > 0,1\text{ MPa}$) dans un système fermé [Byrappa, 2013]. En fonction du couple T & P , le milieu hydrothermal peut-être composé d'eau à l'état liquide, vapeur ou dans des conditions supercritiques. Ainsi, ces milieux méritent d'être définis afin de connaître l'évolution de leurs propriétés en fonction du couple T & P .

D'après la Figure I.4.1, l'eau existe sous différentes phases : solide, liquide et vapeur en fonction de T & P . Ainsi, l'eau démontre des propriétés physiques et structurales différentes puisque la température et la pression sont des paramètres agissant sur la mobilité des molécules au travers du mouvement brownien et sur la distance entre les molécules, respectivement.

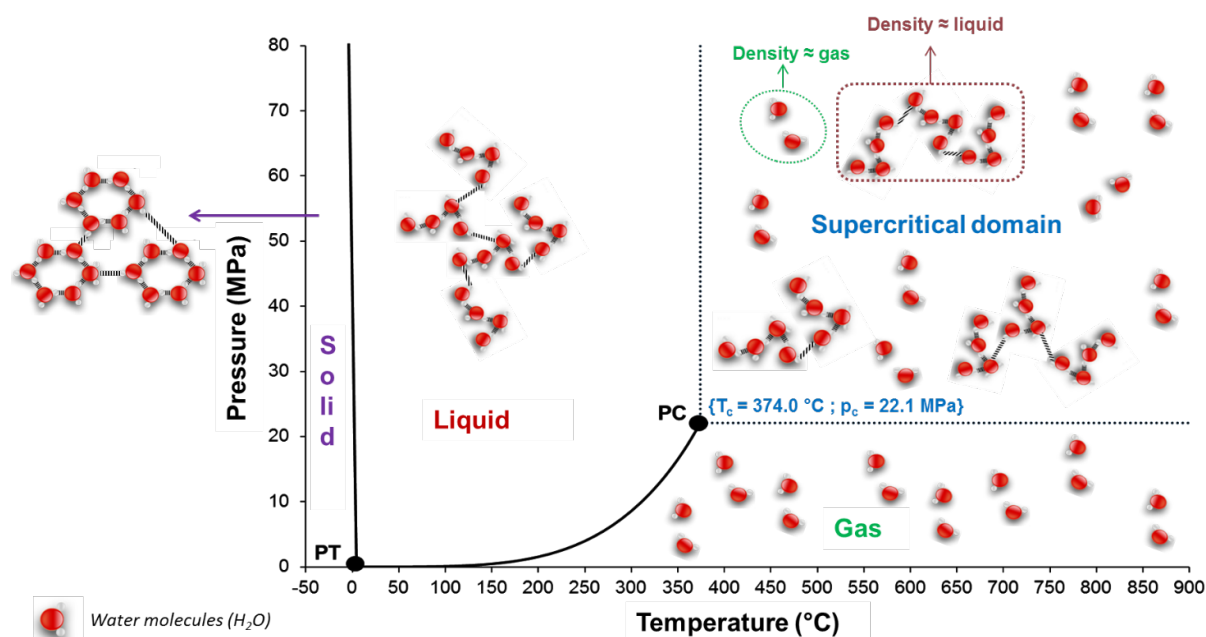


Figure I.4.1 : Diagramme de phase Pression-Température de l'eau pure. PT est le point triple ($T_{PT} = 0,01^\circ\text{C}$, $P_{PT} = 612\text{ Pa}$) et PC le point critique ($T_C = 374^\circ\text{C}$, $P_C = 22,1\text{ MPa}$). Les molécules d'eau sont dessinées schématiquement (vue plane) pour chaque état - solide, liquide et gaz - et pour les conditions supercritiques. Extrait de [Loppinet-Serani, 2008].

Par ailleurs, à haute température et haute pression, soit au delà de ses coordonnées supercritiques, l'eau est dite dans des conditions supercritiques. Ses propriétés physico-chimiques évoluent alors de façon continue des propriétés de l'eau sous forme liquide jusqu'aux propriétés caractéristiques de

la phase vapeur. D'après le Tableau I.4.1, l'eau supercritique à 400°C et 50 MPa possède une densité élevée proche de celle d'un liquide alors qu'en abaissant la pression à 25 MPa, sa densité diminue et devient proche de celle d'un gaz. En conséquence, sa constante diélectrique ϵ , son produit ionique pK_w , et sa tension de surface diminuent et sa diffusivité augmente.

Tableau I.4.1 : Propriétés physico-chimiques de l'eau en fonction des conditions de température et pression. Extrait de [Bröll, 1999]. Note : « P & T » signifie « Pressure & Temperature ».

	Room P & T water	Subcritical water	Supercritical water		Superheated steam
$T [^{\circ}\text{C}]$	25	250	400	400	400
$p [\text{MPa}]$	0.1	5	25	50	0.1
$\rho [\text{g cm}^{-3}]$	0.997	0.80	0.17	0.58	0.0003
ϵ	78.5	27.1	5.9	10.5	1
pK_w	14.0	11.2	19.4	11.9	–
$c_p [\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}]$	4.22	4.86	13	6.8	2.1
$\eta [\text{mPa s}]$	0.89	0.11	0.03	0.07	0.02
$\lambda [\text{mW m}^{-1} \text{K}^{-1}]$	608	620	160	438	55

Une seconde particularité de ces fluides est que leur longueur de corrélation est intermédiaire à celle d'un liquide et celle d'un gaz. C'est-à-dire qu'il existe, à la fois, des micro-domaines pour lesquels les propriétés du fluide sont proches de celles d'un liquide et des micro-domaines pour lesquels les caractéristiques du fluide sont proches de celles d'un gaz. En conclusion, la versatilité des fluides supercritiques en font des milieux réactifs efficaces pour diverses applications qui sont résumées en Annexe 1.

4.2. Positionnement des études de la littérature dans un diagramme P, T

Les fenêtres en pression et température de trois modèles extraits de la littérature sont représentées sur le graphique de la Figure I.4.2 et seront détaillés dans les prochaines sections. Ils ont été choisis de telle sorte à mieux comprendre la réactivité du SiC dans des solutions aqueuses et s'avèrent être des références importantes par rapport aux objectifs de la thèse.

Le premier modèle de Yoshimura et al. a été établi dans des conditions très sévères et sur des périodes allant jusqu'à 72 heures pour lesquelles les réactions d'oxydation créaient une couche de silice [Yoshimura, 1986]. Dans les milieux aqueux, des réactions d'hydrolyse peuvent également avoir lieu comme l'a montré Hirayama et al. [Hirayama, 1989]. En effet, dans le domaine sous-critique de l'eau, l'attaque du SiC dépend à la fois du pH des solutions chauffées et de la présence ou non d'oxygène.

Dans un dernier modèle décrit en détail dans l'Annexe 2, dans des conditions T & P ambiantes, Allongue a proposé un mécanisme d'hydrolyse permettant d'expliquer la dissolution de cristaux de Si dans des solutions basiques par une technique microscopique *in situ* [Allongue, 1992]. Quant aux matériaux SiC, aucun modèle de réactivité n'est proposé dans la littérature.

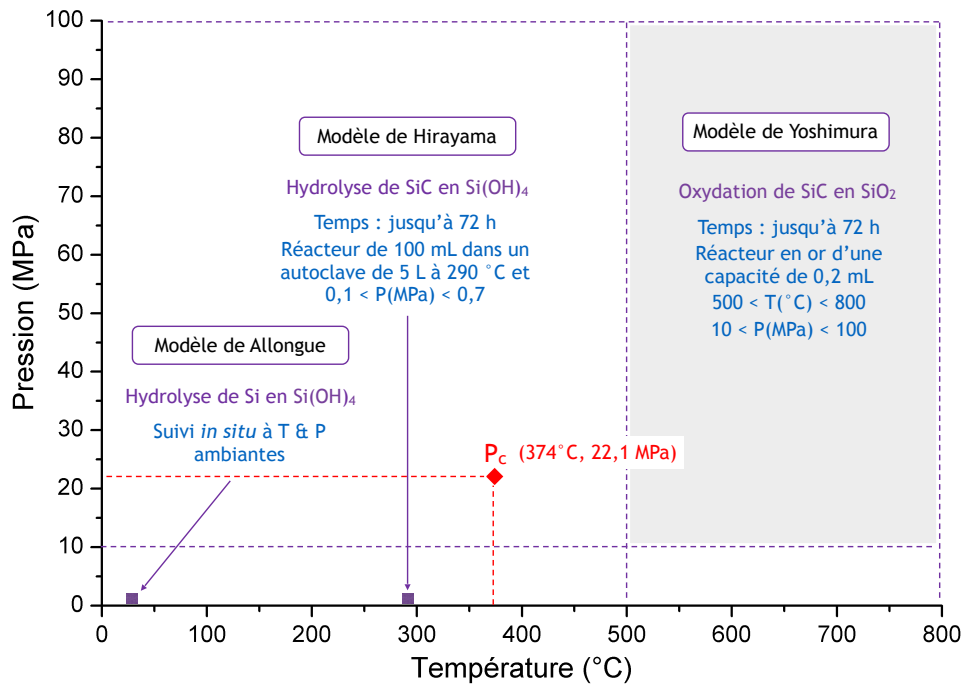


Figure I.4.2 : Diagramme de phase P, T permettant de positionner les études sur la réactivité du SiC dans des milieux aqueux en fonction de la fenêtre en température et pression et d'après la littérature. P_c : Point critique de l'eau.

Finalement, la corrosion hydrothermale du SiC, terme utilisé dans la littérature pour rendre compte de sa dégradation en milieu aqueux, peut conduire à la formation d'une couche de silice ou de composés hydrosolubles. En fait, la faible résistance des matériaux à la corrosion est due à la formation de produits de réaction stables. Ainsi, la dégradation du SiC ne dépend pas seulement de sa composition mais également de sa microstructure [Kim, 2003].

En conditions hydrothermales, elle s'effectue selon plusieurs étapes comprenant :

1. une réaction aux joints de grain,
2. le transport de l'eau le long des joints de grain vers le matériau céramique « bulk »,
3. des réactions avec les grains céramiques, comme détaillé sur la Figure I.4.3.

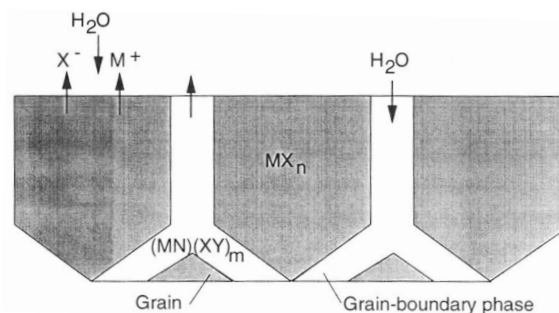
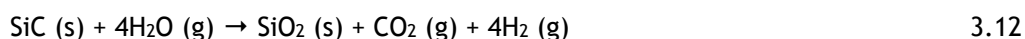
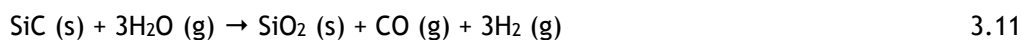


Figure I.4.3 : Représentation de la dissolution des joints et des grains des phases SiC (tels que les silicates) et transport de l'eau jusqu'au matériau « bulk ». Extrait de [Gogotsi, 1994a].

Ces réactions endommagent les propriétés mécaniques du matériau et plusieurs modèles ont été proposés pour comprendre l'interaction eau/SiC.

4.3. Modèle de Yoshimura ($500 < T(^{\circ}\text{C}) < 800$ et $10 < P(\text{MPa}) < 100$)

D'après les études précédentes sur l'oxydation sèche et humide du SiC [Nakatogawa, 1954], [Ervin, 1958], [Adamsky, 1959], son interaction avec le milieu hydrothermal est telle que :



Cependant, Yoshimura et al. ont reporté la formation d'une grande quantité de CH_4 par rapport au CO_2 [Yoshimura, 1986]. Il a alors proposé le mécanisme suivant [Singhal 1976a] :



D'après leurs résultats expérimentaux, aucune réaction ne se déroule en dessous de 500°C même sous une pression de 100 MPa. Cependant, une prise de masse de l'échantillon est observée à partir de 10 MPa et 500°C qui est caractéristique de la transformation du SiC en SiO_2 . La silice forme alors une couche qui enrobe la surface des grains de SiC et cristallise en cristobalite et tridymite au dessus de 700°C . Ces observations sont résumées sur le schéma du modèle de la Figure I.4.4.

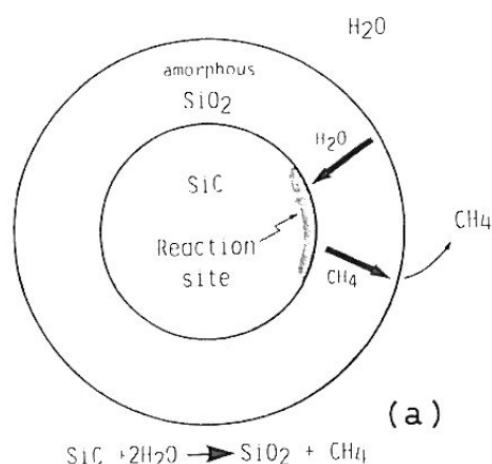


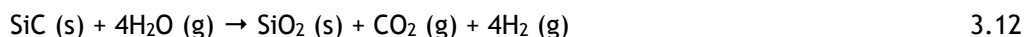
Figure I.4.4 : Représentation schématique du modèle de l'oxydation hydrothermale d'une poudre de SiC dans l'eau sous haute pression et haute température. Extrait de [Yoshimura, 1986].

Après formation de la couche d'oxyde sur le matériau, sa croissance n'est possible qu'à condition que les espèces oxydantes (H_2O ou O_2) et les produits générés (CH_4) puissent diffuser vers l'intérieur et l'extérieur de la couche, respectivement. De plus, il est probable que les espèces non polaires rencontrent des difficultés pour diffuser hors de la couche de silice qui possède un caractère hydrophile. Ainsi, le processus d'oxydation pourrait être contrôlé par la diffusion de l'espèce CH_4 ou des espèces carbonées et hydrogénées, si CH_4 se dissocie.

Il en résulte une oxydation hydrothermale du SiC en deux étapes simultanées :



ou :



En effet, à haute température, la réaction (3.12) est favorisée par rapport à la réaction (4.1). Finalement, l'oxydation du SiC s'effectue donc selon un mécanisme en deux étapes (4.1 + 4.2) ou (3.12 + 4.3) au lieu d'une seule étape (4.4) :



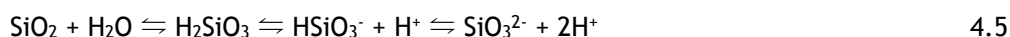
Finalement, Yoshimura et al. ont calculé des énergies d'activation de la réaction (4.1) sous 10 MPa (194 KJ/mol) qui sont plus importantes que sous 100 MPa (167 KJ/mol). Les auteurs ont proposé qu'une pression élevée favorisait l'oxydation hydrothermale du SiC puisque que les valeurs des énergies d'activation de leur procédé étaient légèrement inférieures à celles obtenues lors de l'oxydation sèche (au dessus de 200 kJ/mol). Finalement, les auteurs ont supposé que la pressurisation du système n'affectait pas le mécanisme d'oxydation du SiC et que les espèces oxydantes étaient différentes de celles sous atmosphère sèche.

D'après les auteurs, les réactions (4.1 + 4.2) ou (3.12 + 4.3) devraient être plus rapides que la réaction (4.4) puisqu'il a été montré que l'eau diffusait plus rapidement que l'oxygène à travers la couche de silice. Par conséquent, les cinétiques d'oxydation du SiC sont plus élevées lorsque l'eau est présente. Cependant, Hirayama et al. ont proposé une autre explication [Hirayama, 1989].

4.4. Modèle de Hirayama (T = 290°C dans une autoclave)

Hirayama et al. ont étudié le comportement de céramiques SiC immergées pendant 72 heures dans des solutions aqueuses de différents pH et chauffées à 290°C [Hirayama, 1989]. Les matériaux subissent une perte massique avec le temps qui se révèle être dépendante du pH, et ce, de façon plus marquée pour les solutions oxygénées que pour celles désoxygénées (Figure I.4.5).

A partir du modèle présenté par Yoshimura et al., l'oxydation du SiC s'effectuerait selon la réaction (4.1). Celle-ci contribue à l'augmentation de la masse de l'échantillon et s'oppose aux observations de Hirayama et al. En effet, les échantillons subissent une perte de masse pouvant s'expliquer par la dissolution de la silice dans l'eau :



Ainsi, les deux protons générés par la réaction permettent de comprendre la dépendance de la dégradation du SiC avec le pH des solutions aqueuses.

Plus le pH augmente, plus la réaction se déplace vers la droite et plus la perte de masse du SiC est importante. En effet, les valeurs maximales des vitesses de dissolution de la silice ont été obtenues pour les solutions les plus basiques.

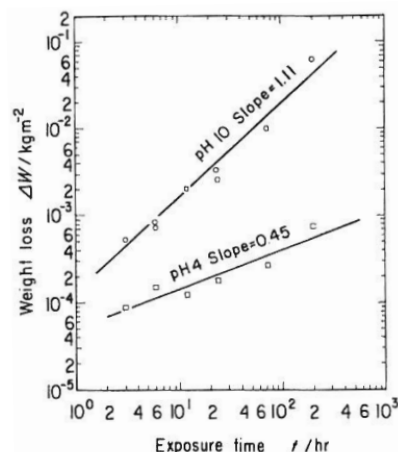
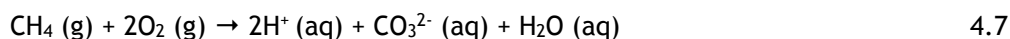


Figure I.4.5 : Evolution de la perte de masse de l'échantillon en fonction du temps d'exposition, pour une solution oxygénée ($[O_2]$ dissout égale à 32 ppm) à $290^\circ C$, à un pH de 4 et 10. Extrait de [Hirayama, 1989].

De plus, lorsque l'oxygène est dissout dans le milieu, les réactions suivantes peuvent également contribuer à l'oxydation du SiC :



Les réactions (4.1) et (4.4) contribuent au gain massique de l'échantillon de même que la réaction (4.7) peut déplacer l'équilibre de la réaction (4.1) vers la droite et contribuer à un gain massique plutôt qu'à des pertes. Cependant, les auteurs n'ont pas expliqué comment la présence d'oxygène dans le milieu aqueux pouvait générer des pertes massiques bien supérieures à celles obtenues dans des milieux sans oxygène. Puisqu'aucune couche de silice n'est identifiée à la surface, il semble qu'elle ne soit pas formée lors de la dégradation du matériau. Un nouveau modèle a alors été proposé avec la formation d'une silice hydrosoluble peu adhérente à la surface du SiC (Figure I.4.6).

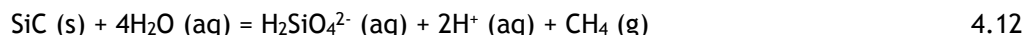
Solutions désoxygénées	
acide	(4.8) $SiC + 4H_2O = Si(OH)_4 + CH_4$
basique	(4.8) $SiC + 4H_2O = Si(OH)_4 + CH_4$
	(4.9) $Si(OH)_4 = H_2SiO_4^{2-} + 2H^+$
	(4.8 + 4.9) $SiC + 4H_2O = H_2SiO_4^{2-} + 2H^+ + CH_4$
Solutions oxygénées	
acide	(4.10) $SiC + 2O_2 + 2H_2O = Si(OH)_4 + CO_2$
basique	(4.10) $SiC + 2O_2 + 2H_2O = Si(OH)_4 + CO_2$
	(4.11) $Si(OH)_4 + CO_2 + H_2O = H_3SiO_4^- + CO_3^{2-} + 4H^+$
	(4.10 + 4.11) $SiC + 2O_2 + 2H_2O = H_3SiO_4^- + CO_3^{2-} + 4H^+$

Hypothèse de la formation d'une silice hydrosoluble :

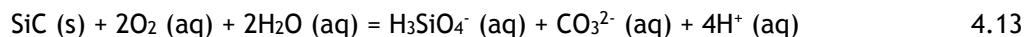
Figure I.4.6 : Modèle de dissolution et des réactions lors de l'immersion du SiC dans de l'eau oxygénée et désoxygénée à $290^\circ C$, selon l'hypothèse qu'une silice hydrosoluble se forme à la place d'une couche d'oxyde solide. Extrait de [Hirayama, 1989].

Les réactions globales de l'oxydation du SiC dans un milieu basique sont :

- Pour des solutions désoxygénées (4.8 + 4.9) :



- Pour des solutions oxygénées (4.10 + 4.11) :

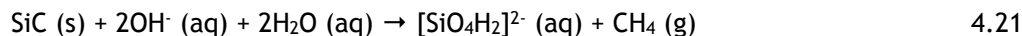


Dans des conditions de température et pression basses, le modèle développé par Hirayama et al. montre que la corrosion hydrothermale du SiC ne produit pas toujours une couche de silice protectrice à sa surface, contrairement au modèle de l'oxydation hydrothermale développé par Yoshimura et al. qui s'applique dans des conditions de température et pression élevées. Ici, la dégradation du SiC s'explique par la formation d'une silice hydrosoluble.

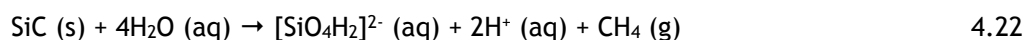
De façon surprenante, lors de la corrosion hydrothermale du SiC, l'oxygène présent en faible quantité intervient dans de multiples réactions. Par exemple, il réagit avec le SiC pour produire de la silice, d'après l'équation (4.4), et également avec CH_4 (4.7) qui est un produit de réaction issu de l'oxydation du SiC par l'eau (4.1). Contrairement à cela, l'eau ne joue pas le rôle d'espèces oxydantes mais intervient dans la dissolution de la silice créée, ce qui déplace l'équilibre de la réaction (4.5) vers la droite.

Pour conclure, la production d'une couche d'hydroxyde de silicium nous permet de comprendre pourquoi les vitesses d'oxydation du SiC sont très élevées dans les milieux aqueux. De plus, l'intervention multiple de l'oxygène dans ce processus pourrait être une des explications concernant les pertes massiques importantes du matériau dans des solutions oxygénées.

Il apparaît alors une preuve de l'existence d'une synergie entre l'eau et l'oxygène. Finalement, le modèle de dissolution du SiC dépend du pH du milieu, donc la corrosion s'effectue au travers de réactions d'hydrolyse. Pour mieux comprendre les réactions d'hydrolyse des atomes de Si par l'eau nous nous sommes intéressés à une étude réalisée par Allongue [Allongue, 1992]. Celui-ci a proposé un modèle de dissolution du cristal de Si dans une solution basique qui démontre une bonne corrélation avec le modèle de dissolution du SiC proposé par Hirayama et al. A partir de ce modèle qui est détaillé en Annexe 2, le cristal de Si peut être remplacé dans l'équation (4.20) par notre matériau SiC tel que :



Du méthane serait donc relargué à la place de l'hydrogène. Puis, si l'eau est seule à participer à l'oxydation, l'équation se transforme alors :



La réaction (4.22) est alors identique aux réactions de dégradation du SiC établies par le modèle de Hirayama pour des solutions désoxygénées, ce qui tend à valider ce dernier modèle.

4.5. Conclusion

Tout d'abord, nous avons mis en avant les spécificités de l'eau sous différentes conditions de température et pression. Dans ce contexte, nous avons pu détailler les résultats issus de la littérature concernant l'interaction du matériau SiC avec différents milieux aqueux.

Trois modèles ont donc vu le jour afin d'étudier leur réactivité dans des environnements chimiques différents du fait de leur utilisation en tant que pièces de haute-performance et qui sont soumises à d'importantes contraintes mécaniques dans des atmosphères agressives. La compréhension de ces phénomènes permettra de proposer des solutions à deux niveaux : soit avec une action sur le phénomène en lui-même pour tenter de l'annihiler, ou soit une action sur le matériau SiC pour améliorer sa résistance.

Le premier modèle d'oxydation hydrothermale du SiC développé par Yoshimura et al. mène à la formation d'une couche d'oxyde au travers de laquelle les espèces oxydantes et celles issues de la réaction doivent diffuser. Les auteurs en concluent que la grande réactivité de l'eau avec la silice permet aux espèces oxydantes, H_2O et O_2 , de diffuser plus rapidement à travers SiO_2 , en corrélation avec le modèle de diffusion-réaction à travers les oxydes élaboré par Doremus. Quant au modèle développé par Hirayama, il ne considère pas la formation de la couche d'oxyde à la surface du matériau mais propose celle d'une silice hydrosoluble qui est peu ou non protectrice. Bien que sa présence n'a pu être confirmée, ce modèle corrèle avec celui de la dissolution du cristal de Si dans une solution basique proposée par Allongue. En effet, les hydrolyses successives des atomes de Si mènent à la formation de l'acide silicique, de forme $Si(OH)_4$, qui est hydrosoluble.

Ces études soulignent l'existence de différentes réactions avec le matériau SiC dans un milieu aqueux et la possibilité de favoriser l'une d'entre elles en fonction des conditions opératoires. Il apparaîtrait intéressant d'exploiter cette réactivité pour modifier la fonctionnalité de surface de tels matériaux. C'est ainsi que, dans la littérature, les études de corrosion hydrothermale ont laissé place à l'étude et au développement de traitements de surface des matériaux SiC en conditions hydrothermales. Par exemple, il a été montré la possibilité de générer une couche de C à leur surface. Ceci fera donc l'objet de la partie suivante.

5. Applications à la formation de couches de carbone

Dans la continuité des travaux de Yoshimura et al., Gogotsi et al. ont étudié la dégradation de céramiques à base de Si dans des milieux hydrothermaux sous haute température (400 à 800 °C) et pression (10 à 100 MPa) [Gogotsi, 1994a]. Gogotsi et al. ont démontré qu'il était possible de contrôler les réactions de dégradation du SiC et de fonctionnaliser leur surface [Gogotsi, 2000]. En effet, le procédé hydrothermal permet l'attaque sélective des atomes de Si à l'origine de leurs nouvelles propriétés de surface, comme illustré sur la Figure I.5.1 :

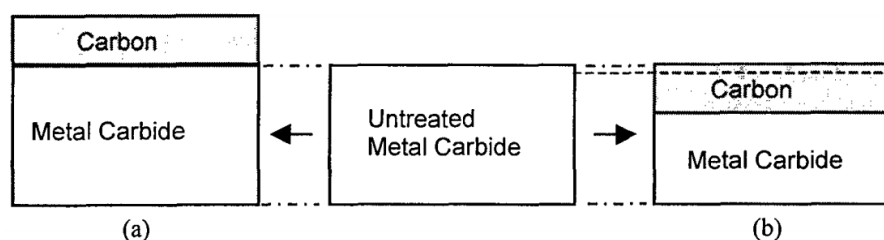


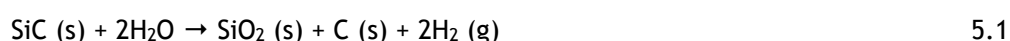
Figure I.5.1 : Revêtement carboné obtenu par a) déposition en phase vapeur (CVD) et b) attaque sélective du carbure en conditions hydrothermales. Extrait de [Gogotsi, 2000].

Par comparaison avec la technique de dépôt en phase vapeur, ce procédé permet la formation du film directement à partir de la surface de la fibre, limitant ainsi les problèmes d'adhésion. Nous allons tout d'abord détailler les réactions chimiques se déroulant lors de ce traitement, puis nous étudierons la croissance de la couche en fonction des conditions opératoires pour, finalement, terminer par le mécanisme.

5.1. Fonctionnalisation de surface du SiC avec une couche de C

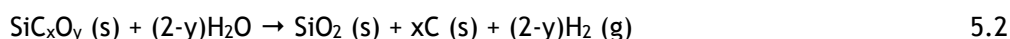
Les travaux de Gogotsi et Yoshimura ont consisté à appliquer le concept de traitement hydrothermal supercritique aux céramiques SiC dans la continuité des recherches menées par Yoshimura et al. [Yoshimura, 1986] et Hirano et al. [Hirano, 1989]. D'une part, Hirano et al. ont découvert la capacité des matériaux carbonés à s'organiser sous forme de graphite dans un milieu hydrothermal à 900 °C et sous une pression de 1000 MPa. D'autre part, Yoshimura et al. ont remarqué que les matériaux du type SiC pouvaient interagir avec le milieu hydrothermal à partir de 500 °C et 10 MPa.

Ainsi, le traitement des matériaux SiC (sous forme d'un cristal ou d'une pastille α -SiC, de poudre α - et β -SiC ou, encore, de plaquettes β -SiC) conduit à la formation d'un film de C lorsque la température est supérieure à 500 °C et entre 10 et 100 MPa [Gogotsi, 1994c], [Gogotsi, 1995b] :



Les auteurs ont également mis en évidence la formation de C à partir d'un autre matériau à base SiC. En effet, le traitement de surface d'une fibre SiC de 1^{ère} génération en milieu hydrothermal est possible entre 300 et 600 °C sous 100 MPa [Gogotsi, 1995b].

Cette attaque commence à partir de 300-450°C selon la réaction suivante :



où le C libre est responsable de la formation d'une couche riche en C. Cependant, plusieurs autres phénomènes pourraient être à l'origine de la présence de C à la surface de matériaux de type SiC.

Trois sources ont été identifiées par les auteurs :

- Le C libre présent dans le matériau initial sous forme de USB, pour les poudres B-SiC et les fibres de 1^{ère} génération (de types Nicalon et Tyranno),
- Le C pouvant précipiter de 'fluides C-O-H' qui se créent dans de telles conditions [Jacobson, 1995]. La formation de ces fluides sera abordée dans le chapitre IV, lors des rappels bibliographiques sur les études de stabilité thermodynamique du matériau SiC,
- Le C issu de la réaction d'espèces carbonées générées *in situ* dans un fluide dont la phase dominante est l'eau. Cela favoriserait la croissance de particules de diamant [Devries, 1990] :



Puisque CH₄ et CO₂ ne sont pas stables à haute température, la réaction est alors possible d'un point de vue thermodynamique [Rumble, 1986].

En comparaison, le procédé CVD est généralement utilisé pour la production de tels films mais ne permet pas un contrôle précis du dépôt. De plus, les fibres peuvent être légèrement endommagées lors de celui-ci. Ainsi, ce procédé hydrothermal présente l'avantage de générer un film de C par croissance à la surface du matériau. Cependant, un de ses inconvénients majeurs est la mise en oeuvre d'une gamme de pression élevée (jusqu'à 100 MPa soit 1000 bar). Néanmoins, il offre la possibilité de traiter le matériau sous n'importe quelle forme (poudre, pastille, fibres, plaquettes et cristaux) et de pouvoir contrôler la nature, les propriétés structurales et l'épaisseur du film de 10-20 nm à 1-2 µm en fonction des conditions expérimentales.

5.2. Influence des paramètres sur la formation de la couche de C

L'influence des paramètres opératoires sur la formation de C en milieu hydrothermal est multiple :

- i) La température et le temps de traitement modifient la nature de la couche. Un C amorphe peut évoluer vers une structure graphitique sous des conditions extrêmes,
- ii) Dans des conditions trop extrêmes, le taux de C tend vers un maximum,
- iii) A haute température (> 600°C) et des temps longs (> 25 h), le C de la couche est oxydé. Dans ces conditions, le milieu hydrothermal peut entraîner la gazéification du C selon :

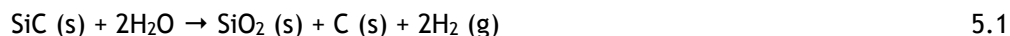




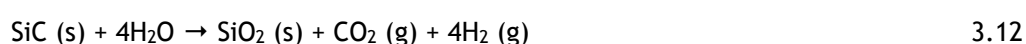
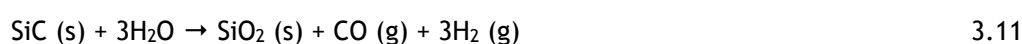
iv) Le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}:\text{SiC}$ influe sur la quantité et la nature des produits. D'après les calculs thermodynamiques réalisés à l'équilibre, il apparaît que [Jacobson, 1995] :

- Pour des *rapports molaires faibles* (1:10), le C et la silice sont générés,
- Pour des *rapports molaires intermédiaires* (2:1), de même, le C et la silice sont produit mais la silice se dissout dans le milieu. En conséquence, l'équilibre de la réaction (5.1) peut se déplacer vers la droite permettant une augmentation significative de l'épaisseur du film de C,
- Pour des *rapports molaires élevés* (10:1), ni le C ni la silice sont identifiés sachant que la limite de résolution des analyses réalisées est de l'ordre du nanomètre. Il se peut que le C ait été oxydé par l'eau et la silice, dissoute par le milieu.

Egalement, il se peut que pour des rapports molaires intermédiaires et des temps longs, la silice précipite dans le milieu [Kase, 1987]. Il existe alors une compétition entre les réactions d'oxydation à basse température et en conditions hydrothermales. Pour mieux comprendre ce phénomène, un traitement hydrothermal sur les fibres SiC a été réalisé à une température comprise entre 300 et 600°C sous 100 MPa et pendant 25 heures. Les auteurs remarquent la formation d'une couche riche en C à leur surface selon la réaction suivante [Gogotsi, 1994d] :



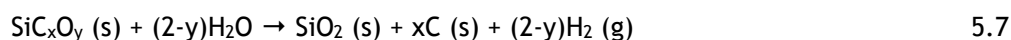
Cette réaction domine par rapport à la formation de la silice :



D'après l'étude de la stabilité thermodynamique de la fibre avec l'eau, il semble que l'obtention de C ne soit possible que lorsque le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}:\text{SiC}$ est de 2:1 [Jacobson, 1995], [Kraft, 1998]. En conséquence, la formation de silice et l'absence de C reportées dans le modèle développé par Yoshimura et al. [Yoshimura, 1986] s'explique du fait d'un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}:\text{SiC}$ faible (< 1:1). Egalement, pour des rapports molaires plus importants (> 10:1), la silice formée est de type hydrosoluble et le modèle développé par Hirayama et al. apparaît valide [Hirayama, 1989]. Finalement, la présence ou l'absence de C sur la surface de la fibre est liée à la valeur du rapport molaire $\text{H}_2\text{O}:\text{SiC}$. Egalement, la prédominance des réactions engendrées lors du traitement (soit l'oxydation SiC soit l'hydrolyse du SiC) dépend principalement de la température de traitement.

Gogotsi et al. ont donc identifié les réactions à l'origine de la modification de la surface d'une fibre de 1^{ère} génération en fonction de la température. A 300°C, la dissolution de la phase d'oxycarbure de Si et de la silice commence puisque les résultats AES montrent l'absence d'atomes d'oxygène à

la surface des fibres Tyranno. La réaction de corrosion étant lente, le traitement n'affecte pas les propriétés mécaniques des fibres [Gogotsi, 1995c]. Puis, à partir de 400°C, une fine couche de C faiblement protectrice se forme et la silice est dissoute dans le milieu de réaction selon :



Ainsi, la phase d'oxycarbure se dégrade sérieusement, donc le module d'Young et la résistance à la rupture de la fibre diminuent de même que son diamètre effectif. A 500°C, la corrosion des grains SiC cristallins mène à la formation d'un film dense et épais, d'après l'équation (5.1). La couche ainsi obtenue est hautement protectrice et adhésive à la surface. Au dessus de 800°C, la silice qui cristallise en cristobalite et quartz, possède une cinétique de dissolution plus lente. Il en résulte une croissance limitée de la couche de C. Puis, le traitement hydrothermal consomme entièrement la fibre lorsque la température et la durée de traitement sont élevées.

Ainsi la température et le rapport molaire H₂O:SiC utilisé lors du traitement hydrothermal contrôlent la chimie de surface de la fibre. Comment s'effectue l'attaque de l'eau ?

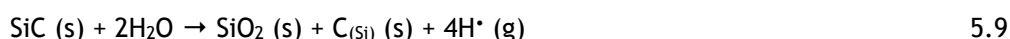
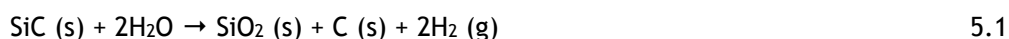
5.3.Mécanisme du traitement hydrothermal

En premier, une étude approfondie des matériaux avant et après traitement a été réalisée par spectroscopie Raman et Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), par analyse des électrons Augers (AES) et par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et des rayons X (RX). Tout d'abord, la spectroscopie Raman révèle la présence de liaisons C-C avec des atomes de C hybridés sp³ à la surface du SiC après traitement hydrothermal [Gogotsi, 1996a], [Gogotsi, 1996b]. De plus, plusieurs allotropes du C peuvent être obtenus pour des traitements dont la température est comprise entre 300 et 800°C et pour une pression inférieure à 500 MPa. Quant à la spectroscopie FTIR, elle permet de révéler la présence de liaisons C-H et de liaisons C-C (C sp³). D'après les diffractogrammes RX et des électrons lors de l'analyse MET, la réflexion à 2,06 Å est assignée à la diffraction des plans {111} du diamant alors que son signal n'est pas identifié sur le spectre Raman. En effet, les auteurs n'ont pas observé la bande à 1332 cm⁻¹ qui est caractéristique de la structure cubique d'un diamant très organisé [Badzian, 1993], et n'ont donc pas pu prouver sa présence.

Finalement, Gogotsi et al. ont tenté de justifier la création de liaisons sp³ et leur évolution vers une structure cubique telle que celle du diamant lors du traitement hydrothermal du SiC [Gogotsi, 1996a] sur la base de plusieurs éléments :

- i) La présence d'un bon *substrat* puisque la structure cubique du matériau B-SiC pourrait orienter la croissance du C sous la forme cristalline du diamant,
- ii) La formation d'*hydrogène* au cours du traitement puisqu'il joue un rôle important dans la croissance du diamant,

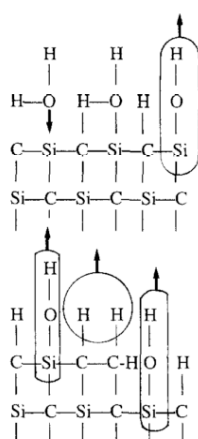
- iii) La présence de *liaisons sp^3 tétraédriques* dans le matériau initial. En effet, après réorganisation, ces liaisons pourraient donner lieu à un réseau cubique plutôt que graphitique pour des raisons énergétiques,
- iv) *L'oxydation* préférentielle des liaisons sp^2 par l'eau. Il se pourrait que ces réactions donnent lieu à la formation de nucléi de C si l'on scinde la réaction (5.1) en deux, tel que :



Avec $\text{C}_{(\text{Si})}$, un atome de C qui possède encore une liaison avec un atome de Si et qui pourrait servir de nucléi pour la croissance du diamant.

Pour démontrer cela, Gogotsi et Yoshimura ont étudié la synthèse de diamant par croissance hydrothermale [Gogotsi, 1995a]. Ils réussirent à synthétiser des diamants à partir de germes de diamant sur une poudre B-SiC pour des températures de 700 à 750°C et des pressions comprises entre 100 et 500 MPa. Plus tard, Gogotsi et Nickel utilisèrent différents précurseurs afin de créer des films et cristaux de diamant en conditions hydrothermales [Gogotsi, 1997b]. Ils sont parvenus, notamment, à transformer du C amorphe en fins cristaux de diamant avec un faible rendement. Dans ce cas-ci, la bande à 1330 cm^{-1} apparaît sur les spectres Raman des surfaces traitées. De plus, ces régions cristallines ont été observées et identifiées par analyse MET bien qu'elles ne représentent qu'un pourcentage massique faible (1%) de la poudre. Pour terminer, il a été montré que la présence d'hydrogène dans le milieu de croissance du C permettait de stabiliser sa conversion en structure de type diamant [Gogotsi, 2001].

Enfin, la possibilité de créer du diamant a permis de mieux comprendre l'attaque des atomes de Si du matériau SiC par le milieu hydrothermal et le mécanisme suivant est proposé (Figure I.5.2) :



Le procédé s'effectue en trois étapes :

1. Interaction de la molécule H_2O avec la surface du matériau B-SiC,
2. Stabilisation des chaînes pendantes par formation de liaisons C-H,
3. Création de silice hydratée et de H_2 suivie par la formation de liaisons C sp^3 .

Figure I.5.2 : Schéma 2D du mécanisme de la formation de diamant. Extrait de [Gogotsi, 1996a].

Du fait d'une gamme de pression très élevée (jusqu'à 100 MPa), l'industrialisation de ce traitement de surface hydrothermal est compromise.

5.4. Conclusion

D'après les études sur la réactivité du SiC en milieu hydrothermal, il apparait que les atomes de Si sont attaqués sélectivement par l'eau supercritique et qu'il s'en suit la formation d'une couche riche en C à la surface du matériau.

Cependant, le traitement hydrothermal proposé par Gogotsi et al. est très sensible aux propriétés physico-chimiques du milieu, mais également au rapport molaire $H_2O:SiC$. En effet, il est possible de favoriser certaines réactions en fonction des paramètres opératoires. Il en résulte l'observation de différents phénomènes à l'origine des quatre modèles de l'attaque du SiC par l'eau décrits précédemment dont les réactions sont listées dans le Tableau I.5.1.

Pour tous les rapports molaires, il semble possible, à la fois, d'hydrolyser la phase cristalline SiC à partir de 500°C et de produire du C et de la silice. Dans le cas d'une température inférieure à 500°C et un rapport molaire élevé, l'hydrolyse du SiC ne mène qu'à la formation de méthane et d'espèces hydrosolubles de la silice. Alors que pour une température supérieure à 500°C, une grande quantité d'eau permet d'augmenter à la fois la production de C et la dissolution de la silice. Cependant, le C produit est directement consommé par des réactions d'oxydation et il est difficile d'observer la formation de C à la surface de SiC. Pour des rapports molaires faibles, la quantité d'eau étant faible, peu de C est produit et la silice n'est pas entièrement dissoute dans le milieu.

Egalement, aucune réaction n'est observée pour des températures inférieures à 500°C et le C est oxydé de façon significative à partir de 600°C. Enfin, pour des rapports molaires intermédiaires, du C peut être obtenu suite à l'hydrolyse des phases amorphes et cristallines du matériau SiC, à partir de 300°C, dans le premier cas, et de 500°C, dans le second. Egalement, la silice est dissoute sur toute la gamme de température et le C est oxydé dès 500°C. Finalement, pour des rapports molaires supérieurs à 1:1, le C peut précipiter à partir du fluide 'C-O-H' qui se forme dans le milieu hydrothermal.

Dans tous les cas, la pression de référence reste très élevée (100 MPa).

Tableau I.5.1 : Récapitulatif des réactions d'oxydation et d'hydrolyse en compétition lors du traitement du SiC dans un milieu aqueux en fonction de la nature du matériau (SiC ou SiCO) et de la température pour une pression de 10, de 100 et 0,1 MPa selon les études de Yoshimura et al., Gogotsi et al. et Hirayama et al. couplé à Allongue, respectivement.

Température	$H_2O:SiC = 1:10$ (sous 10 MPa)	$H_2O:SiC = 2:1$ (sous 100 MPa)	$H_2O:SiC = 10:1$ (sous 0,1 MPa)
Observations	Dépôt de C et dissolution de la silice (étude de <i>Yoshimura et al.</i>)	Formation d'un film de C et dissolution de la silice (étude de <i>Gogotsi et al.</i>)	Dissolution de la silice (étude de <i>Hirayama et al.</i> et <i>Allongue</i>)
300 °C	Pas de réactions	$SiC_xO_y + (2-y)H_2O \rightarrow SiO_2 + xC + (2-y)H_2$ $SiO_2 + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H^+$	$SiC + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + CH_4$
400 °C			
500 °C	$SiC + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + C + 2H_2$ $SiC + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + CH_4$ $O_2 + CH_4 \rightarrow CO_2 + 2H_2$	$SiC + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + C + 2H_2$ $SiC_xO_y + (2-y)H_2O \rightarrow SiO_2 + xC + (2-y)H_2$ $SiO_2 + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H^+$ $CO_2 + CH_4 \rightarrow 2C + 2H_2O$ $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $2C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + CH_4$ $3C + 2H_2O \rightarrow 2CO + CH_4$	$SiC + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + C + 2H_2$ $SiC_xO_y + (2-y)H_2O \rightarrow SiO_2 + xC + (2-y)H_2$ $SiO_2 + H_2O \rightarrow SiO_3^{2-} + 2H^+$ $CO_2 + CH_4 \rightarrow 2C + 2H_2O$ $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $2C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + CH_4$ $3C + 2H_2O \rightarrow 2CO + CH_4$
600 °C	$SiC + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + C + 2H_2$ $SiC + 3H_2O \rightarrow SiO_2 + CO + 3H_2$ $SiC + 4H_2O \rightarrow SiO_2 + CO_2 + 4H_2$		

6. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons pu exposer clairement l'intérêt grandissant des matériaux CMCs de type SiC/SiC pour des applications de haute-technologie. Egalement, il a été possible d'identifier une limite majeure à leur utilisation dans le domaine de l'aérospatial du fait de leur instabilité sous différentes atmosphères. En effet, il apparaît nécessaire de développer de nouvelles technologies permettant la modulation des propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements de surface des fibres SiC afin d'augmenter la résistance chimique des fibres et d'optimiser leur compatibilité avec la matrice étant donné le rôle majeur de l'interphase sur la performance des matériaux composites.

C'est pour cela que la seconde partie de l'étude bibliographique relate les avancées majeures liées aux études mécanistiques et cinétiques de la dégradation des matériaux SiC à haute température dans des atmosphères de natures diverses. Tout d'abord, Deal et Grove ont établi un modèle cinétique de l'oxydation du silicium dans des conditions d'oxydation en voies sèche et humide [Deal, 1965]. Lorsque le matériau est oxydé, le Si se transforme en silice et sa croissance suit deux régimes. Le premier régime étant parabolique, un mécanisme de diffusion contrôle la croissance de la couche d'oxyde contrairement au second qui est linéaire et dont l'étape limitante est la réaction chimique à l'interface oxyde/Si. Plusieurs études montrent que ce modèle permet de décrire le comportement des matériaux SiC; il a ainsi été largement utilisé pour calculer les cinétiques d'oxydation de ces matériaux en présence ou en l'absence d'eau.

Les études de la littérature révèlent que les espèces oxydantes présentes dans une atmosphère humide, à savoir O_2 et H_2O , participent toutes deux à l'oxydation du SiC. En effet, la solubilité de l'eau dans la silice étant mille fois supérieure à celle de l'oxygène et celui-ci possédant une diffusion à travers la couche de silice 100 fois plus rapide que l'eau, il apparaît que ces deux molécules ont le pouvoir d'atteindre l'interface oxyde/SiC. D'après certains résultats, il semblerait que la présence de ces deux molécules explique l'accélération des cinétiques d'oxydation sous des atmosphères humides. En effet, l'eau peut faciliter le transport de l'oxygène à travers la couche du fait de sa réaction avec la silice qui tend à diminuer son « étanchéité » vis-à-vis de l'oxygène. La réaction de l'eau avec la silice peut également former des espèces volatiles. Ainsi, les cinétiques de croissance de la couche de silice sont modifiées et il est nécessaire d'introduire un nouveau modèle, le modèle paralinéaire qui décrit un régime d'oxydation dit mixte. Dans ce contexte, une couche de silice peu dense, poreuse et faiblement protectrice se forme.

Comme nous le voyons plusieurs phénomènes sont observés lors de l'oxydation du matériau en présence d'eau. Nous pouvons alors nous interroger sur le rôle de l'eau et sa capacité à réagir avec le SiC. Par conséquent, dans la troisième partie nous nous sommes concentrés sur trois modèles expliquant les différents mécanismes qui apparaissent lorsque le SiC est en contact avec un milieu aqueux.

Tout d'abord, dans des conditions de température et de pression élevées, Yoshimura et al. ont proposé que l'oxydation du matériau SiC menait à la formation de silice avec dégagement de CH_4 [Yoshimura, 1986]. D'un autre côté, Hirayama et al. ont défini un mécanisme dans lequel le traitement du SiC dans des solutions aqueuses chauffées à 290°C engendrait la formation d'une couche non protectrice de silice hydratée [Hirayama, 1989] puisque la couche d'oxyde n'était pas identifiée à la surface du matériau. Cependant, les produits de réaction n'ont pas été déterminés de façon évidente. Néanmoins, le dernier modèle est en accord avec la formation d'une silice hydratée sous la forme d'acide silicique. En effet, Allongue et al. ont élaboré un mécanisme de dissolution d'un cristal de Si dans une solution basique par des étapes successives d'hydrolyse des atomes Si [Allongue, 1993]. Ils ont montré également que ces réactions dépendent du pH en accord avec les observations faites par Hirayama et al.

En conclusion, le comportement du SiC face à l'oxydation et l'hydrolyse est complexe puisque plusieurs réactions sont en compétition. En effet, d'autres études sur le traitement hydrothermal du SiC ont révélé que pour un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}:\text{SiC}$ particulier, une couche riche en C se formait à la place d'une couche de silice [Gogotsi, 1994c]. Ce revêtement carboné trouve des applications dans de nombreux domaines [Pierson, 1993] puisqu'il permet d'augmenter la capacité de frittage des céramiques et, de contrôler leurs propriétés conductrices. Egalement, un film de C graphite possède un faible coefficient de friction et peut donc être utilisé comme agent de lubrification alors qu'un film de C diamant possède des propriétés abrasives du fait de sa grande dureté et résistance. De son côté, le carbone amorphe démontre des propriétés tribologiques intéressantes lié à un taux de C sp^3 élevé [Ahn, 2001]. Il fait partie de la catégorie des « Diamond-like Carbon » (DLC) et est défini comme un C amorphe tétraédrique (t-aC) [Robertson, 2002]. Ces matériaux sont des composants clefs de l'industrie du stockage numérique puisqu'ils sont processable sous la forme de films très fins, peu rugueux et démontrent des propriétés barrières à l'érosion et la corrosion [Neuville, 2014]. Etant donné que la taille des composants électroniques doit être constamment minimisée, l'épaisseur de ces films doit pouvoir l'être également. Ainsi, la réduction de l'épaisseur des films t-aC à quelques nanomètres tout en maintenant une faible rugosité et des propriétés barrières et tribologiques apparaît comme un véritable défi [Casiraghi, 2005].

On comprend mieux l'enjeu de la maîtrise du procédé de traitement des matériaux SiC à produire des films de C de bonnes qualités et aux propriétés modulables. Par exemple, dans le cas des composites à matrice céramique, l'interphase carbonée existante entre la fibre et la matrice doit pouvoir être optimisée en terme de rugosité, porosité, épaisseur et de compatibilité chimique (composition) afin que le composite puisse jouir des propriétés de renforcement des fibres. Le procédé développé par Gogotsi et Yoshimura s'avère intéressant; de plus, il s'adapte à toutes formes de matériaux SiC (poudre, cristaux, plaquettes, fibres ou substrats) et de cristallinités (cristaux uniques ou grains, forme α - et β , et fibre amorphe). Son inconvénient majeur est la sévérité des conditions de température ($500 < T(^{\circ}\text{C}) < 800$) et de pression ($10 < P(\text{MPa}) < 100$)

employées qui a limité les essais à plus grande échelle (avec de plus gros volumes) et, ainsi, l'industrialisation du traitement.

Sur la base de cette étude bibliographique, nous proposons dans la suite de ce manuscrit, l'étude d'un procédé de traitement de fibres SiC de 1^{ère} génération dans des conditions hydrothermales moins extrêmes que celles déjà proposées en vue de développer un traitement de surface efficace et potentiellement industrialisable.

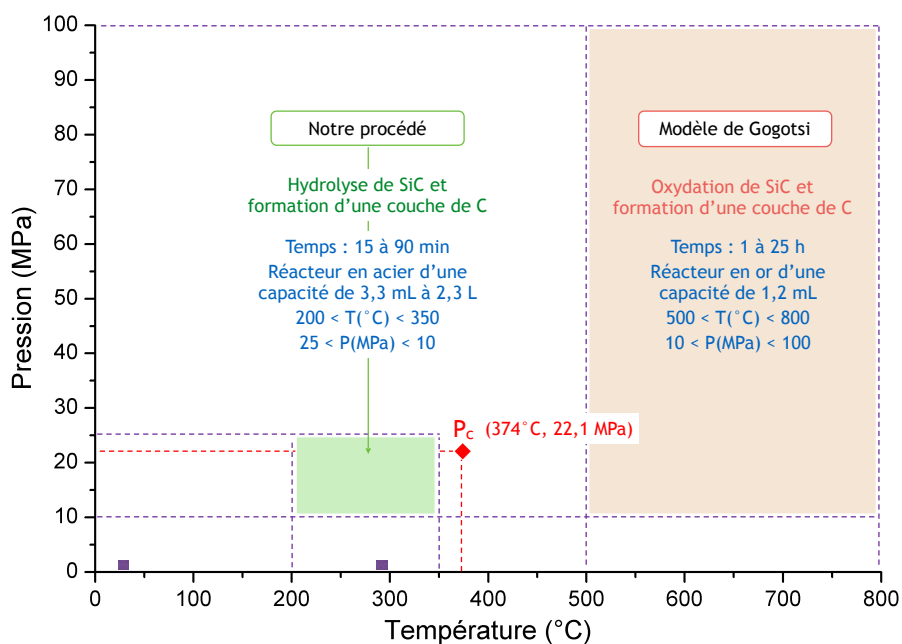


Figure I.5.3 : Positionnement de notre fenêtre de travail sur le diagramme de phase P, T par rapport aux domaines déjà étudiés dans la littérature. P_c : Point critique de l'eau.

Comme nous le montre le diagramme de la Figure I.5.3, notre domaine d'étude va s'étendre de 200 à 350 °C et de 10 à 25 MPa. La faisabilité de créer une couche de C à la surface des fibres NL 200 dans ces conditions a été démontrée lors d'une recherche post-doctorale qui sera succinctement abordée dans le chapitre III. Il s'en est suivi un dépôt de brevet à l'origine de ces travaux de thèse.

Les objectifs de ma thèse sont multiples. D'un point de vue *chimie*, les réactions s'établissant lors du traitement seront identifiées ainsi que leur cinétique. D'un point de vue *procédé*, le traitement sera adapté à un fonctionnement en mode semi-continu puisque jusqu'à présent les conditions de haute pression et haute température ne permettaient pas de l'envisager. Le fait de renouveler le milieu réactif en continu permet d'augmenter les cinétiques de réaction à la surface de la fibre et ainsi de diminuer la durée du procédé. Il s'en suivra une étude paramétrique dans le but de déterminer l'influence des conditions opératoires sur les propriétés de surface des fibres.

Enfin, nous aurons la possibilité de développer le traitement sur des tissus dans le but d'optimiser leurs propriétés de surface afin de les utiliser dans la fabrication des CMCs. Si leurs propriétés de surface sont équivalents à ceux traités selon le procédé utilisé par Safran Ceramics, les CMCs démontreront un comportement mécanique en conformité avec les objectifs du cahier des charges et notre procédé hydrothermal sera validé.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

Sommaire

1. Introduction	53
2. Montages expérimentaux	53
2.1. Dispositif pour le traitement des fibres sous forme de mèches	53
2.2. Dispositif pour le traitement des fibres sous forme de tissus	54
3. Méthodes de caractérisation de la surface des fibres	56
3.1. Interaction d'un rayonnement avec la matière	56
3.2. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	58
3.2.1. Paramètres d'analyse	58
3.2.2. Préparation des échantillons	58
3.2.3. Traitement des données	59
3.3. Spectroscopie d'Electrons Auger (AES)	62
3.4. Mesure de la rugosité de surface par Microscopie à Force Atomique (AFM)	64
3.5. Spectroscopie Raman	65
3.6. Analyses EELS	67
4. Conclusion	69

1. Introduction

Dans ce chapitre II, les réacteurs utilisés lors de notre étude seront exposés. Puis, les caractéristiques techniques des appareils utilisés et des méthodes d'analyse seront détaillées. Comme nous le montre le schéma de la Figure II.1.1, ces différentes techniques nous permettent d'analyser le milieu réactif et de déterminer les propriétés de surface des fibres afin de nous aider à la compréhension du procédé hydrothermal.

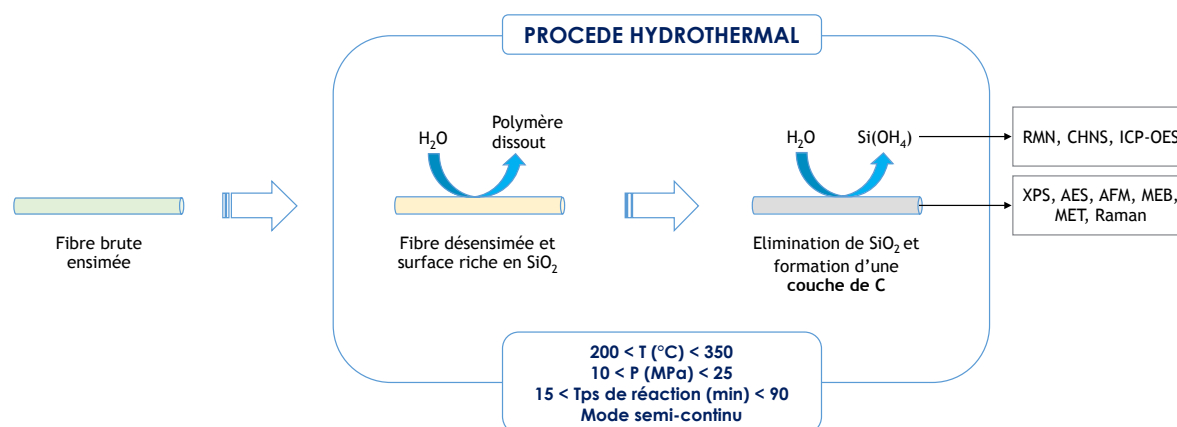


Figure II.1.1 : Représentation schématique du procédé hydrothermal avec les différentes étapes du traitement de surface des fibres et les différentes techniques d'analyse utilisées.

2. Montages expérimentaux

Deux montages expérimentaux ont été construits pour permettre le traitement des fibres SiC sous différentes formes. Le premier montage possède un réacteur tubulaire d'une capacité de 3,3 mL permettant de traiter la surface d'une mèche continue d'environ 60 cm de long. Quant au second, il possède un réacteur de 2,3 L afin de réaliser le traitement de fibres sous la forme de tissus 2,5D. Les paramètres opératoires étudiés lors de ces études ont été le débit du milieu réactif, la température et la pression du réacteur, et le temps de contact entre la fibre et le milieu réactif aux conditions de température et pression de travail.

2.1. Dispositif pour le traitement des fibres sous forme de mèches

Pour le traitement des fibres sous forme de mèches, le réacteur tubulaire utilisé peut fonctionner en mode fermé ou semi-continu. Le montage développé au cours de cette thèse est décrit sur la Figure II.2.1. Le dispositif expérimental comprend une pompe haute pression (de type JASCO) avec un débit variant de 1 à 9 mL/min. Egalement, il se compose de différents systèmes utiles au préchauffage du milieu réactif et à la chauffe du réacteur dont leur température est contrôlée par un système de régulation PID. La régulation de la chauffe du four s'effectue grâce à un thermocouple fixé à la paroi extérieure du réacteur.

Lorsque le procédé est en mode semi-continu, le milieu en sortie de réacteur est refroidi via la zone de refroidissement. En fin de circuit se situe la vanne de régulation de la pression qui permet un fin réglage de la pression dans tout le montage.

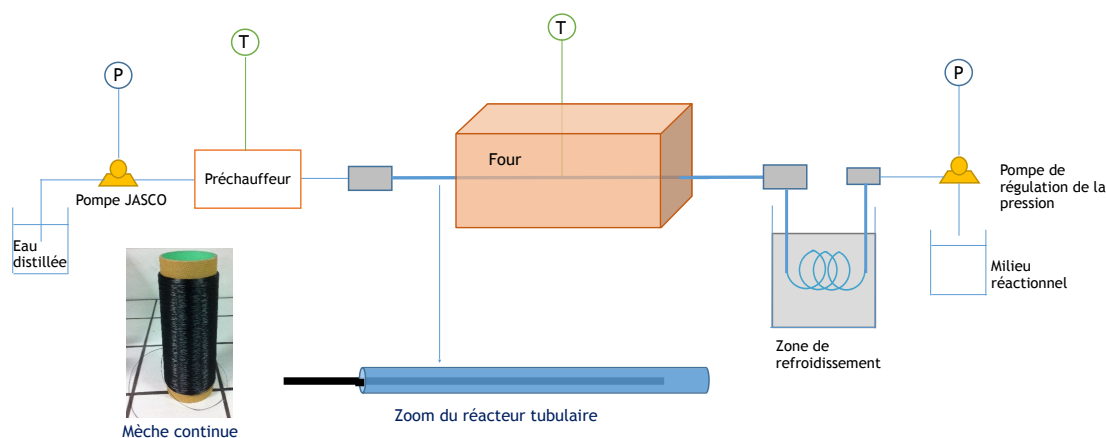


Figure II.2.1 : Schéma du dispositif expérimental de traitement des fibres sous forme de mèches.

Le protocole appliqué est le suivant. La mèche continue de Nicalon NL 200 est découpée pour obtenir des fibres d'une longueur de 61 cm, puis elle est chargée dans le réacteur à la température de travail. Une fois le réacteur fermé, le milieu réactif circule à travers l'installation et l'étanchéité du montage peut être vérifiée avant la montée en pression. La mise sous pression est réalisée par l'intermédiaire de la vanne de régulation si l'on souhaite fonctionner en mode semi-continu et le débit constant est assuré par une pompe HPLC. Sinon, il est possible de travailler en mode fermé, en remplaçant la zone en pointillé de la Figure II.2.1 par une simple vanne. Dans ce cas-ci, la vanne doit être fermée pour permettre la montée en pression du réacteur qui est assurée par une pompe (de type ISCO) fonctionnant à pression constante. La pressurisation (entre 10 et 25 MPa) et la stabilisation du système peut nécessiter quelques minutes car le réacteur et le préchauffeur sont déjà à la température de travail (entre 250 et 375 °C, en fonction des essais). A la fin de l'expérience (après un plateau compris entre 15 et 90 minutes), les appareils de chauffe sont éteints et la pression diminue progressivement par l'intermédiaire de la vanne de régulation. Finalement, le réacteur est ouvert et une fibre sèche est récupérée.

2.2. Dispositif pour le traitement des fibres sous forme de tissus

Pour le traitement des fibres sous forme de tissus 2,5D, un réacteur de plus grande capacité est nécessaire. Ce réacteur haute pression/haute température (HP/HT) possède une capacité de 2,3 L (Ø 10 x 30 cm) et peut supporter une pression jusqu'à 30 MPa à une température maximale de 500 °C. Il est également possible de fonctionner selon un procédé en mode fermé et semi-continu.

Le dispositif expérimental comprend les mêmes unités que le premier décrit dans la section 2.1 de ce chapitre. La chauffe du préchauffeur et du réacteur est assurée par des colliers céramiques dont la régulation s'effectue au travers d'un contrôle PID. La chauffe du préchauffeur s'effectue au travers d'un thermocouple enroulé autour d'un tube situé à sa sortie. La chauffe du réacteur s'effectue de façon indépendante en haut (au niveau de la tête du réacteur) et en bas (au niveau du corps du réacteur) grâce à la mise en place de deux colliers séparés.

Les tissus nécessaires à la fabrication des matériaux céramiques sont plus larges que le diamètre du réacteur et nécessitent d'être légèrement recourbés sur les extrémités. Pour ne pas que le tissu se plaque au réacteur, une plaque de graphite expansé est utilisée comme support. De plus, ce dernier est inerte vis-à-vis du milieu dans nos conditions.

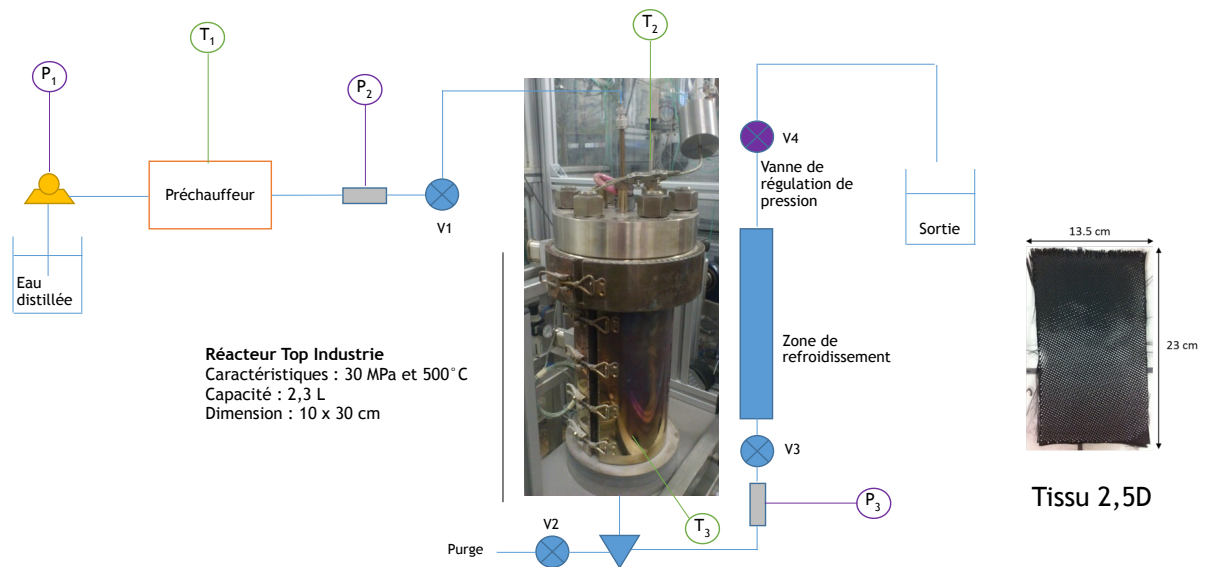


Figure II.2.2 : Schéma du dispositif expérimental pour le traitement de tissus 2,5D.

Le protocole de mise en service est identique à celui du premier réacteur excepté qu'il ne peut être chauffé avant le chargement des fibres et que la montée en température (jusqu'à 250 °C) nécessite une durée d'environ une heure en fonction du débit utilisé (de 0,7 à 2,8 L/h). De plus, la montée en pression du réacteur (jusqu'à 10 MPa) s'effectue avant la chauffe. La zone de refroidissement est assurée par deux échangeurs tubulaires au bout desquels un séparateur gaz/liquide est installé. Un débit stable est délivré par une pompe 3 têtes (de chez Lewa) dont la valeur maximale du débit est de 3 L/h. La chauffe du préchauffeur et du réacteur s'effectue par des colliers céramiques et leur régulation, par l'intermédiaire d'appareils Eurotherm. La chauffe du réacteur est délimitée en 2 zones : une zone haute et une zone basse avec des colliers séparés. La température du milieu réactif est régulée à travers le contrôle de la chauffe des colliers et non pas sur les deux thermocouples se trouvant à l'intérieur (zone haute) et à l'extérieur dans une paroi fine (zone basse) du réacteur. Une fois la chauffe coupée, l'étape de refroidissement du réacteur (pour atteindre 90 °C) étant de l'ordre de 12 heures, les tissus sont récupérés le lendemain de l'expérience. Ils sont séchés à 120 °C pendant 12 heures avant d'être caractérisés.

3. Méthodes de caractérisation de la surface des fibres

Dans cette section nous allons définir succinctement l'interaction d'un rayonnement avec la matière ce qui nous permettra de poser les bases des techniques spectroscopiques telles que la spectroscopie des photoélectrons X (XPS), des électrons Auger (AES) et des pertes énergétiques des électrons (EELS). Puis la méthodologie et le traitement des données XPS, AES, de microscopie à force atomique (AFM), spectroscopie Raman et EELS seront détaillés.

3.1. Interaction d'un rayonnement avec la matière

Les méthodes spectroscopiques XPS, AES et EELS sont basées sur le principe physique de l'excitation de la matière à partir d'une source énergétique. En effet, le champ électrique d'une particule chargée ou d'un photon en mouvement interagit et stimule les électrons de la couche interne d'un atome [Jeynes, 2012]. En conséquence, cet atome est dans un état excité ou ionisé et revient à son état fondamental par un phénomène de désexcitation au cours duquel l'électron va occuper un trou dans la couche de coeur et perdre son énergie au travers d'une onde électromagnétique (rayons X) ou d'une énergie cinétique d'un autre électron atomique (émissions Auger) (Figure II.3.1).

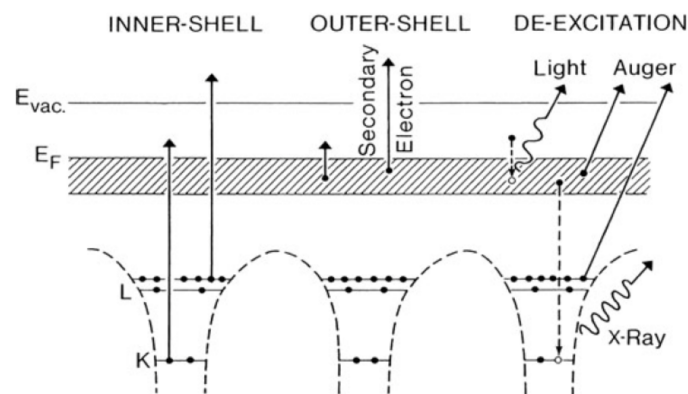


Figure II.3.1 : Diagramme des niveaux d'énergie d'un solide avec les niveaux de coeur (L et K) et la bande de valence des états délocalisés (rayé); E_F est le niveau de Fermi et $E_{vac.}$, le niveau de vide. Procédés d'excitation et de relaxation, extrait de [Egerton, 1996].

Dans le cas de l'XPS, les spectres font apparaître les photoélectrons et les électrons Auger émis suite à l'interaction de rayons X incidents avec un atome. En particulier, l'énergie cinétique des photoélectrons (E_c) émis est mesurée par le spectromètre à électrons afin d'obtenir un spectre de raies et est reliée à son énergie de liaison (E_l) d'après la relation suivante [Moulder, 1995] :

$$E_l = h\nu - E_c - W \quad 3.1$$

avec W , le travail d'extraction de l'appareil. Le spectre XPS représente alors l'évolution de l'intensité des électrons émis en fonction de leur énergie de liaison uniquement dans le cas où ils n'ont pas subi de pertes énergétiques. Pour ceux ayant diffusés de façon élastique, et dont l'énergie a été diminuée au fil des collisions, ils sont intégrés à la ligne de base du spectre XPS.

Quant aux spectres AES, ils représentent la distribution énergétique des électrons Auger émis en fonction de leur énergie cinétique (E_c). L'émission d'un électron Auger résulte d'un phénomène dit 'à deux électrons' puisqu'une fois l'électron de coeur éjecté, le trou est comblé par un premier électron de la couche externe qui, au même moment, va perdre son énergie excédentaire sous la forme d'un électron Auger. Ainsi, son énergie cinétique peut être considérée comme égale à la différence d'énergie entre le trou dans la couche de coeur et les niveaux d'énergie des deux électrons de la couche externe, d'après une approche semi-empirique [Childs, 1995].

Les énergies (cinétiques ou de liaisons) mises en jeu lors de l'excitation de l'atome visé et de sa relaxation sont caractéristiques de son numéro atomique et de son environnement (nature des liaisons chimiques); les techniques AES et, surtout, XPS permettent d'obtenir des informations sur l'environnement chimiques des atomes.

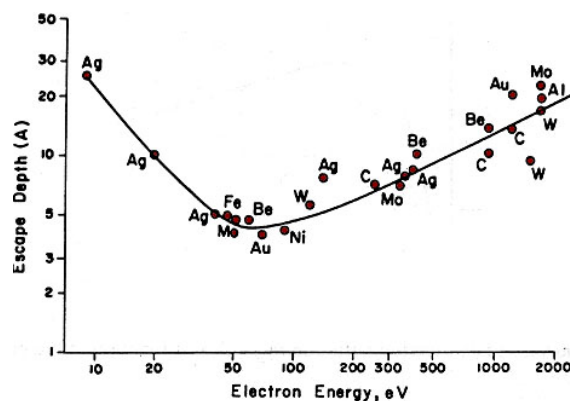


Figure II.3.2 : Représentation de la longueur d'échappement des électrons hors de l'échantillon en fonction de leur énergie cinétique et des éléments chimiques présents. Extrait de [Briggs, 1990].

La profondeur d'analyse de ces deux techniques dépend de l'énergie cinétique des électrons considérés. Elle est déterminée à travers la longueur d'échappement des électrons [Briggs, 1990] (Figure II.3.2) qui est relié à $\lambda_{av}(E_{AXi})$, le libre parcours moyen des électrons d'une énergie moyenne E_{AXi} dans la matrice. L'utilisation d'un faisceau électronique de faible énergie permettra d'obtenir des électrons Auger de faibles énergies cinétiques qui seront émis par l'extrême surface du matériau. De même pour l'analyse XPS, qui utilise une source RX monochromatique $AlK\alpha$ plus faiblement énergétique. Ceci explique la haute résolution en profondeur de ces deux techniques, de l'ordre de 3 à 10 nm. De ce fait, elles sont extrêmement sensibles aux propriétés de surface du matériau et l'analyse ne peut s'effectuer que sous ultra vide (10^{-8} à 10^{-10} mbar). La sensibilité de ces deux techniques est de l'ordre de 0,1% atomique pour les éléments possédant un numéro atomique supérieur à 2, donc les atomes d'hydrogène et d'hélium ne peuvent pas être étudiés par cette technique.

Au contraire, dans le cas de la méthode EELS, la source incidente est un faisceau d'électrons dont la distribution énergétique après interaction avec la matière est représentée sur les spectres [Egerton, 1996]. En effet, la différence d'énergie entre les électrons incidents et ceux diffusés est mesurée après ionisation de l'atome. Son principe est détaillé dans la section 3.6 de ce chapitre.

3.2. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

3.2.1. Paramètres d'analyse

Les analyses ont été réalisées sur PLACAMAT (plateforme de caractérisation des matériaux en Aquitaine) en collaboration avec Christine Labrugère. L'appareil utilisé est un K-ALPHA (de chez Thermofisher Scientific) datant de 2013 avec une source RX Al (1486.6 eV) monochromatisée et des détecteurs de photoélectrons par plateaux. La particularité de cette nouvelle génération est la compensation des phénomènes de charges des échantillons isolants avec un canon à ions et un second canon à électrons de faible énergie. Les paramètres d'analyse ont été les suivants :

- le *pas d'analyse* (de 1 eV par défaut pour les spectres généraux) de 0,2 eV pour les spectres haute résolution (HR). Il représente la subdivision de l'axe des abscisses en énergie,
- le *temps de résidence* (de 60 ms par défaut pour les spectres généraux) de 200 ms pour les spectres HR. Il correspond au temps de latence sur chaque pas d'analyse,
- l'*énergie de passage* dans l'analyseur (de 200 eV par défaut pour les spectres généraux) de 40 eV pour les spectres HR. Cela permet d'améliorer la résolution en énergie des spectres,
- le *nombre de scans* de 3 à 10. Il peut être augmenté de même que les pas d'analyse sont resserrés pour améliorer la définition des signaux sans élargissement de leur largeur,
- la *taille des zones d'analyse et de décapage* peut varier de 50 à 400 μm et de 250 à 500 μm , respectivement. Dans notre cas, les zones d'analyse et de décapage étaient de 200 et 500 μm .

Finalement, le décapage de l'échantillon est possible par abrasion ionique à l'aide d'un faisceau Ar d'une énergie de 500 eV.

Lors de nos expériences, les atomes de C, O, Si, N et des impuretés telles que F, Na, Ca ont été détectés lors du survol et seuls les atomes de C, O, Si et N ont été considérés à partir des spectres HR obtenus en surface et en décapage des fibres. Pour chaque échantillon, deux points de mesure de surface et un point de mesure en décapage sur 12 niveaux ont été réalisés. La vitesse de décapage a été étalonnée à l'aide d'un revêtement de Pt d'épaisseur connue sur une plaque de Si et elle est d'environ 0,2 nm/s.

3.2.2. Préparation des échantillons

Le porte-échantillon est préparé de la manière suivante : les mèches de fibres sont déposées sur une feuille d'indium nettoyée à l'éthanol et préalablement positionnée sur le porte échantillon entre deux adhésifs carbone. Le but de cette préparation est de s'affranchir des signaux de C pouvant provenir du porte-objet métallique. Puis les fibres sont maintenues sur le support par un adhésif en cuivre à leurs extrémités assurant ainsi une bonne conduction électrique entre les

échantillons et le support et évitant les phénomènes de charge lors de l'analyse (cliché 1 de la Figure II.3.3). Une fois le support introduit dans le sas d'entrée, un réglage précis de la position des points de mesure selon les axes x, y et z est réalisé pour chaque échantillon (cliché 2 de la Figure II.3.3). L'analyse XPS en un point de la surface ne dure que 20 minutes alors qu'elle nécessite environ 2h30 lors d'un décapage car l'analyse est réalisée à chaque niveau.

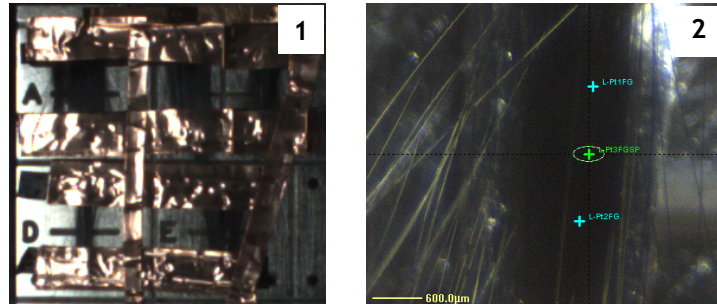


Figure II.3.3 : Photographies 1) des échantillons préparés sur le porte-échantillon et 2) zoom de la surface d'un échantillon avec le placement des points de mesure pour l'analyse XPS.

3.2.3. Traitement des données

A réception des fichiers bruts, le logiciel Advantage de ThermoFisher est utilisé pour le traitement des données. La ligne de base des spectres XPS est caractéristique de la diffusion multiple des électrons qui perdent peu à peu leur énergie cinétique. De ce fait, elle nécessite un traitement non-linéaire de type Shirley [Shirley, 1972] afin d'effectuer la semi-quantification des éléments i présents dans le matériau selon la méthode développée par Seah et al. [Seah, 2001]. Dans l'échantillon m , la fraction atomique X_A de l'élément A est reliée à son aire de pic (I_{Am}) au travers de l'aire du pic de l'élément i (I_{im}) et aux facteurs de sensibilité moyens (AMRSFs) (I_i^{av}), selon cette relation :

$$X_A = [I_{Am}/I_A^{av}]/[\sum(I_{im}/I_i^{av})] \quad 3.2$$

Les facteurs de sensibilité sont calculés selon la méthode de Seah et al. d'après la relation :

$$I_{AX}^{av} = n_{AXi} \sigma_{AXi}(h\nu) N_{av} Q_{av} \lambda_{av}(E_{AXi}) \quad 3.3$$

Avec, N_{AXi} , la population au niveau X_i , $\sigma_{AXi}(h\nu)$, la section efficace de photo-ionisation de chaque électron du niveau de coeur X_i dans l'élément A pour un faisceau de rayons X d'une énergie $h\nu$, et déterminée d'après les facteurs de Scofield [Scofield, 1976], N_{av} , la densité atomique moyenne de la matrice, Q_{av} , un terme permettant la réduction générale de la probabilité d'échappement des électrons en dehors du solide du fait de diffusions élastiques et $\lambda_{av}(E_{AXi})$, le libre parcours moyen des électrons Auger d'une énergie moyenne E_{AXi} dans la matrice. Par utilisation des facteurs de Scofield, l'incertitude sur la valeur absolue varie de 5 à 10%. Quant à l'analyse AES, la quantification des atomes d'un échantillon s'effectue à partir de l'équation (3.2) avec des facteurs AMRSFs spécifiques [Seah, 1998].

D'après la littérature, il est possible de déterminer les environnements chimiques des atomes O1s, C1s et Si2p dont les pics se situent aux alentours de 533, 285 et 101 eV, respectivement. L'étude de l'interface SiC/SiO₂ révèle que les énergies des composantes Si-O du spectre Si2p sont décalées vers les hautes énergies contrairement aux énergies des composantes Si-C [Hijikata, 2001]. De même, pour les composantes C-O et C-Si du spectre de l'atome de C et pour les liaisons Si-O-C et O métallique du spectre de l'atome d'O, comme représenté sur le schéma 1 de la Figure II.3.4. On distingue alors jusqu'à 4 composantes pour les spectres Si2p et C1s. Pour appréhender au mieux la structure de la phase d'oxycarbure de Si présente dans la fibre SiC, la désomation de ces deux bandes est basée sur les travaux de Soraru et al.

En effet, l'étude des verres d'oxycarbures de Si montre un environnement complexe de l'atome de Si [Soraru, 1996] qui est représenté sur le schéma 3 de la Figure II.3.4. Un exemple de désomation du spectre C1s est exposé sur le schéma 2 de la Figure II.3.4, avec l'apparition d'une composante satellite (shake-up) liée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des électrons des liaisons sp² [Distefano, 1980].

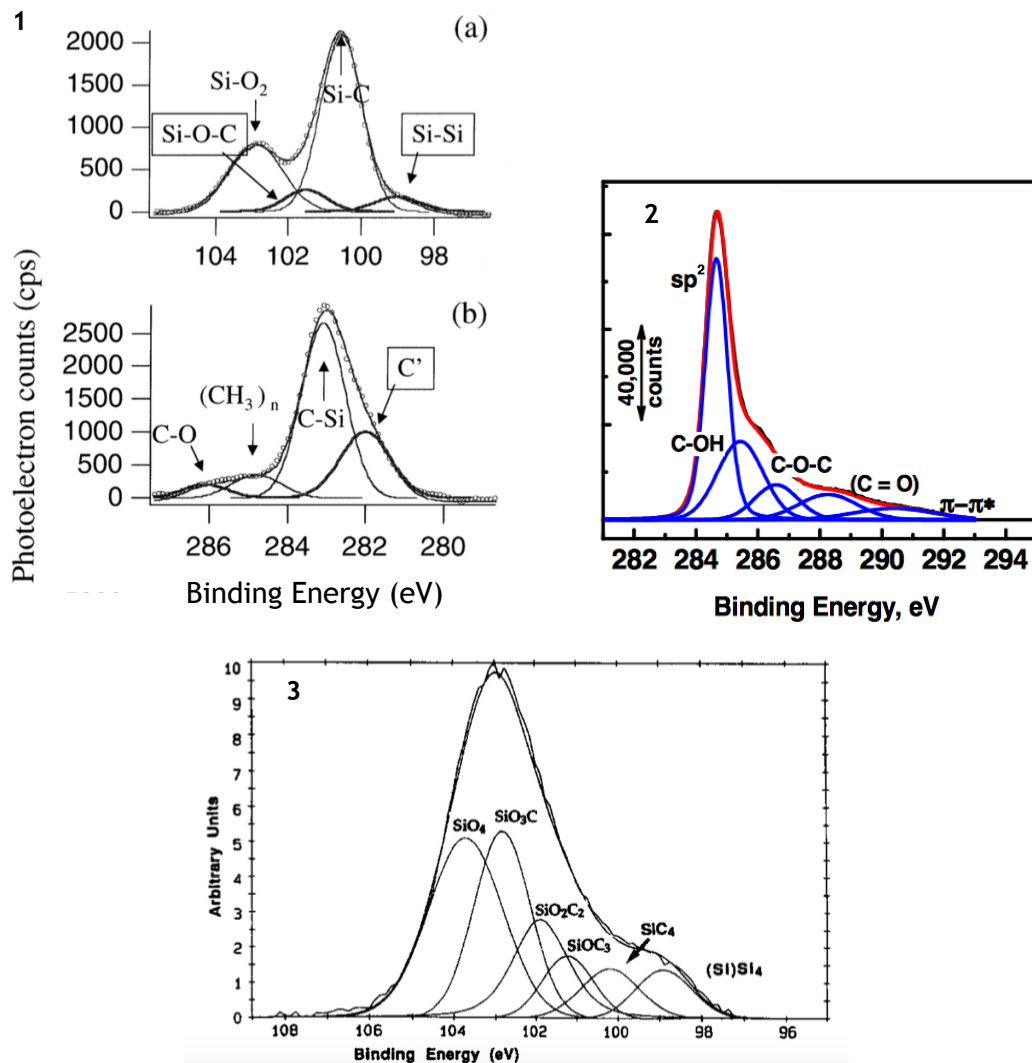


Figure II.3.4 : 1) Spectres a) Si2p, b) C1s à l'interface SiC/SiO₂. Extrait de [Hijikata, 2001]. 2) Spectre C1s d'un graphite oxydé. Extrait de [Ganguly, 2011]. 3) Spectre Si2p d'un verre d'oxycarbure de Si. Extrait de [Soraru, 1996].

Les paramètres utilisés lors de l'interprétation et la désomation des spectres Si2p, C1s et O1s sont détaillés dans le Tableau II.3.1.

Tableau II.3.1 : Récapitulatif des conditions utilisées pour la désomation des spectres Si2p, C1s et O1s des matériaux carbonés par fonctions chimiques.

Fonctions chimiques	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
(Si2p) Si-C	99,5 - 100,5	0,9 - 1,1
(Si2p) Si-O-C	Si-C + 1,0	0,9 - 1,1
(Si2p) Si-O ₂ -C ₂	Si-O-C + 1,0	1,0 - 1,2
(Si2p) SiO ₄	103 - 103,5	1,0 - 1,3
(C1s) C-Si	282,6 ± 0,1	0,9 - 1,1
(C1s) C-O-Si	C-Si + 1,0	0,9 - 1,1
(C1s) C sp ²	284,2 - 284,6	0,9 - 1,1
(C1s) C sp ³	C sp ² + 0,6	identique à C sp ²
(C1s) C-C-O	C sp ³ + 0,9	1,0 - 1,2
(C1s) C-O	C-C-O + 1,0	identique à C-C-O
(C1s) C=O	C-O + 1,0	identique à C-O
(C1s) COOR	C=O + 1,0	1,0 - 1,3
(C1s) COOH	289,4 - 289,8	identique COOR
(O1s) O=C	531 - 532	1,5 - 2,5
(O1s) O-C	O=C + 1,0	identique à O=C
(O1s) O-Si	O-C + 1,0	identique à O-C
(O1s) H ₂ O adsorbé	534,5 - 535	1,5 - 2,5

Contrairement à Soraru et al., seules les composantes distantes de plus de 1 eV les unes des autres sont considérées. En effet, il apparaît peu fiable et hasardeux d'indiquer autant de composantes lors de la désomation du spectre Si2p. Ainsi, dans notre cas, l'environnement de l'atome de Si est composé de liaisons Si-C, Si-O-C [Schreck, 1992], Si-O₂-C₂ et SiO₄. Du fait du couplage spin-orbite, pour chaque orbitale p, un doublet ($p_{1/2}$ et $p_{3/2}$) apparaît avec un rapport d'intensité de 1:2. Ce doublet est alors intégré à la désomation du spectre Si2p. Sachant qu'il est possible d'effectuer la quantification atomique du Si à partir de différents signaux (Si1s, par exemple), nous avons choisi de travailler à partir des aires des composantes des orbitales $p_{3/2}$.

Pour chaque composante, la hauteur de l'orbitale $p_{1/2}$ est 0,56 fois plus faible que celle de l'orbitale $p_{3/2}$ et elles sont espacées de 0,6 eV. Finalement, un dernier paramètre définissant la forme des courbes de désomation est fixé. Pour cela, des fonctions de type gaussienne ou lorentzienne sont utilisées. Sachant que ce dernier paramètre dépend de l'appareil utilisé, la proportion entre ces deux fonctions est fixée entre 30 et 50%.

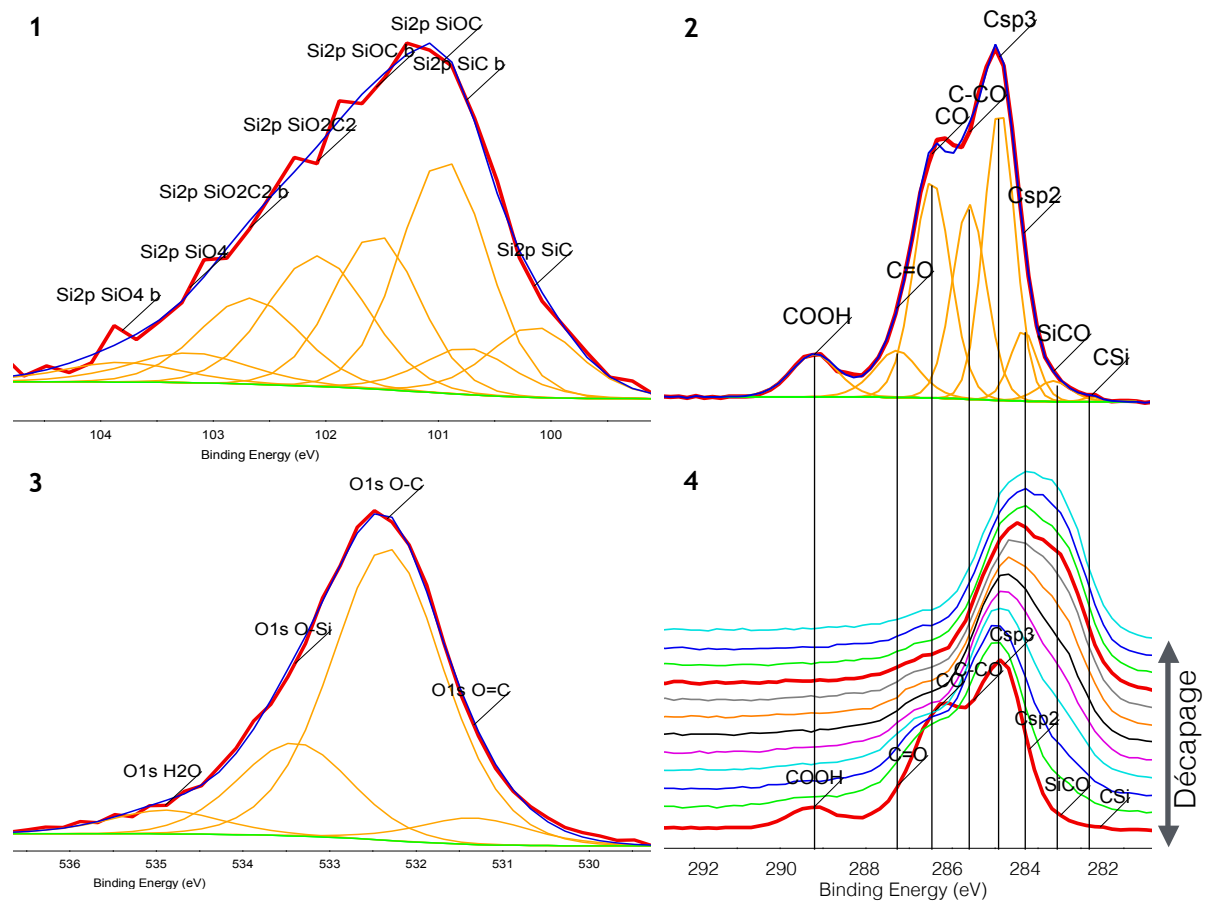


Figure II.3.5 : Spectres de la surface d'une fibre SiC suite à la désommation du 1) Si2p, 2) C1s et 3) O1s. 4) Evolution du spectre C1s en fonction du décapage.

Comme le montrent les schémas 1, 2 et 3 de la Figure II.3.5, les spectres des atomes de Si, C et O sont désomés et leur environnement chimique est révélé en surface comme en profondeur si les mesures s'effectuent en parallèle avec le décapage de l'échantillon (schéma 4 de la Figure II.3.5).

En accord avec la littérature, le spectre O1s est désomé en 4 composantes (avec de l'eau adsorbée à 535 eV [Akhavan 2010] et des liaisons oxygénées simples et doubles [Hontoria-Lucas, 1995]) et le spectre C1s en 9 composantes [Mattevi, 2009], [Yang, 2009], [Ganguly, 2011]. Au travers de l'utilisation fréquente de cette technique d'analyse, j'ai pu être formée pour devenir autonome sur le traitement et l'interprétation des données.

3.3. Spectroscopie d'Electrons Auger (AES)

Les analyses ont été réalisées à PLACAMAT en collaboration avec Michel Lahaye. L'appareil utilisé est le Nanosonde Auger 310F (de chez Thermofisher) possédant un canon à émission de champ pour extraire les électrons d'une pointe chaude. La tension au borne de la pointe est de 0,5 à 25 kV. La résolution latérale ultime est de 25 nm à 20 kV et pour un courant de 1 nA. Le canon à ions Ar possède une énergie de 4,5 keV et permet de décapager une zone de 100 µm avec un balayage jusqu'à

10 mm (suivant la tension). La vitesse de décapage est étalonnée grâce à une couche de silice d'une épaisseur contrôlée sur du Si et peut descendre jusqu'à 1 nm/s en fonction de la tension utilisée.

La préparation du porte-échantillon est similaire à celle de l'XPS : les fibres sont déposées sur le support au moyen d'un adhésif carbone. Puis, une fois dans le sas d'analyse, l'acquisition MEB nous permet de visualiser les échantillons. A partir du logiciel Advantage, trois points de mesure sont positionnés précisément sur un monofilament et leur acquisition est simultanée avec le décapage. La zone d'analyse choisie doit présenter des fibres isolées, fortement collées au support (cliché 1 de la Figure II.3.6) et sans phénomènes de charge afin d'éviter la déviation du faisceau et/ou la déformation des raies Auger. Puis, les raies caractéristiques des atomes de O, N, C et Si sont obtenues à 533, 402, 285 et 101 eV, respectivement, et leurs aires sont assimilées à une concentration atomique à travers les facteurs de sensibilité [Seah, 1998]. Enfin, l'évolution de la composition atomique est représentée en fonction du temps et/ou de la profondeur du décapage, d'après le graphe 2 de la Figure II.3.6.

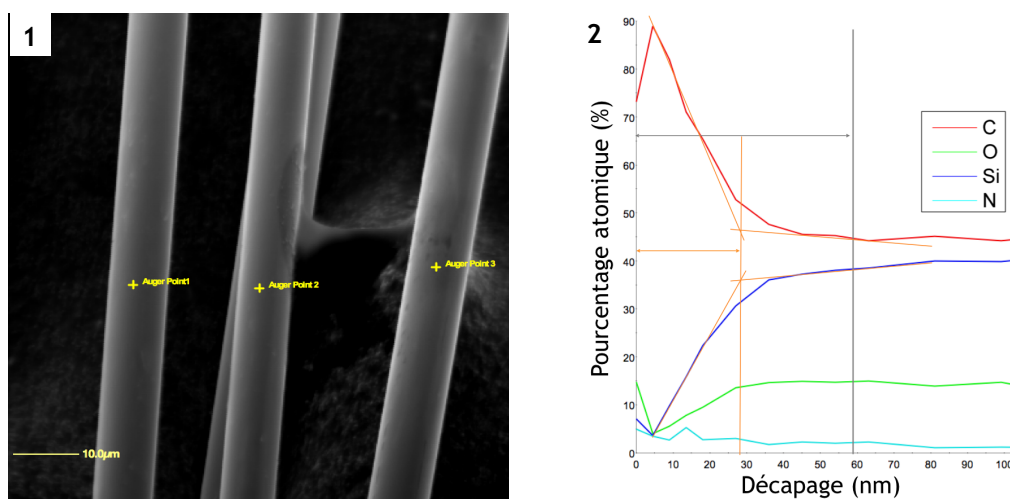


Figure II.3.6 : 1) Clichés MEB des fibres à une tension de 1,5 kV avec le positionnement des 3 points de mesure et 2) profil en profondeur de la composition atomique en C, O, Si et N de la fibre REF traitée HKS avec une représentation schématique du calcul de l'épaisseur du film C appliqué.

Pour terminer, une méthode de détermination de l'épaisseur du film C doit être définie pour permettre la comparaison de nos résultats. La technique choisie est mathématique : elle consiste à tracer la dérivée seconde du profil atomique de C et/ou de Si afin de mettre en avant des changements de pente abruptes. Dans le cas où plusieurs changements de pente apparaissent, une méthode graphique peut être appliquée. Comme représenté sur le schéma 2 de la Figure II.3.6, l'intersection des deux tangentes au profil atomique nous permet d'identifier la fin de la couche de C. Le résultat de la méthode graphique est donné par la ligne orange. Cette technique mathématique est appliquée aux trois mesures réalisées par échantillon à partir desquelles une épaisseur de film avec un écart-type est exprimé en nanomètre.

Une seconde technique sera utilisée uniquement dans le chapitre V dans un souci d'uniformité avec les méthodes employées par l'entreprise Safran Ceramics. Cette dernière consiste à déterminer visuellement le moment où les concentrations atomiques se stabilisent (ligne grise). Ainsi, la profondeur de décapage correspondante est équivalente à l'épaisseur du film. On remarque que les épaisseurs calculées à partir des deux techniques démontrent une différence d'un facteur 2.

L'utilisation fréquente de l'analyse AES m'a également permis de pouvoir réaliser les analyses et d'interpréter les données en toute autonomie.

3.4. Mesure de la rugosité de surface par Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique permet d'observer la topologie d'une surface à l'échelle atomique du fait des interactions qui se développent entre une pointe (positionnée sur un micro levier) et la surface sondée. L'appareil Dimension 3100 (de chez Veeco Digital Instruments) possède une sensibilité de mesure à l'échelle nanométrique. Pour réaliser des images topographiques de nos fibres, le balayage de leur surface est réalisé par contact intermittent (ou mode « tapping ») de la pointe. Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence et une amplitude fixes et des interactions attractives se développent entre la pointe et la surface. Ainsi, sa hauteur (z) est ajustée pour maintenir l'amplitude de son oscillation constante. Pour ce faire, le logiciel Nanoscope est utilisé et l'analyse AFM des fibres se réalise sur monofilament, comme illustré sur le graphe 2 de la Figure II.3.7.



Figure II.3.7 : Photographies 1) de l'appareil AFM et 2) du support utilisé pour réaliser l'analyse de la surface d'un monofilament.

Tout d'abord, la fréquence de travail de la pointe doit être proche de sa fréquence de résonance et est déterminée par une auto calibration. La pointe utilisée (AC160TS de chez Oxford Instruments) possède un levier rectangulaire et une pointe tétraédrique adaptée à des mesures sous air et en mode « tapping ». Un revêtement en Al augmente le rapport signal sur bruit. En premier, la surface de la fibre est balayée dans un sens perpendiculaire pour trouver son sommet (soit avec un angle de 0°). Puis, les paramètres de balayage (une aire de 500×500 nm, un angle de 90° , une vitesse de 0,6 Hz et 512 pixels par ligne) et de contrôle de la pointe (limite de l'oscillation en $z = 500$ nm,

amplitude de travail = 1000/1300 mV, fréquence de travail = 300 Hz, gain intégral de 0,5 et gain proportionnel de 1) sont réglés. La résolution des images est maximale lorsque la limite de l'oscillation en z et la vitesse de balayage sont minimales et l'amplitude de travail maximale. Il est donc possible d'étudier la rugosité au dixième de nanomètre près. Grâce au logiciel, toutes les images brutes subissent un premier traitement avant le calcul des paramètres de rugosité R_a et R_{RMS} qui consiste à corriger le « tilt » ou les défauts de surface. Puis, il est possible de calculer des valeurs statistiques à partir des hauteurs relatives de chacun des pixels de l'image. Les paramètres d'amplitude suivants sont les plus utilisés [Raposo, 2007] :

R_a : la moyenne arithmétique de la valeur absolue des déviations de la hauteur de la surface mesurées dans le plan moyen :

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{x=1}^N |Z_x| \quad 3.4$$

R_{RMS} : la moyenne des écarts quadratiques de la hauteur de la surface mesurée dans le plan moyen (équivalent à une déviation standard) :

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{x=1}^N Z^2} \quad 3.5$$

De manière arbitraire, les rugosités R_a seront les seules présentées dans le manuscrit.

Ces analyses ont été réalisées à PLACAMAT en collaboration avec Christine Labrugère selon un mode opératoire adapté à l'étude des fibres auquel j'ai été formée.

3.5. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet l'analyse des fonctions chimiques de matériaux sous forme liquide, solide ou gaz et également de structures cristallines sans destruction de l'échantillon. En effet, l'appareil DXR Raman Microscope (de chez Thermo Scientific) possède trois lasers de différentes longueurs d'ondes (532, 633 et 780 nm) qui sont réglables en puissance, ce qui permet d'adapter l'analyse en fonction de la sensibilité du matériau. Egalement, de nombreux paramètres d'acquisition (temps d'analyse, temps d'exposition, nombre de scans, réduction des phénomènes de fluorescence et photobleaching, et choix de l'acquisition de la ligne de base) permettent d'ajuster le rapport signal sur bruit des spectres obtenus. En effet, cette technique est adaptée à l'analyse de matériaux de taille submicronique de par :

- une résolution spatiale inférieure à 1 μm pour les trois lasers,
- une résolution en profondeur égale à 2 μm ,
- une résolution spectrale pouvant atteindre 3 cm^{-1} ,
- une sensibilité (= rapport signal/bruit) comprise entre 0,1 et 1,5% qui diminue avec la longueur d'onde du laser,
- une fiabilité de 2,0 cm^{-1} (calibration sur la bande du polystyrène),

- et, une reproductibilité (= écart-relatif sur 10 mesures) de $1,8 \text{ cm}^{-1}$.

Pour cette étude, j'ai fixé un rapport signal sur bruit de 100 avec une ligne de base 'smart' et j'ai autorisé une correction polynomiale de la fluorescence au travers du logiciel Omnic. Le principe physique de cette technique et ses spécificités sont détaillés en Annexe 3.

Par exemple, cette technique a été beaucoup utilisée pour l'identification des propriétés structurales du C. En effet, la spectroscopie Raman du graphite hautement cristallisé fait apparaître une bande qui est caractéristique des vibrations des C hybridés sp^2 . C'est la bande G positionnée à 1580 cm^{-1} [Tuinstra, 1970]. Cependant, lorsque des défauts sont présents dans le matériau cristallin (i.e. des liaisons sp^3), la structure est distordue et subit des contraintes. Une seconde bande apparaît, c'est la bande D positionnée à 1355 cm^{-1} . Ainsi, en fonction de la position et de l'élargissement de ces deux bandes, il est possible d'en déduire des informations sur la structure du C des films (amorphes et graphitiques) [Ferrari, 2000].

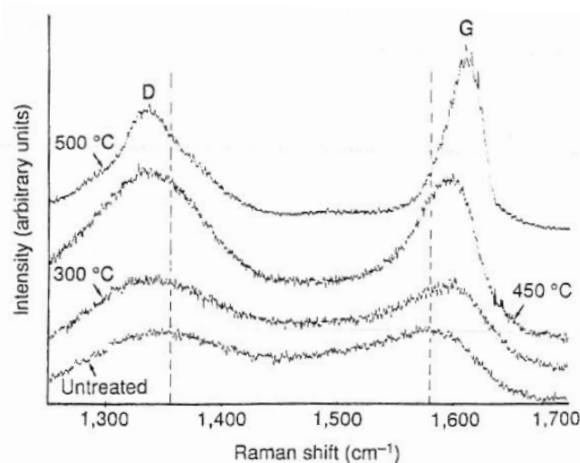


Figure II.3.8 : Spectres Raman des fibres Tyranno (LoxM) avant et après traitement hydrothermal à différentes températures. Un laser Ar à la longueur d'onde de 488 nm est utilisé. Les lignes pointillées indiquent la position des bandes G du graphite nanocristallin et D induite par la présence de défauts. Extrait de [Gogotsi, 1994c].

A partir de la Figure II.3.8, l'intensité des bandes G et D augmente avec la température de traitement du fait de l'augmentation de la quantité de C produit. On remarque également que la largeur des bandes diminue avec la température. Il apparaît alors que le nombre de défauts présents dans la couche diminue et que la structure du C s'organise à haute température. D'après le décalage de la bande D vers de plus hautes énergies, Gogotsi et al. concluent à l'existence d'un désordre au niveau des angles des liaisons qui pourrait s'expliquer par la présence de liaisons sp^3 [Gogotsi, 1994c]. Quant au décalage de la bande G vers de plus basses énergies, cela pourrait être dû aux contraintes subies par les petites cristallites qui possèdent des atomes de C majoritairement hybridés sp^2 [Wang, 1992].

3.6. Analyses EELS

Sur des lames minces (dont la préparation est détaillée en Annexe 4), des analyses de composition élémentaire et de répartition spatiale des atomes de C, Si, O sont réalisées grâce aux techniques de spectroscopie de dispersion des rayons X (EDX) et du module de balayage STEM. Cependant, il est difficile de quantifier ces éléments légers donc la technique de pertes d'énergie est utilisée en complément. Pour cette dernière technique, des cartographies d'épaisseur sont réalisées sur les zones avant analyse pour s'assurer de leur faible épaisseur et de leur homogénéité en épaisseur. Puis, les paramètres qui conditionnent l'analyse doivent être réglés tels que la tension (200 kV), le temps d'exposition (de 0,2 s pour le pic 0-loss, 3 s pour Si(L) et 6 s pour C(K)), l'angle de convergence α (1,4 mrad) et l'angle β (6,6 mrad) et, enfin, le diamètre du faisceau (50 nm). D'après la description de cette technique par Egerton, il apparaît que les électrons incidents rapides qui rentrent en collision avec les électrons atomiques du matériau subissent :

- une perte d'énergie qui est égale ou supérieure à l'énergie nécessaire pour que l'électron de coeur du niveau K ou L puisse atteindre les états d'électrons non occupés, situés au dessus du niveau de Fermi (*i.e.* diffusion inélastique), et
- une déviation aux faibles angles, de quelques degrés si l'énergie incidente est proche de 100 keV.

Quant aux électrons des couches extérieures, leur excitation peut donner lieu à des effets de résonance plasma. Ainsi, il est possible de décrire la dispersion énergétique des électrons transmis par rapport au faisceau incident après interaction avec la matière au travers des spectres EELS. Ces derniers montrent trois régions énergétiques caractéristiques des différentes interactions et phénomènes qu'ils subissent [Egerton, 1996] :

- les *interactions élastiques*, dont la bande appelée 'zero-loss' se situe à 0 eV ; elle représente les électrons incidents transmis à travers le matériau et sa largeur à mi-hauteur nous renseigne sur la résolution spectrale,
- les *interactions inélastiques des électrons de valence* ; les bandes apparaissent entre 4 et 40 eV et définissent le domaine de faible perte d'énergie caractéristique de la structure cristalline du matériau [Kulik, 1994],
- les *interactions inélastiques des électrons de coeur* ; ils sont visibles dans le domaine de plus hautes pertes énergétiques (de 50 à plusieurs milliers d'électrons-volts) avec une faible intensité. Les signaux obtenus sont appelés seuil d'ionisation dont les coordonnées correspondent pratiquement à l'énergie de liaison de l'atome. Aussi, la composition atomique peut-être déterminée de façon quantitative à partir des aires des seuils d'ionisation. Leur analyse donne également accès à des informations sur la structure électronique des atomes présents dans le matériau. Par exemple, les différentes hybridations des atomes de C sont facilement identifiées (Figure II.3.9) et quantifiées à partir des spectres de référence du diamant et /ou du graphite.

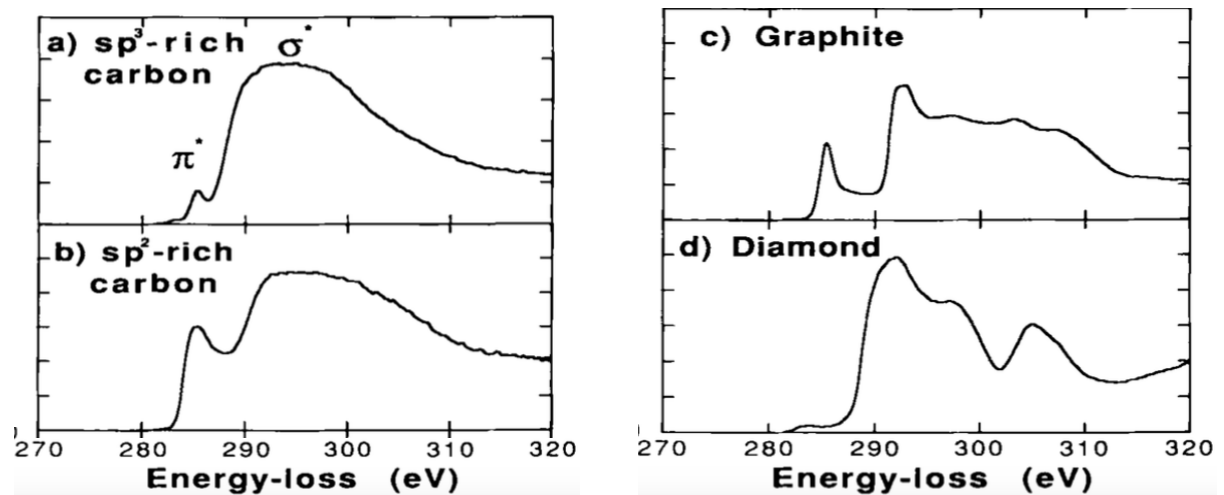


Figure II.3.9 : Seuil d'ionisation du C des matériaux a) riches en C sp^3 , b) riches en C sp^2 , c) du graphite et d) du diamant. Extraite de [Bruley, 1994].

Pour réaliser une analyse quantitative à partir des spectres EELS, la procédure suivante a été appliquée à chacune de nos mesures dont la résolution maximale est de l'ordre de 0,3 - 0,5 eV :

- 1- Tout d'abord, le fond continu a été retiré par application d'une loi de puissance en définissant une large fenêtre avant le seuil d'ionisation.
- 2- Puis, une technique de déconvolution par transformée de Fourier (Fourier-ratio) a été utilisée pour enlever la contribution des diffusions multiples à partir du spectre 'zéro-loss'.
- 3- Enfin, à partir de la littérature, une méthode a été définie pour mesurer le taux de liaisons C sp^2 de différents matériaux carbonés. Cette méthode est développée dans le Chapitre III.

4. Conclusion

Dans cette thèse, deux dispositifs expérimentaux ont été développés pour étudier le procédé hydrothermal dans sa globalité et à différentes échelles. De plus, plusieurs techniques d'analyse du milieu de réaction et des propriétés physico-chimiques des fibres ont été mises en place pour comprendre et caractériser tous les phénomènes observés.

Tout d'abord, les techniques d'analyse de la surface des fibres ont permis de déterminer :

- la composition élémentaire et l'environnement chimique des atomes présents à la surface et en profondeur (XPS),
- de façon précise, l'épaisseur du revêtement de C (AES),
- l'état de surface à l'échelle nanométrique (rugosité et homogénéité de composition par AFM),
- la morphologie (MEB et porosité) et la structure (Raman/TEM/EELS) du revêtement de C.

Les études réalisées par microscopie électronique sont décrites en Annexe 4. Par la suite, ces résultats ont été discutés par rapport aux analyses chimiques effectuées sur le milieu réactif par CHNS, ICP-OES et RMN ^{29}Si . Ces analyses sont détaillées en Annexe 5. Finalement, l'efficacité de notre procédé a pu être étudiée à travers l'analyse des propriétés de surface des fibres en fonction des paramètres opératoires. La validité du procédé a été finalement évaluée par l'étude des propriétés mécaniques de plusieurs composites (développées dans le chapitre V). La caractérisation mécanique et morphologique des CMCs est détaillée en Annexe 6.

Pour terminer cette partie dédiée à la caractérisation, la validité de l'analyse XPS vis-à-vis de la désommation de la bande C1s en plusieurs composantes, et plus précisément, l'interprétation de l'hybridation du C, a été étudiée à partir de l'analyse de plusieurs matériaux carbonés puis confrontée aux résultats issus de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et Raman (développée dans le chapitre III).

Chapitre III

Influence des paramètres opératoires sur les propriétés de surface des fibres

Sommaire

1. Introduction	73
2. Etude préliminaire du traitement hydrothermal des fibres en mode fermé	74
2.1. Caractéristiques des fibres de l'étude	74
2.2. Procédé de traitement de la fibre en milieu hydrothermal	76
2.3. Influence du couple T & P sur la croissance de la couche de C en mode fermé	79
2.4. Etude de la solubilisation des atomes Si	80
2.4.1. Dissolution de la silice et stabilité des espèces silicates	81
2.4.2. Résultats des analyses chimiques	84
2.5. Conclusion	86
3. Propriétés de surface des fibres SiC sous forme de mèches	87
3.1. Influence du débit, de la température et du temps de réaction	87
3.2. Corrélation propriétés de surface - réactions chimiques	89
3.3. Corrélation couche de carbone - atome de Si dissout dans le milieu réactionnel	90
3.4. Conclusion	91
4. Structure électronique des atomes de la couche de C	92
4.1. Etude de l'hybridation du C par spectroscopies EELS et XPS	92
4.1.1. Intérêts des techniques EELS et XPS	92
4.1.2. Détermination du rapport C sp ² /sp ³ par étude XPS	95
4.1.3. Détermination du rapport C sp ² /sp ³ par analyse EELS	97
4.1.4. Conclusion de cette étude	101
4.2. Etude de l'organisation de la structure C-C par spectroscopie Raman	104
4.2.1. Intérêt de la technique	104
4.2.2. Désomation et interprétation des bandes Raman	106
4.3. Conclusion	112
5. Caractérisation de l'état de surface de la couche de C	113
5.1. Etude de la rugosité	113
5.1.1. Rappels bibliographiques	113
5.1.2. Phénomènes de polissage et dépolissage de la surface des fibres	115
5.2. Propriétés tribologiques	119
5.2.1. Rappels bibliographiques	119
5.2.2. Phénomènes tribologiques et tribochimiques	121
5.3. Phénomène de délamination	124
5.4. Conclusion	125
6. Conclusion	127

1. Introduction

Ce chapitre III est composé de quatre parties complémentaires.

Premièrement, nous commencerons par évoquer succinctement le travail de recherche à l'origine de cette thèse effectué dans le cadre d'une recherche post-doctorale.

Puis, une étude paramétrique permettra de mieux comprendre l'influence des paramètres opératoires du procédé sur les propriétés de surface des fibres. Nous obtiendrons une information sur l'interaction des phases β -SiC et SiCO de la fibre avec le milieu en fonction de la température, du débit et du temps de réaction.

Ensuite, nous traiterons de l'étude de l'hybridation du C de plusieurs matériaux à partir de différentes méthodes à savoir la technique de spectroscopie Raman, des photoélectrons X (XPS) et de perte d'énergie des électrons (EELS). Ceci nous permettra de caractériser le revêtement carboné créé lors de notre traitement. En effet, ces propriétés, comme l'hybridation et l'organisation des atomes de C, seront comparées à d'autres matériaux carbonés au travers de trois techniques spectroscopiques.

Enfin, dans la dernière section de ce chapitre, l'état de surface de ces fibres sera évalué par microscopie à force atomique (AFM) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB).

2. Etude préliminaire du traitement hydrothermal des fibres en mode fermé

Dans cette section, nous décrirons tout d'abord les caractéristiques des fibres utilisées comme référence, à savoir les fibres brutes utilisées pour le traitement et les fibres traitées selon le procédé Safran Ceramics. Puis, nous synthétiserons les résultats issus de l'étude préliminaire.

2.1. Caractéristiques des fibres de l'étude

Les différentes fibres de notre étude ont été fournies par la société Safran Ceramics. Les fibres SiC ex-polycarbosilane de type Nicalon sont composées de plusieurs phases : une phase cristalline de β -SiC (55% massique), une phase amorphe intergranulaire (40% massique) et du carbone libre (5% massique) [Le Coustumer, 1993]. Au préalable, les différentes fibres à notre disposition ont été caractérisées par analyse des électrons Auger (AES) et spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

D'après la Figure III.2.1, nous disposons de :

- i) **fibres brutes** (REF ensimée) issues de la mèche continue sur laquelle le traitement hydrothermal est directement appliqué lors des expériences dans le réacteur tubulaire. La surface de cette fibre est recouverte d'un ensimage de type polyalcool vinylique à environ 1% massique. De ce fait, l'analyse XPS révèle des fonctions chimiques de surface qui sont caractéristiques du polymère : un pourcentage atomique élevé en carbone (C) et oxygène (O) du fait de la présence majoritaire de fonctions C oxygénées (C-O, C=O et COOH/COOR) et de liaisons C sp³. Egalement, le faible taux de Si en surface s'explique par la présence minoritaire des phases d'oxycarbure de Si et l'absence de SiC. Par analyse XPS, on distingue deux phases d'oxycarbure de Si : une phase SiCO en accord avec le modèle de Laffon et une phase SiCO très riche en atome d'O dont la distinction est possible suite à la détection des tétraèdres SiO₄.
- ii) **fibres issues des tissus 2,5D** (REF dés. HKS) sur lesquelles le traitement hydrothermal sera directement appliqué lors des expériences dans le grand réacteur (cf. chapitre V). L'ensimage à la surface des fibres céramiques a été éliminé par traitement dans un bain chaud selon un procédé interne à Safran Ceramics. La surface des fibres démontre un taux d'O inférieur à celui de la fibre ensimée et un taux de Si supérieur. Suite au désensimage, la couche de polymère disparaît ce qui révèle la présence des phases SiCO sur ces fibres.
- iii) **fibres après le traitement acide** développé par Safran Ceramics (REF traitée HKS) qui seront nos fibres de référence dans le chapitre V de ce manuscrit. En effet, le traitement acide permet l'attaque d'une phase SiCO riche en oxygène à la surface des fibres et la production d'un revêtement carboné d'environ 35 nm d'épaisseur. Dans le cadre de cette thèse, les propriétés de surface obtenues suite au traitement hydrothermal doivent être identiques à celles de cette fibre. Aussi, nous pourrions comparer l'efficacité de ces deux procédés.

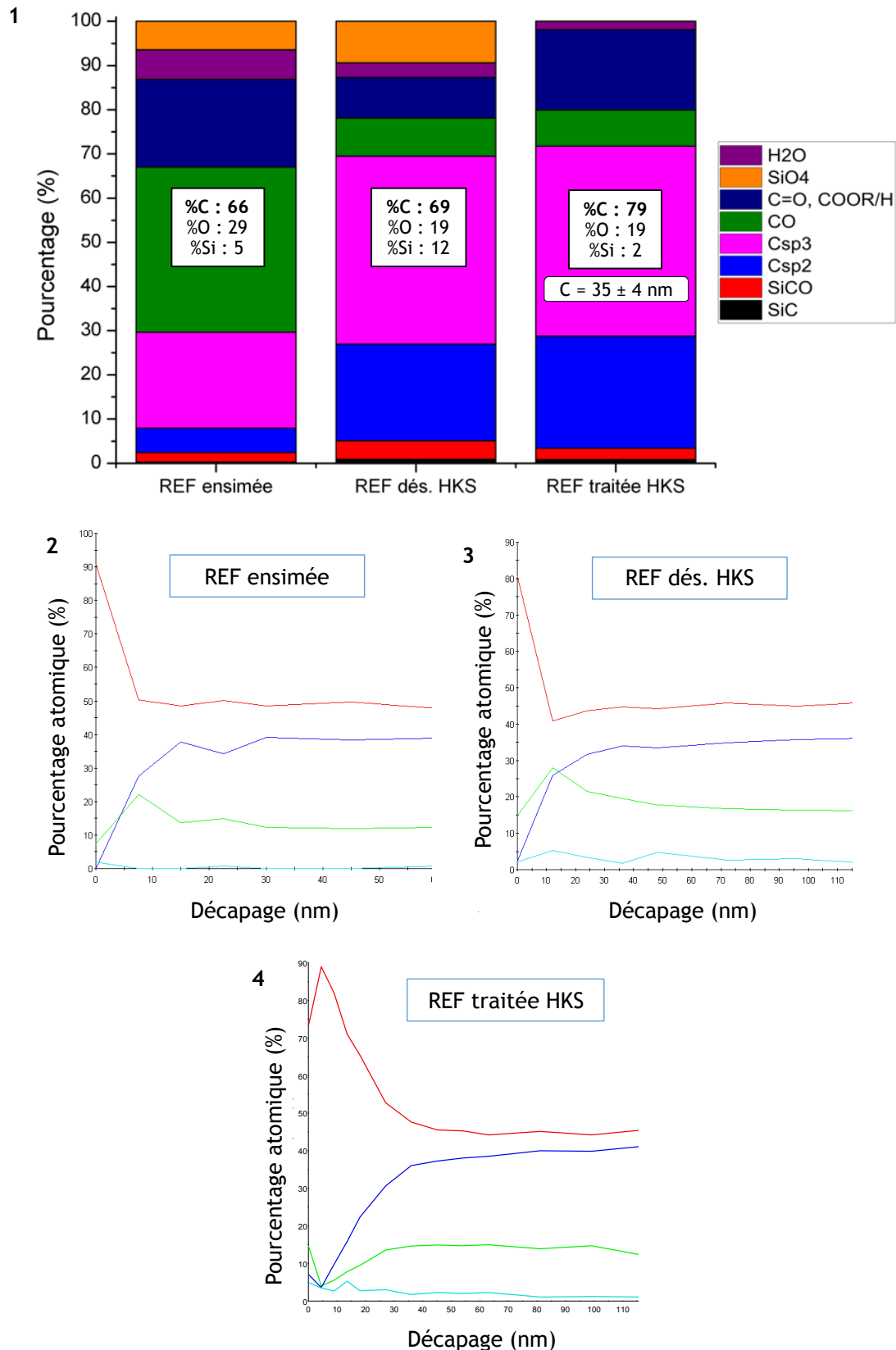


Figure III.2.1 : 1) Evolution de la composition chimique (atomes de C, O et Si), de l'épaisseur de la couche de C et des fonctions chimiques de surface des fibres REF ensimée, dés. HKS et traitée HKS. Au début de ce projet, l'entreprise Safran Ceramics était anciennement connue sous le nom de Herakles, c'est pourquoi ces deux fibres « référence » ont été annotées HKS. Profils en profondeur des pourcentages atomiques en C (rouge), Si (bleu) et O (vert) réalisés par AES des fibres 2) REF ensimée, 3) REF dés. HKS et 4) REF traitée HKS.

Nous remarquons que le traitement acide, réalisé par Safran Ceramics, a permis d'enlever complètement la couche de surface riche en oxygène (tétraèdres SiO_4) et d'attaquer fortement les phases SiC_xO_y et SiC . Ainsi, la fibre présente un très faible taux de Si (2 %at.) et un haut taux de C en surface (79 %at.). De plus, le traitement permet la formation d'une surface riche en C sur une épaisseur de 35 nm. Ces caractéristiques constituent les spécifications à atteindre avec notre traitement hydrothermal.

Les premiers essais se sont donc attachés à démontrer la possibilité d'obtenir une fibre avec une surface pauvre en atomes de Si et d'O et riche en C sur une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres en n'utilisant que de l'eau sous pression et en température.

2.2. Procédé de traitement de la fibre en milieu hydrothermal

Tout d'abord, dans le cadre d'un post-doctorat (ICMCB/Safran Ceramics) réalisé par José Reglero, un brevet a été déposé sur la formation d'une interface de C à la surface des fibres NL 200 dites de première génération. En conditions hydrothermales, le traitement a été réalisé en mode fermé à partir du montage schématisé sur la Figure III.2.2.

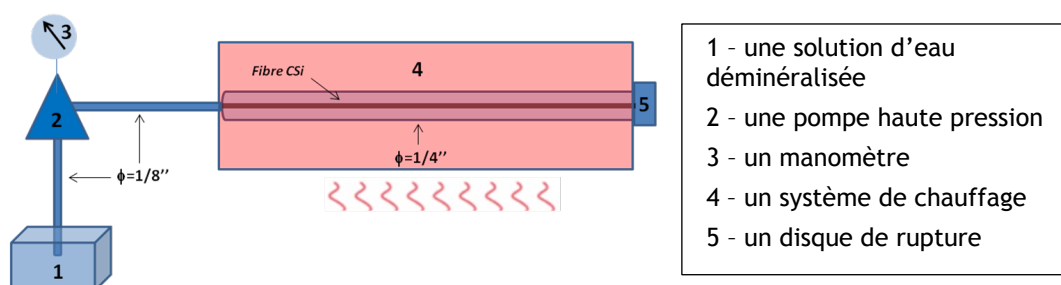


Figure III.2.2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour le traitement de surface des fibres SiC NL 200 en mode fermé.

La mèche de fibres est déposée à l'intérieur du réacteur en acier inoxydable (316L), puis la chauffe est lancée jusqu'à atteindre la température de travail. L'eau est ensuite ajoutée et pressurisée, puis le système est maintenu dans ces conditions le temps nécessaire au traitement. Finalement, le réacteur est dépressurisé puis refroidi et la fibre est récupérée sèche sans nécessité d'appliquer un après-traitement. Les analyses par Spectroscopie d'Electrons Auger (AES) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont donc été réalisées directement sur les fibres.

En premier, l'influence de la température sur la formation du film de C a été étudiée de 100 à 400°C, à une pression de 25 MPa et pour une durée de traitement de deux heures. Les fibres utilisées brutes possèdent un ensimage d'alcool polyvinylique (PVA) de l'ordre de 1% massique. Au cours du traitement, cette fine couche de polymère est totalement solubilisée par l'eau donc il est nécessaire de pouvoir comparer les propriétés de surface des fibres traitées avec la surface d'une fibre désensimée. Le désensimage des fibres brutes a donc été réalisé par CO_2 supercritique à 25°C

et 25 MPa pendant 15 minutes. Les résultats AES obtenus ont été extraits du brevet WO 2014-114874 et sont résumés dans le Tableau III.2.1 ci-dessous.

Tableau III.2.1 : Résultats AES des fibres de référence et traitées en fonction de la température. Le traitement hydrothermal a été réalisé à 25 MPa, en mode fermé et pendant deux heures.

Fibres	C (%at.)	Si (%at.)	O (%at.)	Epaisseur couche de C (nm)
Ref-brute	80	9	11	0
Ref-désensimée	42	25	33	0
Traitées à 100 °C	45	25	30	0
Traitées à 200 °C	72	18	10	4 ± 1
Traitées à 300 °C	80	10	10	8 ± 1
Traitées à 325 °C	80	12	8	8 ± 1
Traitées à 350 °C	90	4	6	50 ± 3

D'après les résultats, plus la température augmente et plus l'épaisseur de la couche de C formée est importante. De même, le taux de Si et d'O diminue et celui du C augmente en surface de la fibre. Enfin, le traitement le plus efficace est obtenu à 350 °C, avec un haut taux de C en surface et une couche de C de 50 nm qui a été calculée à partir du profil de la Figure III.2.3.

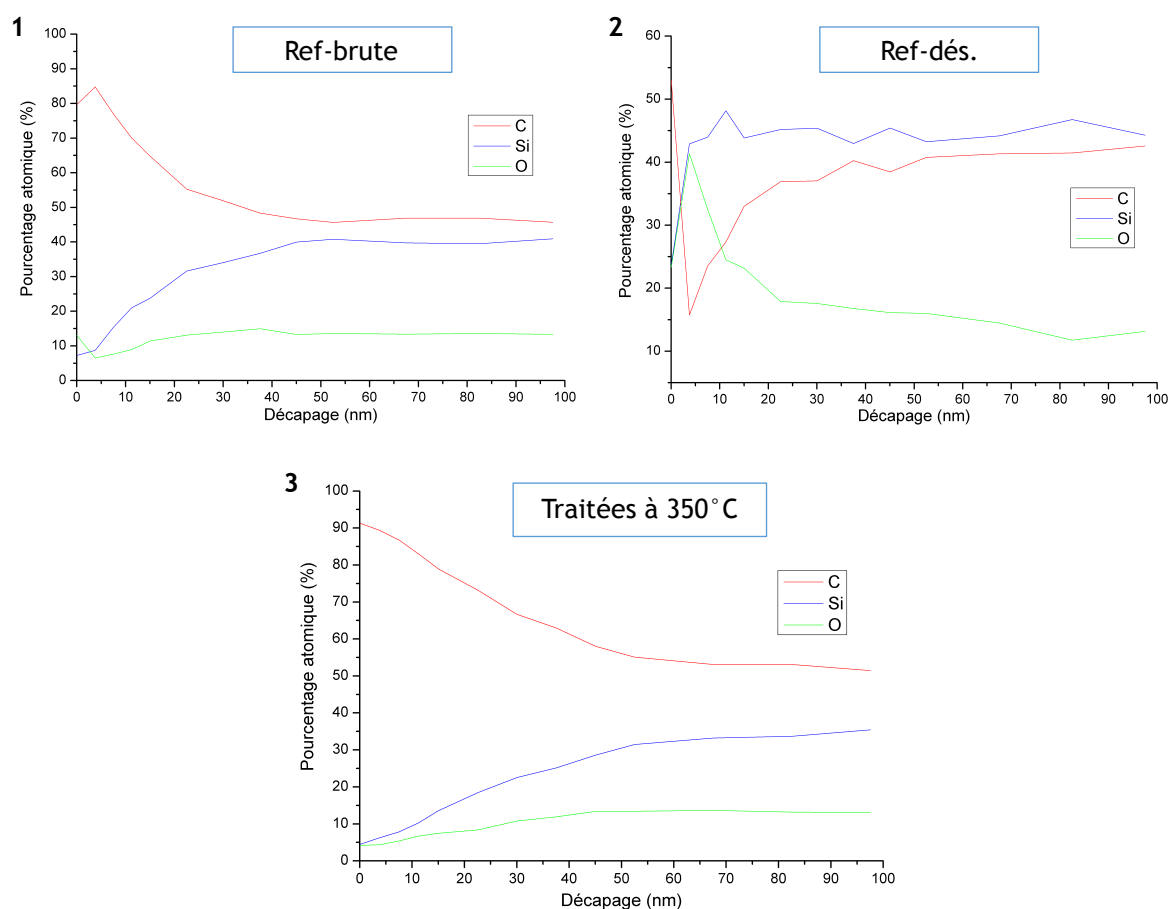


Figure III.2.3 : Profils en profondeur des pourcentages atomiques en C (rouge), Si (bleu) et O (vert) réalisés par AES pour les fibres 1) Ref-brute, 2) Ref-désensimée, et 3) de la fibre traitée à 350 °C.

Les images des fibres brutes et traitées nous renseignent sur leurs aspects de surface en fonction de la température du traitement. Au fur et à mesure que la température augmente, la surface apparaît de plus en plus granuleuse. Il apparaît également que les fibres traitées à 325 et 350 °C possèdent une surface beaucoup moins lisse que celles traitées à plus basse température.

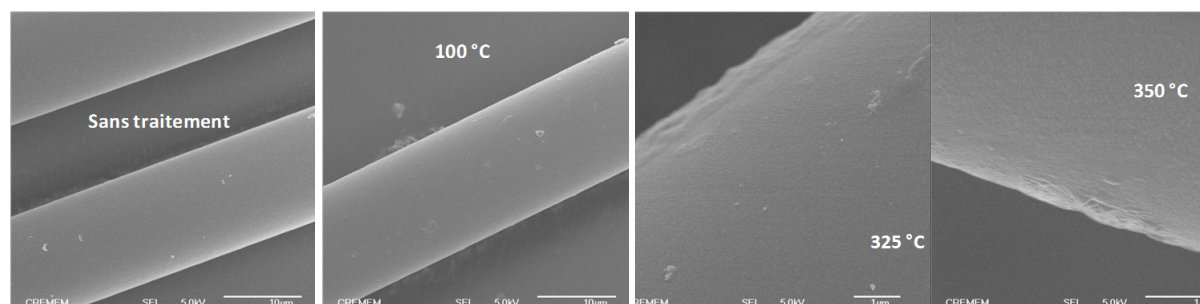


Figure III.2.4 : Clichés MEB à 5 kV des fibres brutes et traitées en fonction de la température.

Puis, une seconde étude a été menée sur l'influence du temps de contact entre la fibre et l'eau pour une température maintenue à 350 °C et une pression fixe de 25 MPa. Les résultats AES sont détaillés dans le Tableau III.2.2 ci-dessous.

Tableau III.2.2 : Résultats AES de la fibre Ref-désensimée et des fibres traitées en fonction du temps de réaction. Traitement hydrothermal réalisé à 350 °C et 25 MPa en mode fermé.

Fibres	C (%at.)	Si (%at.)	O (%at.)	Epaisseur couche de C (nm)
Ref-désensimée	42	25	33	0
Traitées 30 min	60	18	22	4 ± 1
Traitées 60 min	67	20	13	8 ± 1
Traitées 90 min	73	20	7	35 ± 3
Traitées 120 min	89	4	7	47 ± 3

Il est noté une diminution du taux de Si et d'O en surface et une augmentation de celui de C avec le temps. De même, plus le traitement est long, plus l'épaisseur de la couche de C créée est importante. Pour une durée de traitement de deux heures, les caractéristiques de surface de la fibre sont proches de celles obtenues pour une fibre traitée selon le procédé développé par Safran Ceramics. En effet, les pourcentages atomiques des atomes Si, O et C à la surface sont de 4, 7 et 89, respectivement. Egalement, l'épaisseur de la couche de C ainsi formée est de 47 nm.

Suite à ces premiers résultats, on formule l'hypothèse que le milieu hydrothermal permettrait la modification de la surface de la fibre par hydrolyse des atomes de Si. Ceci serait également à l'origine de la croissance d'une couche riche en C. Ainsi, mon projet de thèse a été mis en place afin de mieux comprendre ce procédé de traitement hydrothermal et ainsi pouvoir le contrôler.

Pour la partie suivante, nous avons commencé par vérifier que la pression n'influe pas significativement sur le traitement, contrairement à la température.

2.3. Influence du couple T & P sur la croissance de la couche de C en mode fermé

Mon travail a débuté par la mise en place d'un nouveau dispositif expérimental permettant le fonctionnement selon deux modes : fermé ou semi-continu. Nous avons donc étudié l'intérêt de ces deux modes au niveau de la reproductibilité des expériences concernant l'épaisseur de la couche de C. Pour cela, le couple T & P a été déterminé de telle sorte à se situer dans un domaine où l'eau est sous sa forme liquide tout en balayant son domaine souscritique jusqu'au point critique.

Tout d'abord nous avons étudié le procédé fonctionnant en mode fermé. Après traitement, les épaisseurs des couches de C ont été déterminées par la méthode mathématique détaillée dans le chapitre II. Deux séries d'expériences identiques nous ont permis d'évaluer la reproductibilité du procédé. Ces résultats sont présentés en fonction des conditions T & P (de 200°C et 2,5 MPa à 400°C et 25 MPa) pour une durée de traitement de deux heures (Figure III.2.5) et montrent des incertitudes importantes sur les épaisseurs de couches de C obtenues. Ceci met en évidence des problèmes de reproductibilité sur le procédé en mode fermé et une structure de la couche de C démontrant une certaine hétérogénéité d'après les clichés MEB de la Figure III.2.4.

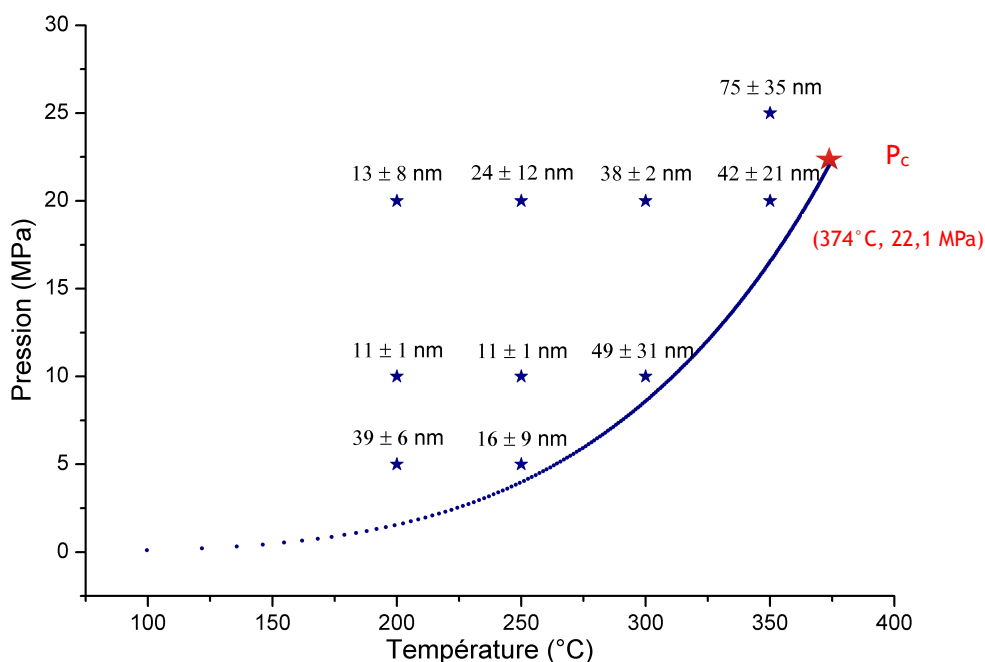


Figure III.2.5 : Evolution de l'épaisseur de la couche de C, et de son incertitude, créée à la surface des fibres en fonction des conditions T & P du procédé. La ligne en pointillée représente l'équilibre liquide/vapeur de l'eau (100-374°C et 0,1-22,1 MPa). P_c : Point critique de l'eau.

Cette étude préliminaire ne permet pas de conclure sur l'influence des conditions T & P sur la croissance de la couche de C. Néanmoins, dans la région souscritique de l'eau en phase liquide, il est montré que la température est un paramètre important du procédé.

En effet, pour une température fixe de 200°C, la pression ne semble pas être un paramètre influant sur la croissance de la couche. De même, pour une température fixe de 250°C. A l'inverse, pour une

pression fixe de 10 MPa, l'épaisseur de la couche de C semble augmenter légèrement avec la température. De même, pour une pression fixe de 20 MPa.

Suite à cela, le traitement des fibres a été étudié selon un procédé fonctionnant en mode semi-continu (Figure II.2.1 du chapitre II) dont la reproductibilité a pu être déterminée.

Tableau III.2.3 : Composition atomique de surface (XPS), épaisseur des couches (AES) des fibres traitées et quantité de Si dissout dans le milieu (ICP-OES) en fonction de la température du traitement hydrothermal réalisé à 25 MPa, 3 mL/min et pendant 30 minutes.

Température (°C)	C (%at.)	O (%at.)	Si (%at.)	Épaisseur de couche de C (nm)	Quantité de Si dissout (mg/g de fibres)
300	78	15	7	27 ± 4	2,04 ± 0,02
300	79	16	5	29 ± 4	1,82 ± 0,02
350	83	12	5	73 ± 15	5,92 ± 0,08
350	84	12	4	69 ± 9	5,53 ± 0,05

D'après le Tableau III.2.3, une bonne reproductibilité des expériences est obtenue avec une erreur de l'ordre du pourcent pour la composition chimique de surface de la fibre, d'environ 6 %at. sur les épaisseurs des couches créées, et jusqu'à 10 %at. sur la quantité de Si récupérée dans le milieu de réaction. Il faut savoir qu'une bonne homogénéité de traitement contribue à une reproductibilité élevée du procédé. Or, le matériau de base peut présenter une faible hétérogénéité au niveau de sa composition chimique et vis-à-vis de la phase SiCO riche en atome d'O (qui présente des tétraèdres SiO₄) qui se forme à la surface des fibres. Ceci influence, à la fois, la quantité de Si extraite et l'épaisseur de la couche en fin d'expérience.

L'étude des propriétés de surface des fibres traitées en mode fermé a été approfondie par la détermination de leur fonctionnalité chimique de surface par analyse XPS. Ces résultats, détaillés dans l'Annexe 7, montrent une attaque significative des phases contenant des atomes de Si telles que SiOC et SiC par l'eau. Suite à ces observations, le milieu réactif est analysé afin d'identifier les produits de réaction.

2.4. Etude de la solubilisation des atomes Si

Tout d'abord, les résultats des analyses chimiques et ICP-OES montrent que le milieu aqueux est très pauvre en C et en N mais riche en Si. Puisque les solutions obtenues sont parfaitement transparentes et limpides, et que l'analyse ICP n'est possible que pour les composés entièrement minéralisés, les espèces silylées présentes en solution aqueuse sont donc supposées hydrosolubles.

Nous avons donc pu reporter la concentration en Si dans le milieu réactif en fonction du temps au cours d'un traitement sur mèche. Les conditions expérimentales étaient de 350°C, 25 MPa à un débit de 6 mL/min et pendant 300 minutes. D'après la Figure III.2.6, l'hydrolyse des atomes de Si s'établit en 5 minutes et se stabilise complètement au bout de 40 minutes.

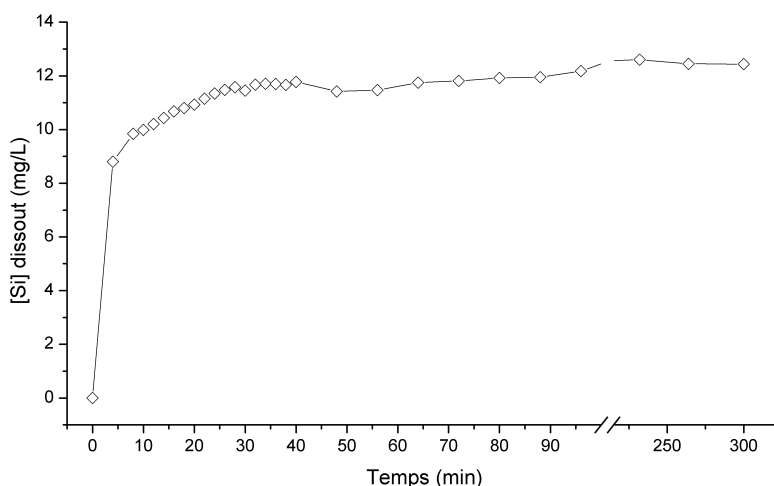


Figure III.2.6 : Evolution de la concentration de Si dissout (mg/L) dans le milieu en fonction du temps pour une expérience à 350 °C, 25 MPa et à 6 mL/min pendant 300 minutes.

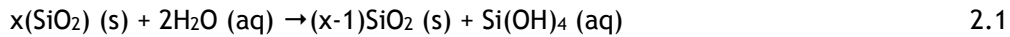
Finalement, la quantité totale de Si dissout dans le milieu de réaction sera calculée à la fin des expériences et l'étude cinétique du chapitre IV nous permettra de déterminer l'ordre de la réaction. Nous commençons par des généralités sur les interactions entre la silice et l'eau avant d'exposer et de discuter des résultats des analyses.

2.4.1. Dissolution de la silice et stabilité des espèces silicates

Tout d'abord, la concentration moyenne en silicium de la solution aqueuse collectée à la suite d'un traitement hydrothermal à 350 °C et 25 MPa pendant 300 minutes à un débit de 6 mL/min est de 12 mg/L, d'après l'analyse ICP-OES. Etant donné que cela équivaut à une concentration de 0,38 mM, il a été nécessaire de concentrer cette solution afin d'augmenter la fiabilité des analyses chimiques. Aussi, nous nous sommes aperçus que lors de la sublimation de l'eau par le procédé de lyophilisation, des agrégats et précipités se formaient dans la solution et à évaporation complète, un solide blanc a été récupéré. Son aspect était proche de celui du coton et il possédait les mêmes caractéristiques chimiques et structurales que le matériau de départ. A savoir que la diffraction des rayons X (DRX) nous a confirmé l'absence de phases cristallines, l'analyse élémentaire n'a révélé aucune trace pour les atomes de C, H et N ; enfin, la spectroscopie Infra-Rouge (IR) a permis l'identification des vibrations des liaisons Si-O-Si aux fréquences 1150-980 cm⁻¹ caractéristiques des modes de vibration de la silice vitreuse [Bock, 1970]. Il semble donc que l'évaporation de l'eau soit la cause de la condensation des espèces silylées de la solution en dimères puis oligomères qui polymérisent, par la suite, en espèces de plus haut poids moléculaires et préférentiellement de manière linéaire.

Nous devons préciser que nous avons considéré que la couche riche en atome d'O et de Si se formant à la surface de nos fibres était assimilable à une phase silice dans laquelle se trouvait des inclusions de C [Maniette, 1989]. De plus, la littérature ne relatant que très peu d'études concernant la réactivité de la phase SiCO avec l'eau, nous avons choisi d'axer notre bibliographie

sur la compréhension des interactions s'établissant entre la phase silice et l'eau. Aussi, nous pensons fortement que cette phase sylvilée de surface se dissout dans notre milieu sous la forme d'espèces monomères ou d'une suspension colloïdale avec des particules de tailles inférieures à la dizaine de nanomètre. En effet, la dissolution des phases solides de la silice génère une espèce mononucléaire qui est l'acide silicique, selon la réaction suivante :



Elle est gouvernée par deux réactions chimiques catalysées par les ions hydroxyles : l'hydrolyse et la condensation [Chan, 1989]. De plus, la solubilisation de la silice n'est pas complète et dépend de la température, du pH et de la teneur en sel. Premièrement, la quantité de silice dissoute dans une solution aqueuse augmente avec la température et la pression, d'après le graphe 1 de la Figure III. 2.7. Pour une température de 25°C, la limite de solubilité de la silice amorphe est d'environ 100 ppm (soit 2 mM) [Iler, 1979] alors qu'elle est de 1660 ppm à 340°C, dans un milieu aqueux neutre à la pression de vapeur saturante de la solution [Fournier, 1977]. Dans ce cas-ci, le retour à la température ambiante provoque un phénomène de sursaturation du milieu.

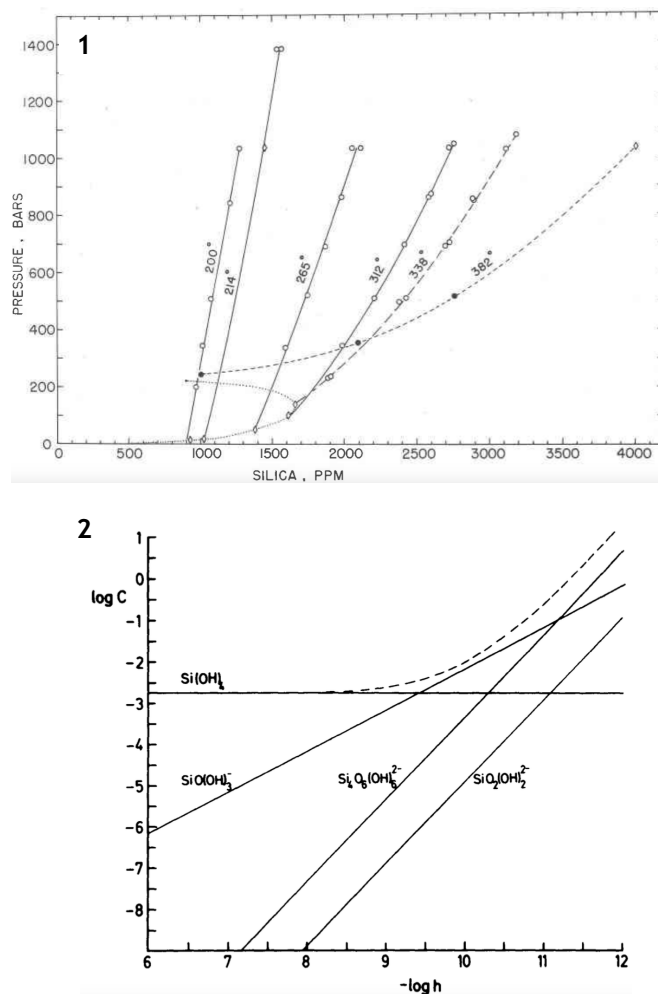
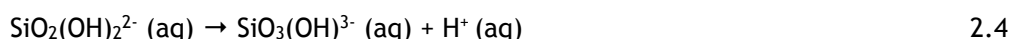
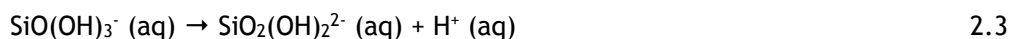
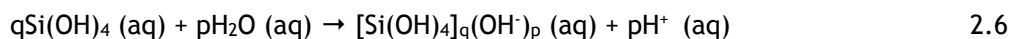


Figure III.2.7 : Evolution de la solubilité de la silice amorphe 1) en fonction de T & P (la ligne pointillée est obtenue à la pression de vapeur saturante de la solution, extrait de [Fournier, 1977]) et 2) en fonction du pH (-log h) (ligne pointillée). Les lignes pleines délimitent la solubilité des espèces silicates mono- et polymères à 25°C. Extrait de [Ingri, 1978].

Deuxièmement, d'après le graphe 2 de la Figure III.2.7, la solubilité de la silice amorphe dans l'eau à un pH de 7,5 ne dépend que de la limite de solubilité de l'acide silicique [Ingri, 1978]. Par contre, lorsqu'un pH de 11-12 est atteint, on peut considérer qu'il n'y a plus ou peu de silice solide en solution du fait d'une solubilité accrue qui est le résultat de la formation d'ions mono- et polysilicates. Ces ions mononucléaires sont issus de la dissociation des 4 protons de l'acide silicique, qui s'effectue telle que :



Les constantes d'acidité de l'acide silicique sont de 9,8 pour la première réaction et de 11,8 pour la seconde, à une température de 25°C. Dans une solution dans des conditions T & P ambiantes, les ions $\text{SiO}_3\text{(OH)}^{3-}$ et SiO_4^{4-} sont présents à une faible concentration, ainsi, les espèces SiO(OH)_3^- et $\text{SiO}_2\text{(OH)}_2^{2-}$ prédominent [Ingri, 1978]. Quant aux espèces polysilicates hydratées, elles sont créées par des réactions de polymérisation via le mécanisme d'hydrolyse suivant :



Au delà d'un certain pH et de temps de vieillissement ou de réaction, les espèces polymériques se décomposent en monomères. En effet, les ions hydroxyles catalysent à la fois la polymérisation et la décomposition des polyanions en espèces de faibles poids moléculaires [Dietzel, 2000]. Finalement, le moyen de favoriser l'une ou l'autre de ces réactions antagonistes est de contrôler la quantité d'acide silicique monomérique en solution [Shimono 1983]. En effet, lorsque sa concentration est supérieure à la solubilité de la silice amorphe en solution aqueuse, l'espèce mononucléaire polymérise rapidement et forme des oligomères de hautes masses molaires.

Nous avons été capables de solubiliser une grande quantité d'atomes de Si en traitant de la silice amorphe pure (TYGASIL Y0551/480) dans des conditions élevées de température (350°C, 25 MPa) pendant une heure à un faible débit de 1 mL/min. Suite à cette expérience, nous obtenons une concentration en atome de Si de l'ordre de 400 mg/L dans une solution limpide et transparente à T & P ambiantes. D'après les informations de la littérature, cette solution, dont la concentration est supérieure à la limite de solubilité de la silice amorphe, est donc sujette à la formation d'espèces polyanioniques. Pour le vérifier, deux techniques ont été utilisées : la chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS) qui a été réalisée par micro-extraction sur phase solide (SPME) et la RMN liquide ^{29}Si .

2.4.2. Résultats des analyses chimiques

Tout d'abord, des espèces polysiloxanes (cycliques et linéaires) de faible masse molaire ont été identifiées par GC-MS. Du fait d'une concentration peu élevée, les signaux du chromatogramme avaient une faible résolution ; de plus, les pics observés pouvaient correspondre aux espèces relarguées par la colonne ou par la fibre silicone utilisée pour la SPME. Les résultats obtenus par GC-MS étant peu fiables, nous nous sommes dirigés vers une seconde technique largement utilisée pour la détermination des structures chimiques des silicates : la RMN liquide du ^{29}Si .

Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec François Ribot du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP). Les espèces silylées peuvent être décrites comme des unités Q dans laquelle un atome de Si est lié à quatre atomes O formant ainsi un tétraèdre. Elles sont désignées par la terminologie Q^n où n représente le nombre de pont siloxane présent dans l'unité [Glaser, 1989]. A savoir que Q^0 identifie l'acide silicique mononucléaire ou l'anion SiO_4^{4-} , Q^1 les espèces disilicates ou en bout de chaînes, Q^2 les espèces cycliques ou en milieu de chaînes, Q^3 si elles sont connectées avec d'autres couches et Q^4 les espèces intégrées dans les réseaux 3D. Cependant, l'atome ^{29}Si étant peu abondant naturellement, il est nécessaire d'utiliser de la silice enrichie ou alors d'effectuer un grand nombre d'acquisition afin d'obtenir une intensité significative. L'acquisition du signal de notre solution a été réalisée sur 64 heures.

D'après Goudarzi, les signaux à -71,5 et -79,5 ppm sont caractéristiques des espèces Q^0 et Q^1 [Goudarzi, 2012]. Quant aux espèces Q^2 , Q^3 et Q^4 , leurs signaux apparaissent à -90, -100 et -110 ppm, respectivement [Leonardelli, 1992]. D'après le spectre RMN du graphe 1 de la Figure III.2.8, des espèces Q^0 sont présentes en solution. Aussi, le signal à -110 ppm est caractéristique des espèces silylées contenues dans le verre Pyrex du tube RMN et apparaît malgré le traitement du signal du fait de la faible concentration de notre solution. Egalement, aucune autre espèce ne semble être présente à moins que certains signaux ne soient masqués par le pic large du tube RMN. Par ailleurs, ce pic n'est pas symétrique et un léger épaulement devient visible à -101 ppm, sur le spectre RMN d'une solution âgée de neuf mois mais conservée au frais, d'après le graphe 2 de la Figure III.2.8. Donc, notre solution stable en apparence tendrait à former des espèces polynucléaires dans le temps, ce qui est en accord avec la littérature.

Ainsi, il nous est possible de confirmer l'hypothèse selon laquelle le traitement de la surface des fibres NL 200 s'effectue par hydrolyse des atomes de Si créant ainsi des espèces solubles et de faibles masses molaires solubles dans le milieu hydrothermal.

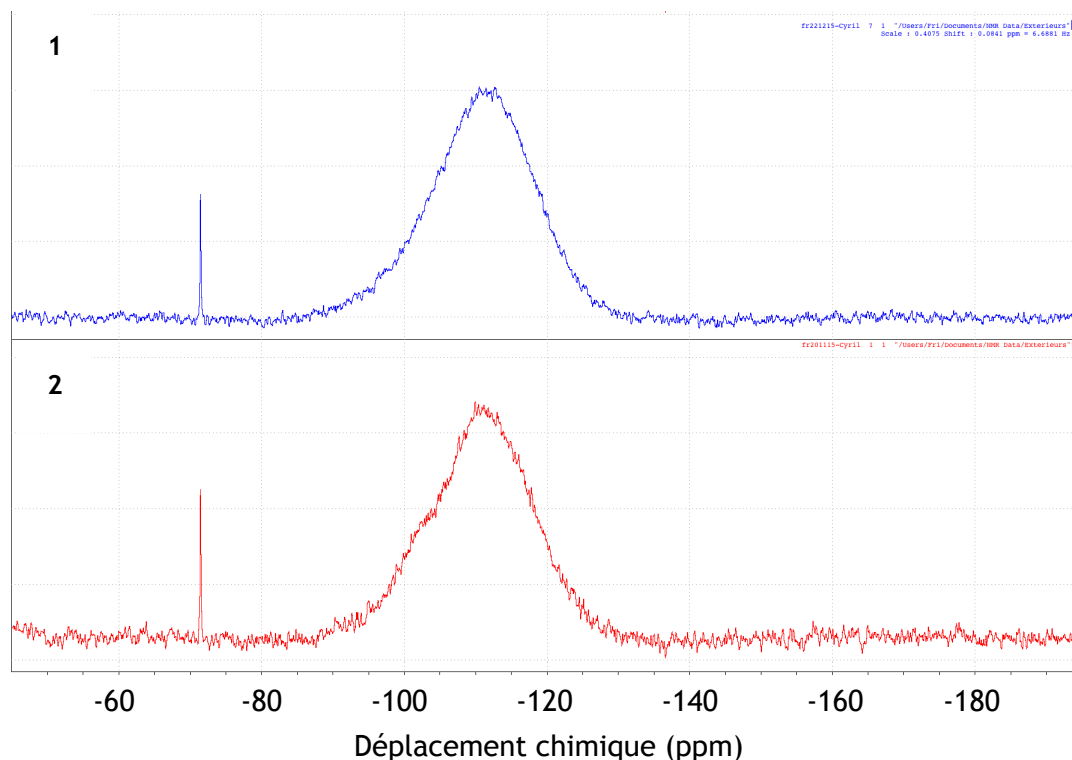


Figure III.2.8 : Spectres RMN liquide du ^{29}Si d'une solution contenant des espèces silylées 1) une semaine et 2) neuf mois après la dissolution de la silice amorphe dans un milieu hydrothermal à 350°C et 25 MPa pendant une heure à un débit de 1 mL/min.

En conclusion, d'après la littérature, la silice amorphe peut être dissoute dans un milieu hydrothermal et en grande quantité de par l'influence des paramètres suivants :

- i. Les *propriétés acido-basiques* de l'eau souscritique : dans le chapitre suivant, nous verrons que les ions hydroxyles et protons sont présents en forte concentration dans le milieu lorsque la température de l'eau est comprise entre 200 et 375°C à 25 MPa. D'après la littérature, la dissolution de la silice augmente avec la concentration en ions hydroxyles,
- ii. La *polarité et proticité* de l'eau : en effet, cela permet aux molécules d'eau de développer de fortes interactions avec les groupements silanols à la surface de la silice et il en résulte une hydrolyse accrue. D'autre part, une couche d'hydratation se crée autour des espèces silicates dissoutes qui ont donc moins tendance à réagir entre elles, et montrent une meilleure stabilité,
- iii. Le *couple T & P* : en condition souscritique, la solubilité de la silice est multipliée jusqu'à 20 fois en comparaison avec une solution à l'ambiante,
- iv. Le fonctionnement en mode *semi-continu* : la régénération du milieu de réaction est la solution pour augmenter la solubilité du silicium sous la forme d'acide silicique lors du traitement tout en évitant la polymérisation des espèces dissoutes.

Finalement, nous formulons l'hypothèse suivante : tout comme la silice, les phases SiCO et B-SiC présentes dans la fibre peuvent subir une forte attaque du milieu hydrothermal.

2.5. Conclusion

Les essais préliminaires ont montré l'efficacité de notre nouveau procédé de traitement de la surface des fibres céramiques (Nicalon de première génération) à la fois propre et efficace. De plus, les conditions de traitement étant modérées au niveau de T & P, l'industrialisation de celui-ci peut-être envisagée contrairement aux autres techniques décrites dans la littérature. En effet, avant mes travaux et pour des matériaux cristallins (β -SiC), une couche de C ne pouvait être obtenue qu'à des températures supérieures à 500°C et sous 100 MPa pendant des temps de traitement longs (environ 25 heures) [Gogotsi, 1994c]. Egalement, d'autres études ont décrit la désintégration complète des matériaux amorphes tels que les fibres Nicalon NL et Tyranno LoxM, après traitement hydrothermal dans ces conditions [Gogotsi, 1995b], [Gogotsi, 1995c].

La voie souscritique apparaît comme prometteuse puisque le traitement des fibres réalisé en mode fermé avec des conditions T & P croissantes jusqu'au point critique de l'eau ($T_c = 374^\circ\text{C}$ et $P_c = 22,1\text{ MPa}$) permet l'obtention de films de C, dont la valeur s'étend de 11 à 75 nm. Les analyses AES montrent que plus la température augmente, plus le taux de C augmente et celui de Si diminue en surface des fibres. Cependant, il a été difficile d'obtenir à la fois, une tendance au niveau de l'épaisseur de la couche de C et un traitement reproductible. Ainsi, l'utilisation d'un dispositif expérimental fonctionnant selon un mode semi-continu a permis d'optimiser la reproductibilité des expériences. De plus, ces expériences ont pu confirmer que la température était le paramètre le plus important du couple T & P. Son augmentation mène à la disparition de la phase SiCO riche en oxygène et à l'augmentation de l'épaisseur de la couche de C. Et d'après la littérature, cela peut s'expliquer par des réactions d'hydrolyse de la fibre qui permettraient la solubilisation des phases contenant du Si lors du traitement hydrothermal. En effet, l'analyse du milieu réactif a révélé la présence de Si dissout sous la forme d'acide silicique. On peut en conclure que lorsque du C est présent dans une phase silylée (telles que les phases SiC et SiCO), la solubilisation des atomes de Si a pour conséquence l'enrichissement de la surface de la fibre en atomes de C.

Dans la suite, tous les travaux réalisés et discutés dans ce manuscrit ont été effectués en mode semi-continu afin de garantir la reproductibilité du procédé. De plus, ce mode de fonctionnement permet de diminuer les temps de traitement des fibres par rapport au procédé en mode fermé. Dans la prochaine section, l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés chimiques de surface des fibres est étudiée.

3. Propriétés de surface des fibres SiC sous forme de mèches

Les paramètres opératoires du procédé que nous proposons sont les suivants : la température, le débit et le temps de contact. Après traitement, les propriétés en surface des fibres ont été vérifiées par AES, XPS et AFM et le milieu de réaction a été caractérisé par analyse chimique et ICP-OES.

3.1. Influence du débit, de la température et du temps de réaction

A une pression de 25 MPa, l'influence de plusieurs paramètres opératoires a été étudiée : le débit de 1 à 6 mL/min, la température de 200 à 350°C et le temps de réaction de 15 à 60 min. Dans le Tableau III.3.1 sont répertoriées les analyses chimiques des fibres et du milieu réactif. On remarque que plus les conditions sont sévères, plus le taux de C augmente et celui de Si diminue en surface des fibres, pouvant atteindre jusqu'à 83 %at. et 5 %at., respectivement. De même, l'épaisseur de la couche de C augmente jusqu'à atteindre 73 nm.

Tableau III.3.1 : Récapitulatif de la composition atomique de surface (XPS) et de l'épaisseur des couches de C (AES) des fibres de référence et traitées en fonction des paramètres.

T (°C)	Débit (mL/min)	Temps de réaction (min)	C (%at.)	O (%at.)	Si (%at.)	Epaisseur de couche de C (nm)	Quantité de Si dissout (mg/g de fibres)
Ref brute			66	29	5	4	0
Réf désensimée			51	31	18	0	0
300	1	15	56	28	16	8 ± 3	0,28 ± 0,01
300	3	15	68	18	13	16 ± 3	0,88 ± 0,01
300	6	15	70	18	12	24 ± 4	1,55 ± 0,02
300	1	30	68	18	13	19 ± 9	0,95 ± 0,01
300	3	30	71	18	11	29 ± 0	2,26 ± 0,02
300	6	30	75	20	5	55 ± 0	4,88 ± 0,10
200	3	30	69	18	13	15 ± 0	0,46 ± 0,01
250	3	30	73	18	9	16 ± 2	0,93 ± 0,01
300	3	30	78	15	7	27 ± 4	2,03 ± 0,02
350	3	30	83	12	5	73 ± 15	5,92 ± 0,08
300	3	15	72	18	10	17 ± 4	0,79 ± 0,01
300	3	60	79	16	5	54 ± 0	4,62 ± 0,05
315	1	30	73	22	5	17 ± 2	1,15 ± 0,01
315	3	30	79	16	5	32 ± 6	3,17 ± 0,02
315	6	30	80	15	5	54 ± 0	4,50 ± 0,02

Puis, nous nous sommes intéressés aux fonctions chimiques de surface des fibres traitées. Elles ont été déterminées par XPS par désomation des spectres Si2p, C1s et O1s. D'après les graphes en bâtonnet 1, 2 et 3 de la Figure III.3.1, l'augmentation du débit, du temps de réaction et de la température a pour première conséquence de faire complètement disparaître les tétraèdres SiO₄ de la surface.

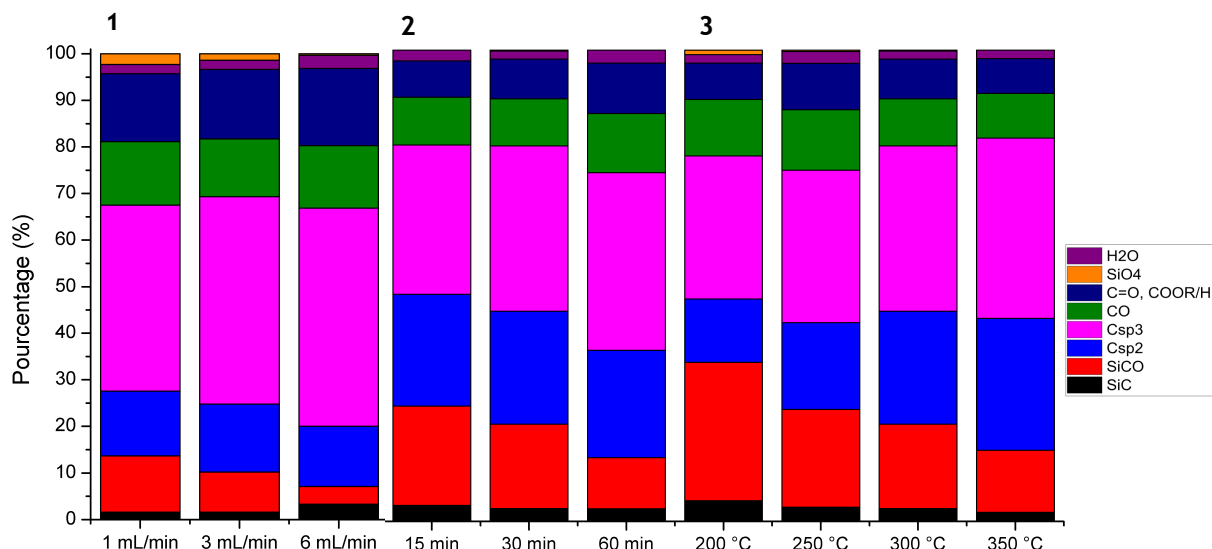


Figure III.3.1 : Evolution des fonctions chimiques de surface des fibres traitées en fonction 1) du débit à une température de 300 °C et pendant 30 minutes, 2) du temps de réaction à une température de 300 °C et un débit de 3 mL/min et 3) de la température à un débit de 3 mL/min et pendant 30 min pour une pression fixe de 25 MPa.

De plus, la phase SiCO est fortement attaquée contrairement à la phase cristalline B-SiC dont le taux en surface n'évolue guère avec les conditions. Finalement, le haut taux de C en surface s'explique par la présence majoritaire des liaisons C hybridées sp²/sp³, et, plus précisément, du haut taux de liaisons sp³. Ces observations corrélerent avec les résultats obtenus en mode fermé. En effet l'attaque de la fibre et de ses différentes phases s'effectue par hydrolyse des atomes de Si lorsque le couple T & P se situe dans des conditions souscritiques.

Cependant, nos conditions T & P sont bien inférieures à celles utilisées lors des études de Gogotsi et al. [Gogotsi, 1994c], [Gogotsi, 1995b], [Gogotsi, 1995c]. Néanmoins, les auteurs ont étudié un procédé en mode fermé contrairement à notre procédé qui fonctionne en mode semi-continu.

En conclusion de cette étude, les phases fortement oxygénées et la phase cristalline B-SiC ont été attaquées lors de notre traitement ce qui a pour conséquence l'augmentation de la couche de C en surface de la fibre et sur une certaine épaisseur. Et, très peu d'effets sont constatés sur les fonctions oxygénées telles que C-O, C=O, COOH et COOR.

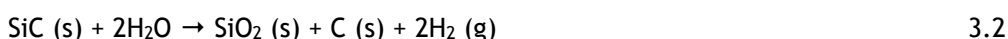
Comment ces phénomènes sont-ils expliqués dans la littérature ?

3.2. Corrélation propriétés de surface - réactions chimiques

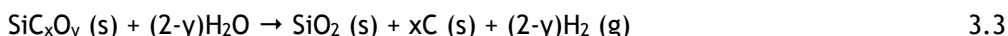
D'après la littérature, les phases SiC et SiCO interagissent fortement avec le milieu hydrothermal. A partir de 500°C et 100 MPa, la réactivité de B-SiC est telle que [Yoshimura, 1986] :



D'après Jacobson et al., dans ces conditions de traitement du C libre ne peut-être généré que lorsque le rapport molaire H₂O:SiC est égale à 2:1 [Jacobson, 1995]. Ainsi, un film de C dense et régulier se forme à la surface des fibres SiC d'après la réaction suivante [Gogotsi, 1994c] :

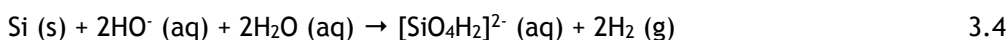


De façon analogue, il a été possible de créer un film dense de C à la surface des fibres Tyranno (grade S, LoxM et F1) qui sont majoritairement constituées d'une phase amorphe Si(-Ti)-C-O dans laquelle se trouvent des nanocristaux de B-SiC. A partir de 300-400°C et 100 MPa, la phase amorphe se dissout de la façon suivante [Gogotsi, 1995b], [Gogotsi, 1995c] :

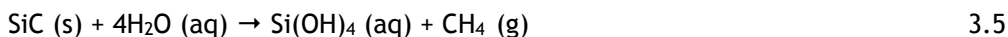


Avec la possibilité de contrôler l'épaisseur du film de 10-20 nm à 1 µm en fonction de la température jusqu'à une certaine limite puisque les fibres se dégradent fortement au delà de 500°C. Cette observation laisse supposer une forte interaction des phases carburées (SiC et SiOC) présentes dans notre fibre NL 200 avec le milieu à l'origine de la formation d'une couche de C.

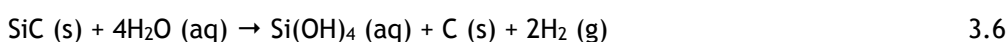
Lors de nos traitements, la silice sous sa forme solide n'a pas été identifiée en accord avec les observations de Hirayama et al. Lors de l'immersion du SiC dans de la vapeur d'eau à 290°C, les auteurs ont proposé la formation d'une silice hydrosoluble sous la forme d'une fine couche non protectrice et peu adhérente à sa surface [Hirayama, 1989]. Egalement, la dissolution de la silice est accélérée lorsque le pH du milieu augmente. D'après Allongue et al., les atomes de Si subissent une forte hydrolyse en milieu basique selon la réaction suivante [Allongue, 1993] :



De ce fait, l'attaque du SiC est considérée comme une réaction d'hydrolyse :



Néanmoins, la réaction (3.5) ne permet pas d'expliquer la formation d'une couche de C. C'est pour cela que nous proposons la réaction (3.6) qui expliquerait, à la fois, la disparition de la silice suite à sa solubilisation dans le milieu hydrothermal, et la formation de C libre :



Avant d'étudier la cinétique de la réaction d'hydrolyse, nous avons mis en parallèle l'évolution de la quantité de Si dissout dans le milieu et la croissance de la couche de C en fonction de différents paramètres opératoires.

3.3. Corrélation couche de carbone - atome de Si dissout dans le milieu réactionnel

Le taux de Si dissout dans le milieu de réaction après traitement révèle l'efficacité et la sélectivité du traitement hydrothermal envers les phases β -SiC et SiCO de la fibre, ce qui est en accord avec la diminution du taux de Si en surface des fibres traitées.

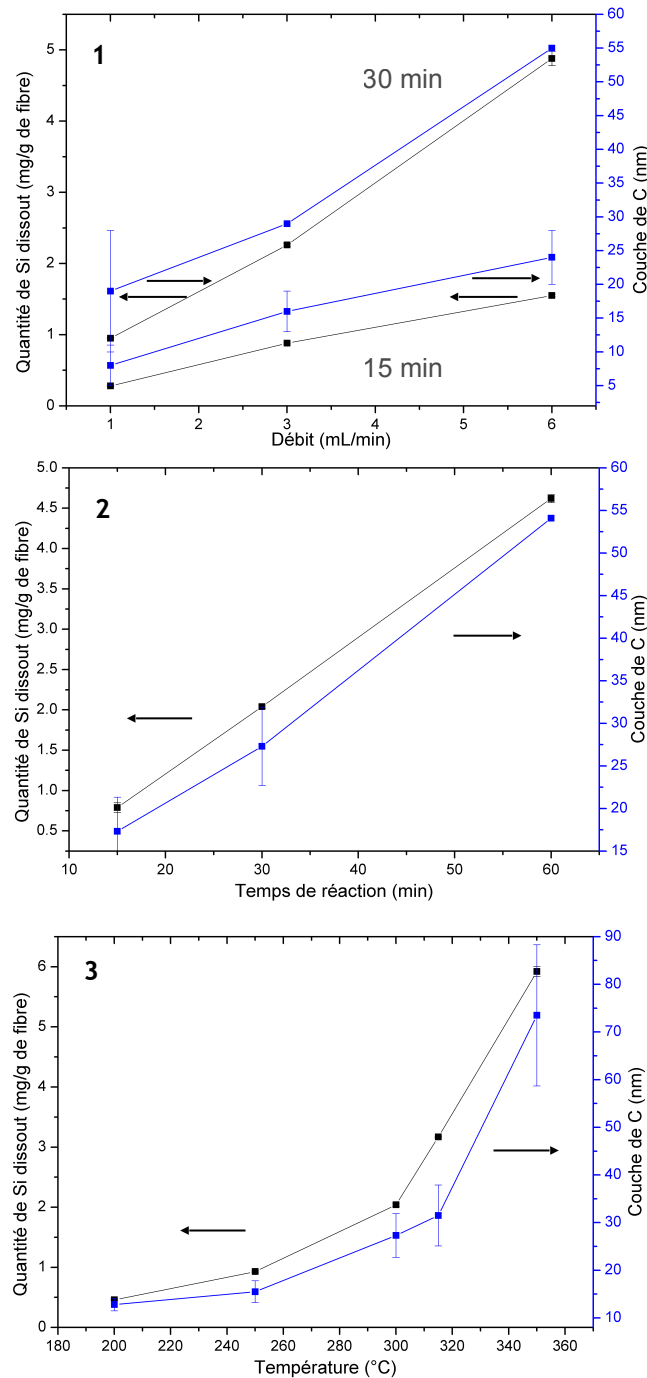


Figure III.3.2 : Evolution de la quantité de Si pondérée (par rapport à la quantité initiale de fibres) dans le milieu et de l'épaisseur de la couche de C en fonction 1) du débit à une température de 300°C et un temps de réaction de 15 et 30 min, 2) du temps de réaction à une température de 300°C et un débit de 3 mL/min et 3) de la température à un débit de 3 mL/min et un temps de réaction de 30 min pour une pression fixe de 25 MPa.

Nous avons choisi de faire figurer l'évolution de la quantité de Si extrait en parallèle avec l'épaisseur finale de la couche de C afin d'identifier clairement leur relation.

D'après les résultats, plus les conditions sont sévères, plus le traitement est efficace et plus la quantité de Si solubilisée est élevée. En parallèle, il y a un second phénomène qui s'établit : la croissance de la couche de C à la surface de la fibre.

Comme le montrent les graphes 1 et 2 de la Figure III.3.2, la quantité de Si et l'épaisseur de la couche de C augmentent de façon quasi-linéaire avec le débit et le temps de réaction. Par conséquent, la cinétique des réactions d'hydrolyse ne semble pas limitée par des phénomènes de diffusion de l'eau à travers le film de C pour atteindre l'interface fibre/film de C mais serait contrôlée par la réaction chimique à cette interface. Quant à la température, on remarque que la quantité de Si suit une croissance de type exponentielle lors de son augmentation, d'après le graphe 3 de la Figure III.3.2.

Ainsi, un fin contrôle de l'épaisseur de la couche est réalisable au travers du débit, temps de réaction et température de traitement.

Pour conclure, plus la température est élevée (pour une pression fixe de 25 MPa) et plus la quantité de Si extraite et l'épaisseur de la couche de C formée sont grandes. Etant donné que la température influence directement la vitesse d'hydrolyse des atomes de Si, c'est un facteur cinétique d'importance qui régit également la vitesse de croissance de la couche de C.

3.4. Conclusion

Suite à cette étude paramétrique, nous avons mis en lumière l'efficacité de notre traitement hydrothermal au travers de la formation d'une couche de C, et la possibilité de contrôler finement l'épaisseur de celle-ci.

De plus, un mécanisme sera présenté à partir de ces observations, dans le chapitre IV de ce manuscrit. De même, il apparaît possible d'étudier la réaction d'hydrolyse de SiC à travers la mesure de la quantité totale de Si récupérée dans le milieu de réaction en parallèle avec la croissance de la couche de C, ainsi une étude cinétique sera détaillée dans le chapitre IV.

Dans la prochaine partie, nous allons mettre au point une méthodologie de caractérisation de la structure électronique des atomes de C de la couche formée lors de notre traitement hydrothermal à partir de plusieurs techniques d'analyse afin de déterminer précisément le rapport sp^2/sp^3 .

4. Structure électronique des atomes de la couche de C

Cette troisième partie est dédiée à l'étude de l'hybridation et de l'arrangement du C au travers plusieurs techniques complémentaires. Tout d'abord, le rapport sp^2/sp^3 de différents matériaux carbonés sera précisément déterminé à partir de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) et de photoélectrons X (XPS). Puis, l'arrangement ordonné et désordonné de la structure carbonée de la couche sera étudié par spectroscopie Raman.

4.1. Etude de l'hybridation du C par spectroscopies EELS et XPS

4.1.1. Intérêts des techniques EELS et XPS

Le C est un des éléments les plus abondants de l'univers [Heiserman, 1992] et existe sous différentes formes allotropiques. Les deux premières sont le graphite et le diamant [Lavoisier, 1789], et la troisième, le 'buckminsterfullerene' [Kroto, 1985]. Cette récente découverte scientifique s'est vue attribuée le Prix Nobel de Chimie. Le C est à l'origine de la vie sur terre puisqu'il est un composant fondamental des biomolécules, une source de chaleur et, également, une source prometteuse pour le stockage de l'énergie, et pour finir, il est utilisé dans le domaine de la santé pour la vectorisation. En effet, toutes les formes allotropiques du C présentent des propriétés étonnantes. De par ses faibles interactions inter-couches, le graphite est un matériau 2D ultra déformable. Alors que le diamant cristallise sous forme cubique et possède une structure 3D avec des liaisons chimiques fortes qui sont à l'origine de son extrême dureté. Egalement, ses propriétés remarquables, à savoir une isolation électrique, une transparence optique, une excellente résistivité chimique/thermique et une forte densité sont en opposition directe avec les propriétés du graphite. Quant au carbone amorphe, il possède une structure désordonnée avec un mélange de liaisons sp^2 et sp^3 qui lui confère des propriétés intermédiaires entre le graphite et le diamant. Par ailleurs, il existe plusieurs catégories de C amorphe : Diamond-Like-Carbon (DLC), Tetrahedral-Carbon (TAC), Polymer-Like-Carbon (PLC) et Graphite-Like-Carbon (GLC) avec un taux d'hydrogène, une dureté, une densité, des conductivités électrique, thermique et optique variables. S'ajoute à cela, l'influence de la taille et de la forme de ces matériaux. En effet, les films, poudres, fibres, bâtonnets de C sont utilisés dans des applications de hautes technologies en tant que catalyseurs, fenêtres optiques, systèmes microélectromécaniques (MEMS), vecteurs pour la santé et charges pour le renforcement des propriétés mécanique et chimique, des performances tribologiques et de résistance à l'abrasion.

Depuis les années 1970, l'intérêt grandissant pour les matériaux carbonés dans des applications spécifiques nécessite une meilleure compréhension de la relation propriété/structure. Initialement, la méthode spectroscopique de perte d'énergie des électrons (EELS) s'est généralisée dans l'étude de l'hybridation des atomes de C dans des matériaux amorphes ou de types DLC [Lurie, 1977],

[Berger, 1988], [Fallon, 1993], [Kulik, 1994], [Papworth, 2000], [Silva, 2005], [Lenardi, 2005], [Galvan, 2005]. Puis l'analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) s'est petit à petit démocratisée du fait d'une sensibilité élevée qui révèle en plus de la composition élémentaire, l'environnement chimique des atomes [Mizokawa, 1987], [Lascovich, 1991], [Jackson, 1995], [Diaz, 1996], [Merel, 1998], [Leung, 1999], [Filik, 2003].

Ces deux techniques sont basées sur le même principe physique, à savoir l'excitation atomique, mais au travers de différentes interactions (rayons X ou électrons) et avec la mesure d'une information différente, qui s'effectue soit au niveau de la sonde (EELS), soit à partir d'un signal résultant (XPS). De plus, elles possèdent une haute résolution en énergie qui permet de calculer le taux de liaisons sp² d'un matériau de façon semi-quantitative.

Pour commencer, leurs spécificités sont listées dans le Tableau III.4.1. Elles sont toutes deux adaptées à l'étude des éléments légers et leurs principaux avantages sont une excellente fiabilité et reproductibilité des mesures. Cependant, le volume sondé est plus important en XPS, ce qui peut être source d'erreurs dans le cas d'échantillons hétérogènes. Cette technique très sensible à l'état de surface du matériau et ne nécessite pas de préparation particulière des échantillons.

Tableau III.4.1 : Récapitulatif des spécificités des deux techniques spectroscopiques EELS et XPS pour la détermination du taux de liaisons sp² (avec ¹ extrait de [Egerton, 1996], ² de [Walls, 1994], ³ de [Bart, 2006], ⁴ de [Jeynes, 2012], ⁵ de [Sigle, 2005], ⁶ de [Bertoni, 2008], ⁷ de [Bruley, 1995]).

Caractéristiques de la méthode	EELS	XPS
<i>Résolution latérale en surface</i>	0,1 à 1 nm (^{1,5})	100 à 500 µm (²)
<i>Résolution spectrale</i>	0,1 à 1 eV (^{1,5})	0,30 à 1 eV (²) (dépendant de la source X)
<i>Résolution spatiale en profondeur</i>	en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (< 50 nm)	1 à 10 nm (³)
<i>Analyse des atomes légers</i>	Adaptée (^{1,5})	Adaptée
<i>Informations</i>	Composition élémentaire et analyse de la structure	Composition élémentaire et environnement chimique
<i>Sensibilité</i>	1% atomique (¹)	0,1% atomique (³)
<i>Fiabilité</i>	3% d'erreur (⁶)	5% d'erreur (³)
<i>Reproductibilité</i>	Haute (⁷)	Haute (³)
<i>Quantitativité de l'analyse</i>	Semi car utilisation d'une référence 100% sp ²	Semi car étalonnage de l'intensité à partir de références
<i>Traitement de la ligne de base</i>	Oui, important	Oui, léger
<i>Analyse destructive</i>	Réarrangement possible lors de la désexcitation (¹)	Altération possible lors de l'impact des rayons X (¹)
<i>Préparation des échantillons</i>	Oui (épaisseur < 100 nm) (¹)	Non

Finalement, leurs deux inconvénients résident dans le traitement de la ligne de base et l'utilisation de références qui peut diminuer la sensibilité de la méthode de calcul du taux de liaisons sp².

En effet, les spectres XPS montrent une augmentation du signal sur la partie de haute énergie de chaque bande. Cela est dû aux électrons qui ont subi plusieurs collisions avant d'être éjectés de la surface (diffusion multiple), et il est nécessaire de soustraire cette ligne de base à travers une correction linéaire ou non-linéaire de type Shirley [Shirley, 1972] ou Tougaard [Tougaard, 1989] afin de définir correctement l'aire de la composante utile à la quantification. Quant aux spectres EELS, la ligne de base est dépendante de l'épaisseur de l'échantillon et, également, de son environnement chimique [Leapman, 1983]. Pour la quantification, l'application d'une loi de puissance permet la correction du signal.

Au regard du peu d'études sur la corrélation EELS/XPS sur un sujet précis tel que la détermination de l'hybridation du C, nous avons tenté de discriminer ces deux méthodes d'après l'analyse de plusieurs matériaux carbonés. Malheureusement, le taux d'hydrogène de ces matériaux n'est pas connu alors qu'il est pourtant essentiel à la classification des Diamond-Like-Carbon (DLC).

Ces matériaux sont les suivants :

- le « Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) » de chez SPI, avec moins de 100 ppm d'impuretés, cristallin avec par conséquent 100% de liaisons sp^2 , est utilisé comme référence,
- le carbone vitreux (v-C) de chez sigma-aldrich, sous forme de poudre de 2 à 12 μm , pur à 99,95%, est composé de 100% de liaisons sp^2 ,
- un matériau graphénique obtenu suite à l'exfoliation de l'antracite par une méthode solvothermale développée au sein du groupe supercritique de l'ICMCB [Padmajan, 2016],
- l'antracite de chez sigma-aldrich (R328448), pur à 99,98%. C'est un matériau complexe composé de microcristaux enchevêtrés dans un réseau amorphe : les domaines graphitiques sont liés les uns aux autres par des chaînes carbonées et il en résulte un taux de liaisons sp^2 variable,
- et, la couche de C créée sur la fibre Nicalon traitée en conditions hydrothermales (350°C, 25 MPa pendant 300 minutes avec un débit de 6 mL/min). Pour l'analyse EELS, un diamant élaboré par dépôt en phase vapeur (PVD) réactive [Faure, 2013] est également étudié.

Ces matériaux C ont été choisis en fonction de leur disponibilité au laboratoire et parce qu'ils montrent une cristallinité différente et des proportions C sp^2/sp^3 variées. Par exemple, le diamant et le HOPG représentent des formes cristallines du C en opposition avec le v-C, mais ces trois matériaux sont constitués d'un seul type de liaisons C-C à savoir une hybridation 100% sp^3 , 100% sp^2 et 100% sp^2 , respectivement. C'est pourquoi ils sont généralement utilisés comme référence dans la littérature afin d'étudier d'autres matériaux constitués d'un mélange de liaisons C-C avec une hybridation mixte sp^2 et sp^3 . Par exemple, ces matériaux peuvent être complètement amorphes, comme la couche de C créée à la surface des fibres NL 200 par voie hydrothermale, ou présenter un degré de cristallinité plus ou moins avancé comme l'antracite et un matériau graphénique obtenu à partir du traitement hydrothermal de l'antracite. Tous ces matériaux m'ont permis de valider les différentes techniques abordées.

4.1.2. Détermination du rapport C sp²/sp³ par étude XPS

En 1974, les premières études sur la structure du C ont commencé avec l'identification du spectre C1s du graphite à 284,6 eV [McFeely, 1974]. Depuis, les spectres du diamant et d'autres matériaux carbonés sont interprétés et désommés en vue de déterminer l'hybridation des atomes du C [Mizokawa, 1987], [Lascovich, 1991], [Jackson, 1995], [Diaz, 1996], [Merel, 1998], [Leung, 1999], [Filik, 2003].

Les matériaux de notre étude sont directement analysés sans préparation particulière sauf le HOPG dont l'analyse est effectuée sur une bande adhésive préalablement collée puis décollée de sa surface. L'analyse haute résolution des matériaux nous permet de calculer la composition atomique en C, éventuellement en Si et O et de désommer le spectre C1s en 7 à 9 composantes. En effet, en fonction de son environnement chimique, le C possède des énergies de liaison différentes. Par exemple, plus l'électronégativité ou le nombre d'hétéroatomes engagés dans des liaisons chimiques est élevé, plus l'énergie de liaison se déplace vers les hautes valeurs [Watts, 2003] et plus la largeur à mi-hauteur augmente. Finalement, la désomation du spectre C1s est effectuée en respectant un pas de 1 eV entre chaque composante. Les paramètres utilisés sont donc détaillés dans le Tableau III.4.2.

Tableau III.4.2 : Récapitulatif des conditions utilisées pour la désomation du spectre C1s des matériaux carbonés par fonctions chimiques.

Fonctions chimiques	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)
C-Si	282,4 - 282,6	0,9 - 1,1
C-O-Si	C-Si + 1,0	0,9 - 1,1
C sp ²	284,2 - 284,7	0,9 - 1,1
C sp ³	C sp ² + 0,6	identique à C sp ²
C-C-O	C sp ³ + 0,9	1,0 - 1,2
C-O	C-C-O + 1,0	identique à C-C-O
C=O	C-O + 1,0	identique à C-O
COOR	C=O + 1,0	1,0 - 1,3
COOH	289,4 - 289,8	identique COOR

La valeur de l'énergie de liaison sp² est de l'ordre de 284,3 eV [Diaz, 1996] et son espacement avec la liaison sp³ est d'environ 0,5 eV [Leung, 1999]. La largeur des composantes du spectre C1s des matériaux tels que le graphite et le diamant dépend de la nature de la fonction chimique. En effet, pour des liaisons de basses énergies, la valeur maximale de la largeur est de 1,1 eV alors que pour des liaisons de plus hautes énergies, elle peut atteindre 1,3 eV [Filik, 2003]. A partir de ces paramètres, la désomation des spectres XPS fait apparaître les composantes sp² et sp³ de nos matériaux (Figure III.4.1).

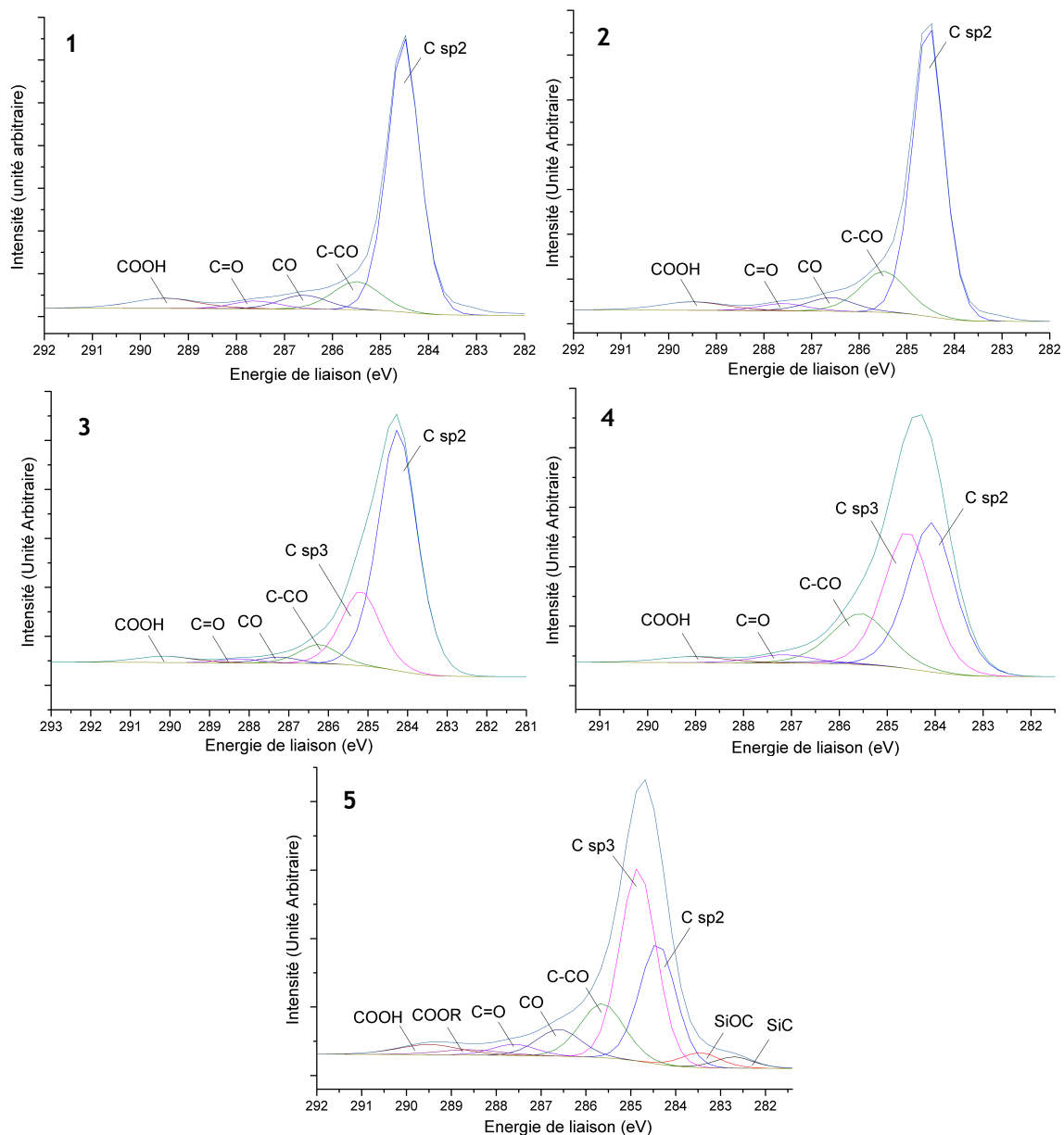


Figure III.4.1 : Désommission des spectres C1s des matériaux 1) HOPG, 2) v-C, 3) graphite exfolié, 4) anthracite et 5) de la couche de la fibre traitée en 7 ou 9 composantes telles que : (C-Si, SiCO) C sp², C sp³, C-C-O, C-O, C=O, COOR et COOH.

Ainsi, le taux de liaisons de C sp² est calculé à partir du rapport d'aire de la composante C sp² sur la somme des aires des deux composantes C sp² et C sp³. Le taux est égal à 100% pour le HOPG et le v-C, et les valeurs sont de 88, 52 et 38% pour le graphite exfolié, l'anthracite et la couche de la fibre traitée. Quels sont les résultats avec la seconde technique spectroscopique ?

4.1.3. Détermination du rapport C sp²/sp³ par analyse EELS

L'EELS est une technique utilisée pour estimer l'hybridation des atomes de C d'un matériau amorphe puisque la région de plus hautes pertes énergétiques identifie les transitions électroniques des bandes de valence et de conduction. Premièrement, d'après les règles de sélection, seules les transitions électroniques $s \rightarrow p$ sont autorisées. Pour le diamant, les atomes de C sont dans une configuration tétraédrique avec chacun de leurs 4 électrons de valence dans une orbitale moléculaire $\sigma(\text{sp}^3)$. Par contre, le graphite ne possède que trois orbitales moléculaires $\sigma(\text{sp}^2)$ et une dernière hors plan $\pi(p_z)$ donc les atomes de C se trouvent dans une coordination trigonale. La bande de valence regroupe les orbitales liantes σ et π qui sont occupées par les électrons de valence alors que dans la bande de conduction, les orbitales non-liantes σ^* et π^* sont inoccupées. D'après la représentation schématique ci-dessous, elles sont séparées par une bande interdite.

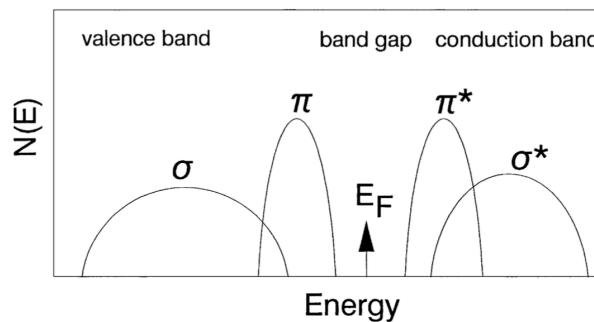


Figure III.4.2 : Représentation de la densité électronique d'un carbone possédant des états σ et π , extrait de [Robertson, 1991].

Lors de l'excitation de l'atome de C, les électrons de coeur (1s) vont migrer vers les états d'énergies non-liants et non occupés des niveaux d'énergie 2p, ce qui donnent lieu aux transitions électroniques suivantes : $s \rightarrow \sigma^*$ et $s \rightarrow \pi^*$, pour le graphite et uniquement $s \rightarrow \sigma^*$ pour le diamant. D'après la littérature, les transitions $s \rightarrow \sigma^*$ et $s \rightarrow \pi^*$ s'effectuent à 285 et 293 eV, respectivement.

D'après la littérature, il a été possible de mettre au point une méthodologie pour déterminer le taux de liaisons sp³ à partir d'une référence 100% sp² [Berger, 1988] et par intégration de la transition $s \rightarrow \sigma^*$ jusqu'à 305 eV. Cependant, plusieurs auteurs proposent d'augmenter la précision du calcul en y apportant quelques modifications :

- i. La fenêtre d'intégration de la transition $s \rightarrow \pi^*$ doit être au maximum de 5 eV et centrée, car sinon elle chevauche la transition $s \rightarrow \sigma^*$. Ainsi, pour ne pas surestimer le nombre de liaisons π , 2 eV est satisfaisant [Bruley, 1995]. De même, il semble qu'une fine largeur d'intégration de la transition $s \rightarrow \sigma^*$ soit recommandée (< 10 eV) [Galvan, 2005].
- ii. La transition à 282 eV est caractéristique des chaînes pendantes et des cycles de nombre impair et doit être considérée [Bruley, 1995].

iii. Une dernière transition à 287 eV doit être ajoutée lors de l'interprétation des spectres lorsque des matériaux amorphes ou hydrocarbonés sont analysés car elle contribue aux transitions moléculaires cristallines $s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ [Papworth, 2000].

Pour l'analyse quantitative, nous adoptons un traitement de la région des pertes énergétiques des électrons de coeur d'après la « méthode à deux fenêtres ». En accord avec Bruley et al. [Bruley, 1995], cette technique est simple et ne nécessite aucune désommation des spectres avant intégration. Pour cela, deux fenêtres spectrales sont centrées sur les deux transitions électroniques d'intérêts (285 et 293 eV). De plus, la largeur de ces fenêtres doit être au maximum de 5 et 10 eV, respectivement, afin de minimiser l'influence d'autres transitions électroniques. En effet, les transitions moléculaires au sein de chaînes pendantes (282 eV) et de composés hydrocarbonés (287 eV) se situent avant la transition $s \rightarrow \pi^*$ et entre les deux transitions $s \rightarrow \pi^*$ et $s \rightarrow \sigma^*$, respectivement. Ainsi, les fenêtres d'intégration sont positionnées comme sur la Figure III.4.3.

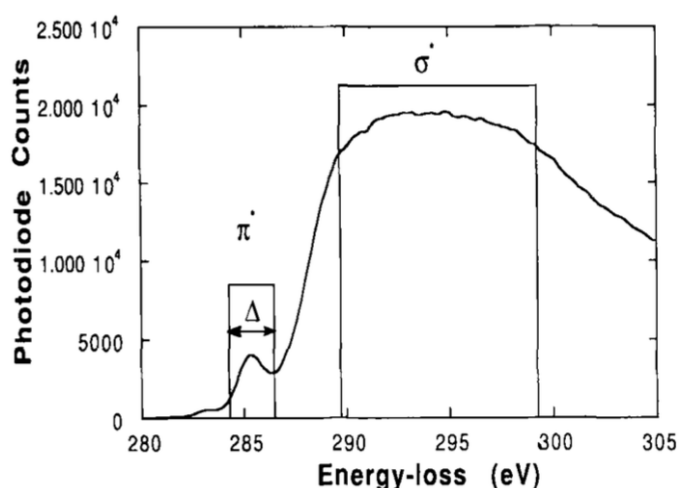


Figure III.4.3 : Transitions électroniques de la région des plus hautes pertes énergétiques et positionnement des deux fenêtres au niveau des transitions $s \rightarrow \pi^*$ et $s \rightarrow \sigma^*$. Extrait de [Bruley, 1995].

D'après Bruley et al., cette analyse quantitative est limitée par l'apparition de deux phénomènes :

- un effet d'écran par des matériaux possédant une forte permittivité diélectrique. Par exemple, la structure des transitions électroniques du diamant et des 'diamond-like-carbon' peut subir de légères modifications qui sont liées à un écrantage partiel du potentiel du trou de coeur, et,
- des effets de champ locaux qui induisent une polarisation de l'échantillon. C'est le cas, par exemple, du carbone turbostratique lorsque celui-ci possède des 'clusters' de liaisons C sp² d'une dimension supérieure au nanomètre.

Egalement, la mesure EELS s'effectue sous un angle magique qui permet de s'affranchir de la dépendance de l'orientation locale des plans graphitiques sur le rapport σ^*/π^* et donc de ne pas surestimer le taux de liaisons sp² [Koskinen, 1998b]. L'angle magique auquel se situe le détecteur par rapport à l'échantillon est égal à 2 fois l'angle de diffraction caractéristique du C.

De plus, l'épaisseur de nos échantillons doit être minimale (clichés MET de la Figure III.4.4). Pour cela, nous avons préparé des suspensions à partir des matériaux sous forme de poudre (HOPG, v-C, anthracite et le graphite exfolié) d'après la méthodologie adoptée par Galvan et al. [Galvan, 2005]. En effet, nos 4 solutions contenant quelques milligrammes de matériaux dans 10 mL d'éthanol ont été soumises aux ultrasons pendant 10 minutes. Puis, deux gouttes de chacune de ces suspensions ont été déposées sur plusieurs grilles. Après évaporation du solvant, les grilles ont été analysées. Pour la fibre traitée et le diamant, il a été nécessaire de fabriquer un matériau sandwich qui a été découpé à la scie à fil, puis poli et affiné par décapage ionique (voir Annexe 4). Finalement, les clichés MET à partir desquels les analyses EELS ont été menées sont présentés sur la Figure III.4.3.

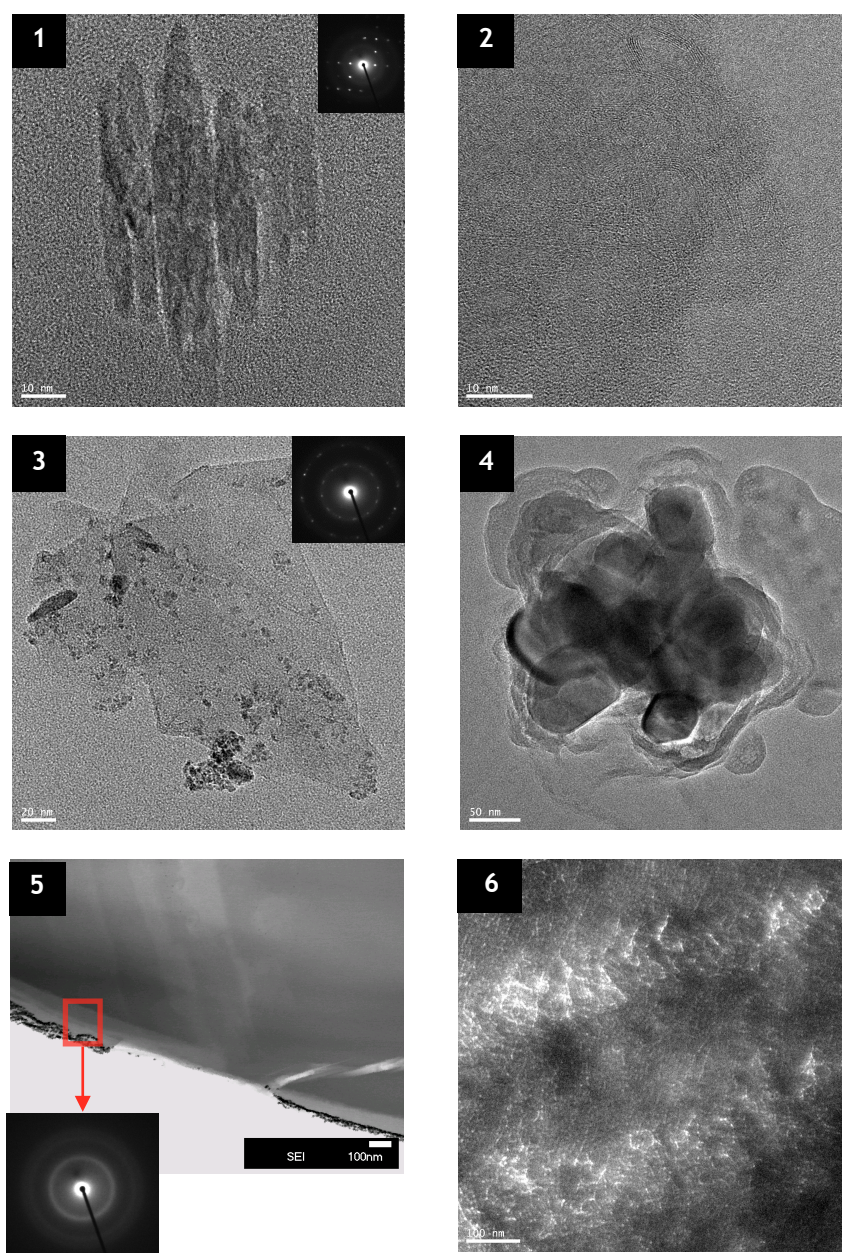


Figure III.4.4 : Clichés MET réalisés à 200 kV des matériaux carbonés de l'étude, à savoir 1) HOPG, 2) v-C, 3) une feuille de graphène exfoliée, 4) anthracite, 5) périphérie de la fibre Nicalon traitée et 6) diamant.

Les aires des transitions électroniques $s \rightarrow \pi^*$ et $s \rightarrow \sigma^*$ ont donc été calculées à partir de deux fenêtres disposées sur le seuil d'ionisation C-k de telle sorte à minimiser les transitions moléculaires à 282 et 287 eV. De plus, leurs fines largeurs (3 et 5 eV) permettent d'augmenter la précision du calcul du taux de liaisons sp² de ces matériaux. Les caractéristiques de ces fenêtres sont fixes pour les six matériaux et sont décrites dans le Tableau III.4.3.

Tableau III.4.3 : Récapitulatif des conditions utilisées pour l'interprétation des transitions électroniques à partir du seuil d'ionisation C-K des six matériaux carbonés.

Transitions électroniques	Position (eV)	Fenêtre d'intégration (eV)	Largeur de la fenêtre d'intégration (eV)
$s \rightarrow \pi^*$	285	283 - 286	3
$s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$	287	/	/
$s \rightarrow \sigma^*$	293	289 - 294	5

Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure III.4.5. La résolution moyenne en énergie des spectres EELS est de $1,8 \pm 0,5$ eV il est donc difficile d'obtenir une résolution inférieure à 1 eV en pratique. Sinon, il est nécessaire de consacrer plus de temps dans le choix de la zone à analyser en préférant les épaisseurs très fines.

D'après Berger et al. [Berger, 1988], le rapport y_i de l'aire de la bande π^* sur la somme des aires des transitions σ^* et π^* est normalisé à partir d'un matériau de référence (y_{HOPG}) possédant 100% de liaisons sp² afin de calculer le taux de liaisons sp² (x_i) d'un échantillon inconnu i , tel que :

$$y_i = \left[\frac{A_{\pi}}{A_{\pi} + A_{\sigma}} \right] \quad 4.1$$

$$x_i = \frac{y_i}{y_{HOPG}} \quad 4.2$$

Le pourcentage de liaisons sp² est de 98, 92, 44, 29 et 0 pour les matériaux carbonés suivants : le v-C, le graphite exfolié, l'anthracite, la couche de C de la fibre Nicalon et le diamant.

D'après le spectre du graphite exfolié, la fenêtre d'intégration se situe entre deux maxima. En effet, le seuil d'ionisation du C-k s'établit à 283 eV et n'est ainsi pas caractéristique de la transition $s \rightarrow \pi^*$ dont le seuil est aux alentours de 285 eV. Il est probable que la première transition masque la seconde dans le cas où les liaisons C sp² sont minoritaires dans le matériau par rapport aux liaisons pendantes et/ou aux liaisons C dans des cycles impairs. Quant au spectre de notre couche de C hydrothermal créée à la surface de la fibre Nicalon, nous remarquons la faible intensité de la transition $s \rightarrow \pi^*$ par rapport aux transitions $s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ (287 eV) et $s \rightarrow \sigma^*$ (293 eV).

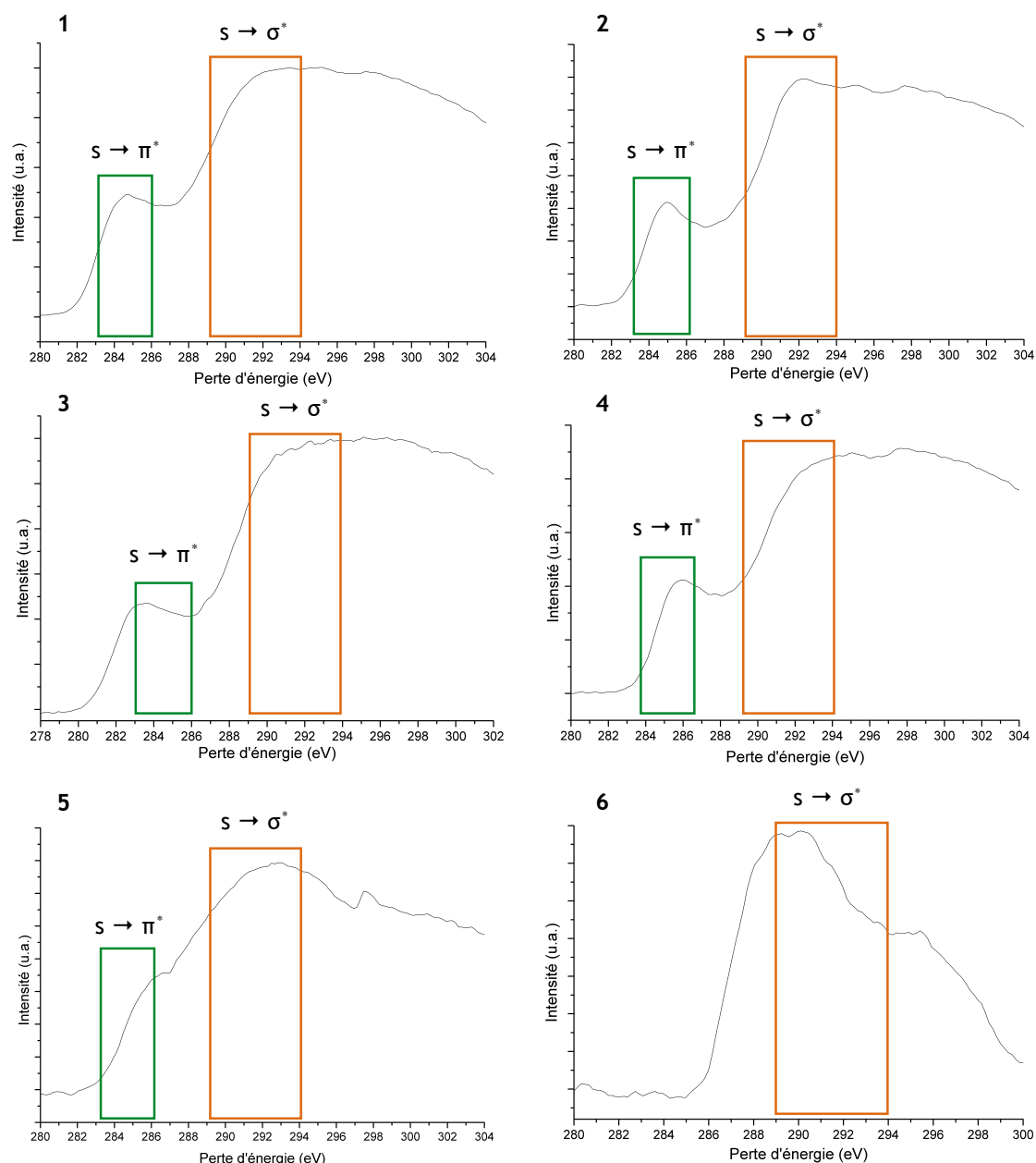


Figure III.4.5 : Transitions électroniques de la région des plus hautes pertes énergétiques et positionnement des deux fenêtres au niveau des transitions $s \rightarrow \pi^*$ et $s \rightarrow \sigma^*$ du 1) HOPG, 2) v-C, 3) graphite exfolié, 4) anthracite, 5) de la couche de la fibre traitée et 6) du diamant.

4.1.4. Conclusion de cette étude

Les taux de liaisons calculés à partir des deux méthodes ainsi que la fiabilité et les erreurs sur les mesures sont répertoriés dans le Tableau III.4.4. Nous remarquons que les valeurs issues de ces deux méthodes sont relativement proches et que les différentes mesures réalisées pour chaque échantillon démontrent une reproductibilité élevée pour l'analyse XPS.

La plus faible reproductibilité de l'analyse EELS s'explique par une résolution spatiale très élevée qui a tendance à mettre en avant l'hétérogénéité des matériaux étudiés. En effet, la résolution latérale de l'analyse XPS est jusqu'à 10^8 fois plus importante que celle de l'analyse EELS.

Tableau III.4.4 : Taux de liaisons C sp² des six matériaux étudiés à partir des méthodes analytiques développées pour l'interprétation des spectres XPS et EELS.

Echantillons	XPS			EELS		
	% sp ²	Fiabilité (% erreur)	Reproductibilité (% erreur)	% sp ²	Fiabilité (% erreur)	Reproductibilité (% erreur)
HOPG	100	5 à 10	1	100	/	10
v-C	100	5 à 10	1	98	5 à 10	7
Graphite exfolié	88	5 à 10	1	92	5 à 10	5
Anthracite	52	5 à 10	1	44	5 à 10	4
Couche de la fibre traitée	38	5 à 10	1	29	5 à 10	1
Diamant	/	/	/	0	/	/

L'avantage de la technique XPS est de pouvoir s'affranchir de la préparation des échantillons qui est une étape pouvant altérer la structure du C. Par exemple, le décapage ionique peut entraîner la cristallisation du C amorphe. Son deuxième avantage est de rendre accessible le taux de liaisons d'un échantillon inconnu sans avoir recours à une référence, ce qui permet d'avoir des résultats hautement reproductibles et fiables.

Dans les prochains paragraphes, nous allons discuter des quelques études sur la fiabilité de mesure des méthodes EELS/XPS, d'après la littérature.

Premièrement, d'après l'étude de l'hybridation de films de nitrure de C, les résultats obtenus par XPS et EELS sont en très bon accord (bien que le calcul ait été effectué à partir des bandes plasmons caractéristiques des électrons π et des électrons $\sigma + \pi$ à 6 eV et 27,6 eV, pour le graphite, et seulement des électrons $\sigma + \pi$ à 33 eV, pour le diamant [Riedo, 2000], contrairement à notre étude basée sur la spectroscopie de la structure fine d'absorption étendue aux rayons X (NEXAFS)).

Par rapport à l'analyse EELS, la technique XPS sonde un volume plus élevée de l'échantillon. Ainsi, les informations de la surface et du 'bulk' se moyennent car la technique est très sensible aux propriétés de surface des matériaux. L'analyse XPS fait alors état de deux inconvénients majeurs :

- i) le taux de liaisons sp² est souvent surestimé dans des matériaux DLC non-hydrogénés riches en C sp³ du fait du réarrangement graphitique de leur extrême surface [Merel, 1998].
- ii) la composante C sp³ des matériaux hydrogénés intègre la contribution des liaisons C-H. De ce fait, plus le taux en hydrogène augmente et plus le taux de liaisons sp³ est important [Lascovich, 1991], [Merel, 1998].

En opposition, la quantification de l'hydrogène à partir des spectres EELS est possible à partir de la bande à 288 eV correspondant aux transitions $s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ [Lenardi, 2005].

Egalement, il est montré que le calcul du taux de liaisons de matériaux peu denses est plus précis à partir de la technique EELS du fait qu'elle soit plus sensible à la structure électronique au voisinage du C [Titantah, 2005]. Cette sensibilité peut conduire à des erreurs de calculs sur le taux de liaisons sp^2 des matériaux désorganisés [Speranza, 2004]. Dans notre cas, l'erreur est minime puisqu'un taux de 100% est obtenu pour un matériau cristallin tel que le HOPG en comparaison avec 98% pour le v-C. Ainsi, l'utilisation des techniques EELS et XPS pour la détermination du taux de liaisons C sp^2 dans des matériaux amorphes se révèle fiable puisque l'erreur liée à l'influence de la cristallinité du matériau est plus faible que l'incertitude sur la mesure.

En conclusion, ces deux techniques relatent des informations précises sur l'hybridation des atomes de C et il est possible de calculer un taux de liaisons sp^2 avec une fiabilité comprise entre 5 et 10%. Pour cela, il apparaît nécessaire de choisir la méthode adaptée aux types d'échantillons à analyser (i.e. en fonction de sa densité et de son taux d'hydrogène) et de l'information recherchée. Dans notre cas, l'analyse de la couche de C formée à la surface d'une fibre traitée par ce procédé hydrothermal a révélé un nombre de liaisons C sp^3 supérieur à celui de liaisons sp^2 .

Finalement, d'autres techniques complémentaires ont été utiles à l'étude des matériaux carbonés tels que la spectroscopie des électrons Auger (AES) [Galuska, 1988], la spectroscopie électronique Auger induite par rayons X (XAES) [Mizokawa, 1987], [Lascovich, 1991] et la résonance magnétique nucléaire (RMN) [Pan, 1991].

De même, à partir de 1970, une autre méthode tend à se démocratiser : la spectroscopie Raman, à partir de laquelle des informations concernant la structure, la taille des microcristaux et l'hybridation des atomes de C de matériaux amorphes peuvent être déduites par comparaison avec les signaux caractéristiques du diamant et du graphite.

4.2. Etude de l'organisation de la structure C-C par spectroscopie Raman

4.2.1. Interêt de la technique

De par son principe physique, cette technique est très sensible à la symétrie des molécules et des cristaux et aux contraintes présentes dans le matériau. Elle permet également de discriminer différents types de polymorphes. Par exemple, Tuinstra et Koenig ont recueilli des spectres Raman différents pour certains polymorphes du C et identifient la bande caractéristique du graphite (Bande G) à 1575 cm^{-1} [Tuinstra, 1970] et une seconde bande attribuée à la présence de défauts (Bande D) à 1355 cm^{-1} . Depuis, les propriétés structurales des matériaux carbonés sont largement discutées dans la littérature.

En effet, il est montré que la bande interdite optique de films amorphes augmente avec le rapport sp^2/sp^3 [Savvides, 1985], [Savvides, 1986] et, plus précisément, avec le taux de liaisons sp^3 [Yoshikawa, 1988]. Egalement, il semblerait que la taille des régions microcristallines au sein d'un matériau ait un impact significatif sur son spectre Raman [Shroder, 1990]. Comme nous le montre le graphe 1 de la Figure III.4.6, le rapport d'intensité I_D/I_G de matériaux graphitiques diminue lorsque la taille des cristaux (L_a) augmente, d'après la relation de Tuinstra et Koenig [Tuinstra, 1970]. Cela peut s'expliquer à partir de la réduction des contraintes au niveau des cristallites avec l'augmentation de la cristallinité du matériau qui, en conséquence, fait augmenter l'intensité de la bande G. Ceci est alors caractéristique du phénomène de graphitisation.

Au contraire, dans un matériau amorphe, les cristallites sont très petites ($L_a < 2 \text{ nm}$) et le rapport d'intensité augmente avec leur taille selon une loi au carré [Ferrari, 2000].

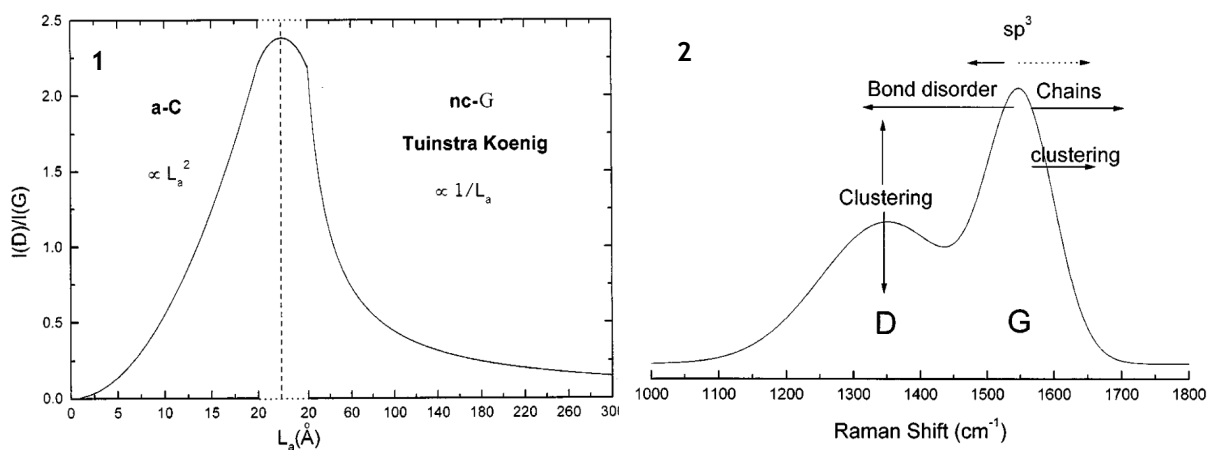


Figure III.4.6 : 1) Evolution du rapport I_D/I_G en fonction de la taille des cristallites selon deux régimes et 2) schéma des évolutions des bandes D et G du spectre Raman, avec une ligne en pointillé pour une influence indirecte. Extrait de [Ferrari, 2000].

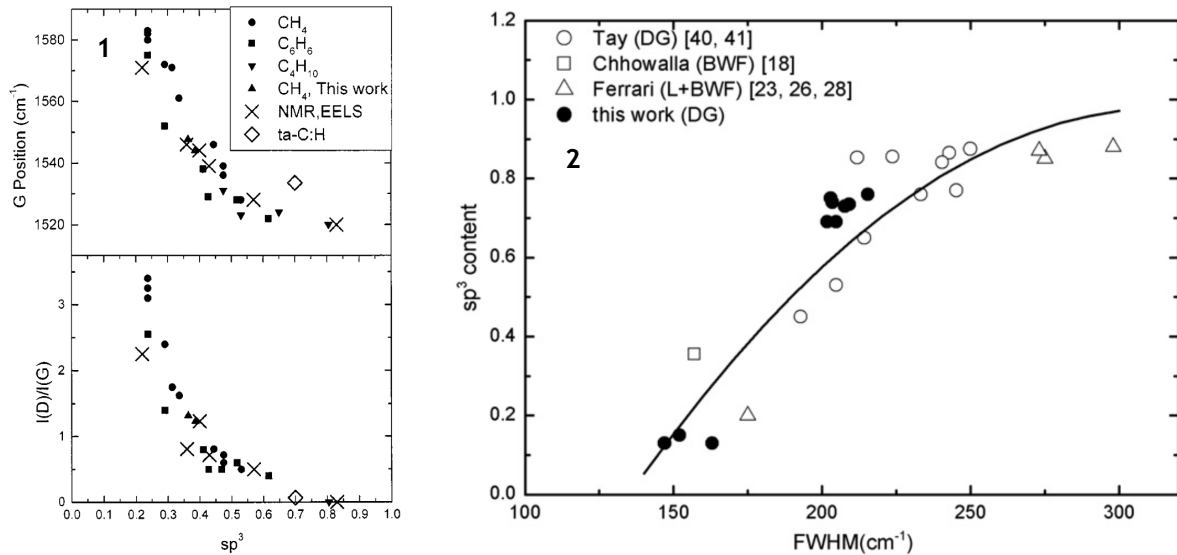
Dans ce cas, les matériaux amorphes ne présentent pas de symétrie et leur activité Raman n'est pas déterminée par les règles de sélection, donc ils correspondent à la densité des états vibratoires (VDOS) [Alben, 1975]. De plus, les niveaux d'énergie des états π étant plus faibles que ceux des états σ , ils sont plus facilement polarisables [Robertson, 1987], ce qui explique que le Raman visible exacerbe les sites sp^2 plutôt que sp^3 . En effet, Ferrari et Robertson démontrent que la bande G exprime essentiellement le mouvement relatif des C sp^2 dans les cycles et les chaînes alors que la bande D représente le mode de respiration des C sp^2 uniquement dans les cycles [Ferrari, 2000]. En conséquence, la bande D est associée au désordre dans les matériaux graphitiques mais représente l'ordre dans un matériau amorphe. Ce qui explique que la largeur, l'intensité et la position des bandes D et G soient sensibles à l'organisation et au regroupement sous forme de 'clusters', comme détaillé sur le graphe 2 de la Figure III.4.6.

Contrairement à la spectroscopie Raman à 514 nm qui est plus sensible à la présence de liaisons sp^2 que sp^3 car l'énergie du photon incident entraîne une excitation préférentielle des états π , la spectroscopie UV à 244 nm permet l'excitation des deux états σ et π [Gilkes, 1997], [Gilkes 1998]. Ainsi, le taux de liaisons sp^3 d'un matériau carboné est directement accessible par cette technique [Ferrari, 1999] grâce à l'apparition d'une nouvelle bande à 1100 cm^{-1} sur le spectre Raman UV : la bande T qui est attribuée aux vibrations des liaisons C sp^3 [Gilkes, 1997]. Quant aux liaisons C sp^2 , elles sont identifiées par la bande G apparaissant à 1650 cm^{-1} [Gilkes 2000]. Plusieurs études montrent que leur position et le rapport de leur intensité I_T/I_G sont sensibles au taux de liaisons sp^3 , ce qui permet une mesure semi-quantitative [Gilkes 2000].

Ferrari et al. ont donc comparé les spectres Raman obtenus dans le visible (514 nm) et dans l'UV (244 nm) en fonction du taux de liaisons sp^3 calculé à partir des spectres EELS. Il apparaît que :

- i) En Raman UV, le rapport I_T/I_G , la position de la bande G et sa largeur à mi-hauteur évoluent de façon identique et diminuent avec le taux de liaisons sp^3 [Ferrari, 1999],
- ii) alors que dans le visible, le rapport I_D/I_G et la position de la bande G augmentent et sa largeur à mi-hauteur diminue.
- iii) Le Raman UV est beaucoup moins sensible à une faible variation du taux de liaisons sp^2 que le Raman visible,
- iv) il existe une relation entre le rapport I_D/I_G et la bande interdite. Sachant que le taux de liaison est relié à l'énergie de la bande interdite par une relation quadratique [Robertson, 1997], la valeur I_D/I_G peut-être directement reliée au taux de liaisons sp^3 d'un matériau hydrogéné ou non, comme illustré sur le graphe 1 de la Figure III.4.6 [Ferrari, 2000].

Concernant le Raman visible, Tay et al. ont déterminé une corrélation linéaire entre la fraction de liaisons sp^3 de films ta-C (calculé par XPS) et l'inverse du rapport de l'intensité des bandes D et G [Tay, 1998]. Zhang et al. ont obtenu la même relation pour des films a-C et a-C:H, d'après un taux de liaisons calculé par EELS [Zhang, 2000]. De plus, ils proposent d'utiliser la position de la bande G plutôt que le rapport d'intensité alors que les travaux de Cui et al. suggèrent une relation quantitative avec la largeur à mi-hauteur de la bande G ($FWHM_G$) représentée sur le graphe 2 de la Figure III.4.7.



Puisque le calcul du taux dépend de la longueur d'onde utilisée (ici 514 nm), la relation suivante permet de s'en affranchir [Cui, 2010] :

$$FWHM_G@514 = FWHM_G@\lambda + 0,21 \times (514 - \lambda) \text{ (en cm}^{-1}\text{)} \quad 4.3$$

Puis, il est possible de mesurer le taux de liaisons sp^3 d'après la relation suivante :

$$\% sp^3 = -2,05 + 1,90 \times 10^{-2} \times FWHM_G@514 - 3,01 \times 10^{-5} (FWHM_G@514)^2 \pm 0,08 \quad 4.4$$

Les observations issues de la littérature seront vérifiées par l'étude des spectres Raman des cinq matériaux étudiés précédemment qui possèdent une organisation et un rapport sp^2/sp^3 différents.

4.2.2. Désomation et interprétation des bandes Raman

La longueur d'onde est choisie de telle sorte à se rapprocher des conditions de la littérature. Les spectres Raman des matériaux carbonés sont donc enregistrés à $\lambda = 533 \text{ nm}$ avant d'être désommés à partir de deux fonctions Gaussiennes, d'après le Tableau III.4.5.

Tableau III.4.5 : Récapitulatif des paramètres utilisés pour la désomation des spectres Raman des cinq matériaux carbonés à partir de deux fonctions Gaussiennes.

Matériaux	Bande G (cm ⁻¹)	FWHM(G) (cm ⁻¹)	Bande D (cm ⁻¹)	FWHM(D) (cm ⁻¹)	Bande G' (cm ⁻¹)	FWHM(G') (cm ⁻¹)
HOPG	1576	19	/	/	2715	38
v-C	1588	45	1352	35	2683	67
Graphite exfolié	1577	46	1344	79	2699	72
Anthracite	1583	138	1373	191	2744	151
Couche de C de la fibre traitée	1595	55	1340	136	2629	69

Par défaut, la désomation du spectre du 1^{er} ordre s'effectue avec une double Gaussienne dont la première est associée à la bande G et la seconde, à la bande D. Egalement, pour la désomation du spectre du 2^{ème} ordre, une simple Gaussienne permet de déterminer la bande G'.

Cependant, des exceptions sont faites pour les matériaux HOPG et anthracite. Lors de la désomation de la bande du 2^{ème} ordre, une fonction Gaussienne est ajoutée au spectre du HOPG, et deux sont ajoutées au spectre de l'anthracite. De même, l'exploitation des bandes du 1^{er} ordre de l'anthracite nécessite l'ajout de 5 fonctions Gaussiennes afin de respecter au mieux l'enveloppe du spectre. En effet, pour des matériaux faiblement organisés et dans lesquels le C est présent sous formes cristallines et amorphes, de multiples signaux apparaissent. Par exemple, les bandes à 1400-1530 cm⁻¹ sont caractéristiques des films a-C et renseignent sur la présence d'agglomérats de C sp² [Yoshikawa, 1988]. La bande à 1300 cm⁻¹ atteste de la présence de cristaux de diamant hexagonal dans des films DLC [Rengan, 1989]. Enfin, la bande à 1560 cm⁻¹ identifie une nouvelle structure pour laquelle des atomes de C en dehors de la couche graphitique créent des liaisons adjacentes. Cette structure est appelée « graphite ponté » et est caractéristique des diamants élaborés par CVD [Huong, 1991].

Pour terminer, la bande du 2^{ème} ordre s'exprime seulement pour les solides les plus ordonnés et se dédouble pour les matériaux graphitiques [Vidano, 1981]. Les spectres Raman désommés des cinq matériaux sont visibles sur la Figure III.4.8 ci-dessous.

D'après l'étude des bandes après désomation et le taux de liaisons sp² déterminé par les méthodes EELS et XPS, nous pouvons dire que la largeur de la bande D (FWHM_D) semble plus facilement rendre compte de la notion de désordre que celle de la bande G (FWHM_G), pour l'ensemble des matériaux étudiés.

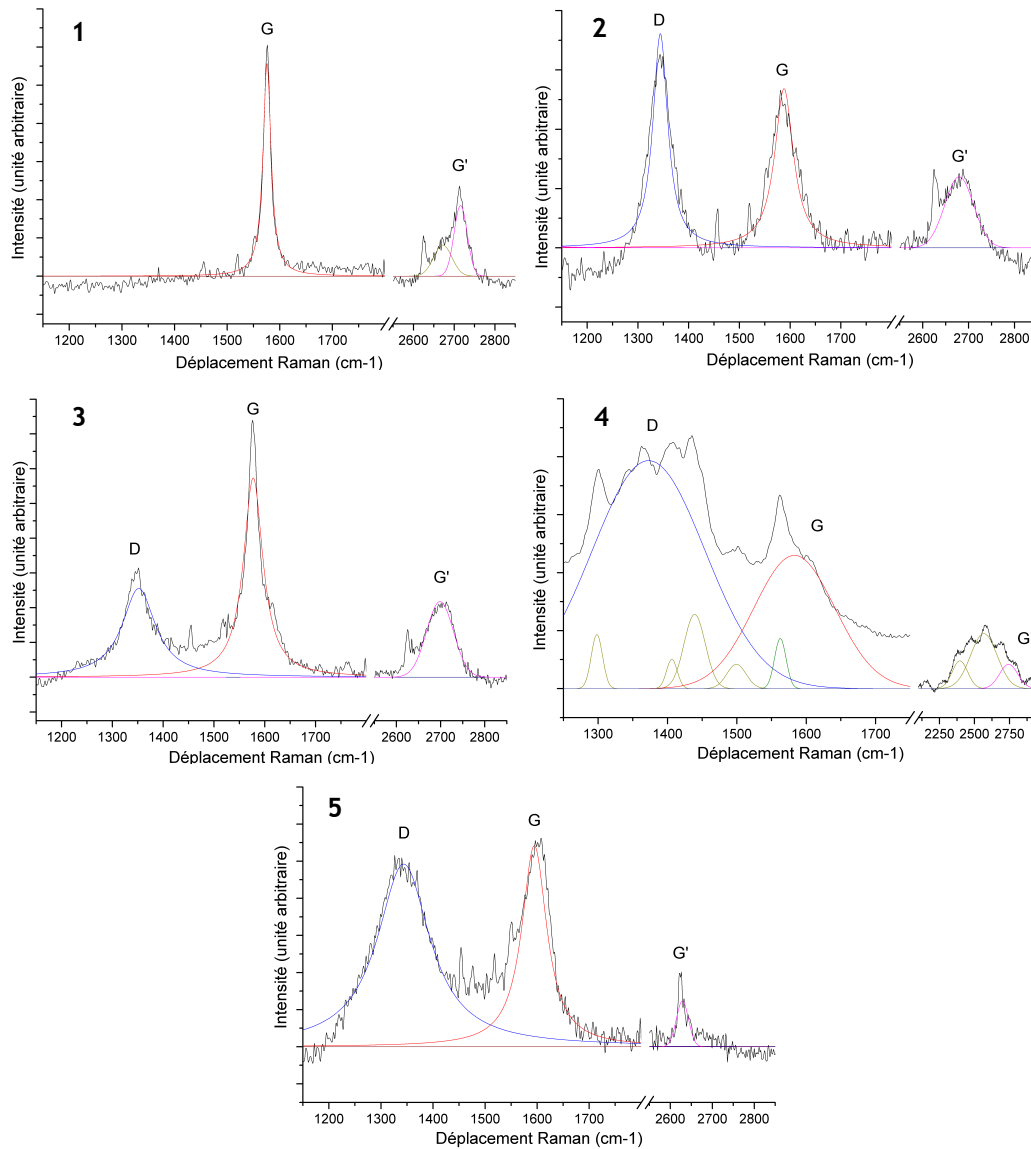


Figure III.4.8 : Désomation des bandes du 1^{er} ordre et du 2^{ème} ordre des matériaux 1) HOPG, 2) v-C, 3) graphite exfolié, 4) anthracite, et 5) de la couche de la fibre traitée avec une double Gaussienne pour les bandes G et D, et avec une simple ou double Gaussienne pour G'.

En effet, il est plus facile de comparer des structures désordonnées par rapport à leur bande D et des structures organisées, par rapport à leur bande G puisqu'elle constitue la bande la plus intense dans chacun des cas [Schwan, 1996]. On constate également que les positions relatives de ces deux bandes semblent indépendantes du taux de liaison sp^3 , contrairement aux observations de Robertson [Robertson, 1997] et de Ferrari et Robertson [Ferrari, 2000]. Ces observations sont en accord avec l'étude de Cuesta et al. basée sur l'évolution de la bande G' [Cuesta, 1994] pour différencier deux groupes de matériaux ordonnés (graphitiques et graphitisables). Cette bande est caractéristique d'un phénomène de double résonance [Thomsen, 2000] et est extrêmement sensible à l'ordre cristallin et au nombre de couches des matériaux graphéniques [Ferrari, 2006].

Dans le Tableau III.4.6, le degré de désordre des matériaux est caractérisé au travers des différents rapports d'intensité des bandes D, G et G' : I_D/I_G , $I_D/(I_G+I_D)$, I_G/I_D , et finalement, $I_{G'}/I_G$. Egalement, le degré de désordre est corrélé avec différents rapports de largeur des bandes D, G et G' : $FWHM_D$ et $FWHM_{G'}/FWHM_G$.

Tableau III.4.6 : Traitement des données afin de déterminer le taux de liaisons sp³ des cinq matériaux carbonés.

Matériaux	I_D/I_G	$I_D/(I_G+I_D)$	I_G/I_D taux sp ²	$I_{G'}/I_G$	$I_{G'}/I_G$ % sp ²	$FWHM_{G'}/FWHM_D$	$FWHM_{G'}/FWHM_G$
HOPG	0	0	/	0,46	Ref 100%	/	2,04
v-C	1,06	0,51	0,94	0,46	99 ± 3	1,29	1,49
Graphite exfolié	0,76	0,43	1,32	0,40	86 ± 3	0,58	1,54
Anthracite	2,38	0,70	0,42	0,20	43 ± 2	0,72	1,10
Couche de C de la fibre traitée	2,60	0,72	0,39	0,19	40 ± 1	0,40	1,27

D'après Tai et al., il existe une relation proportionnelle entre le rapport I_D/I_G de films DLC et leur taux de liaisons sp² [Tai, 2006]. En effet, il est montré que ce rapport d'intensités diminue lorsque le taux de liaisons sp³ augmente [Yoshikawa, 1988] [Robertson, 1997] [Tay, 1998] [Ferrari, 2000] [Zhang, 2000], ce qui est en contradiction avec nos résultats. De plus, le rapport I_D/I_G du graphite exfolié tend vers 0, ce qui est caractéristique du comportement adopté par des matériaux extrêmement organisés comme le HOPG.

En conséquence, son taux sp² (I_G/I_D) est supérieur à 1 et son rapport $I_D/(I_G+I_D)$ est plus faible que celui du v-C qui possède 100% de liaisons sp². Cela signifie que l'intensité de la bande G est plus sensible à l'ordre cristallin du matériau qu'à la nature des liaisons et que les rapports I_D/I_G , $I_D/(I_G+I_D)$, I_G/I_D sont de très bons indicateurs du désordre mais ne peuvent pas à eux seuls déterminer le taux de liaisons d'un matériau carboné.

Une première solution consiste à exprimer I_D/I_G en fonction de la largeur de G. Ce deuxième paramètre est plus sensible à la taille et à la distribution des agrégats qu'à l'environnement chimique et les contraintes subies par les C sp² d'un matériau amorphe [Schwan, 1996]. Et la seconde, consiste à étudier les bandes G du 1^{er} et 2^{ème} ordre au travers des rapports des intensités ($I_{G'}/I_G$) ou des largeurs ($FWHM_{G'}/FWHM_G$) [Cuesta, 1994]. En effet, l'étude des FWHM des bandes G et G' permet d'identifier deux groupes de matériaux ordonnés : les C graphitiques (HOPG) et graphitisables reliés par un chemin de graphitisation. Aux faibles $FWHM_G$, seuls les matériaux au stade le plus avancé de la graphitisation s'y trouvent et possèdent un rapport de largeurs élevé du fait du dédoublement (i.e élargissement) de la bande G'. Les matériaux les moins avancés se trouvent à droite du chemin car ils possèdent de petites cristallites sans ordre à longue distance (avec une valeur $FWHM_G$ élevée) [Cuesta, 1994].

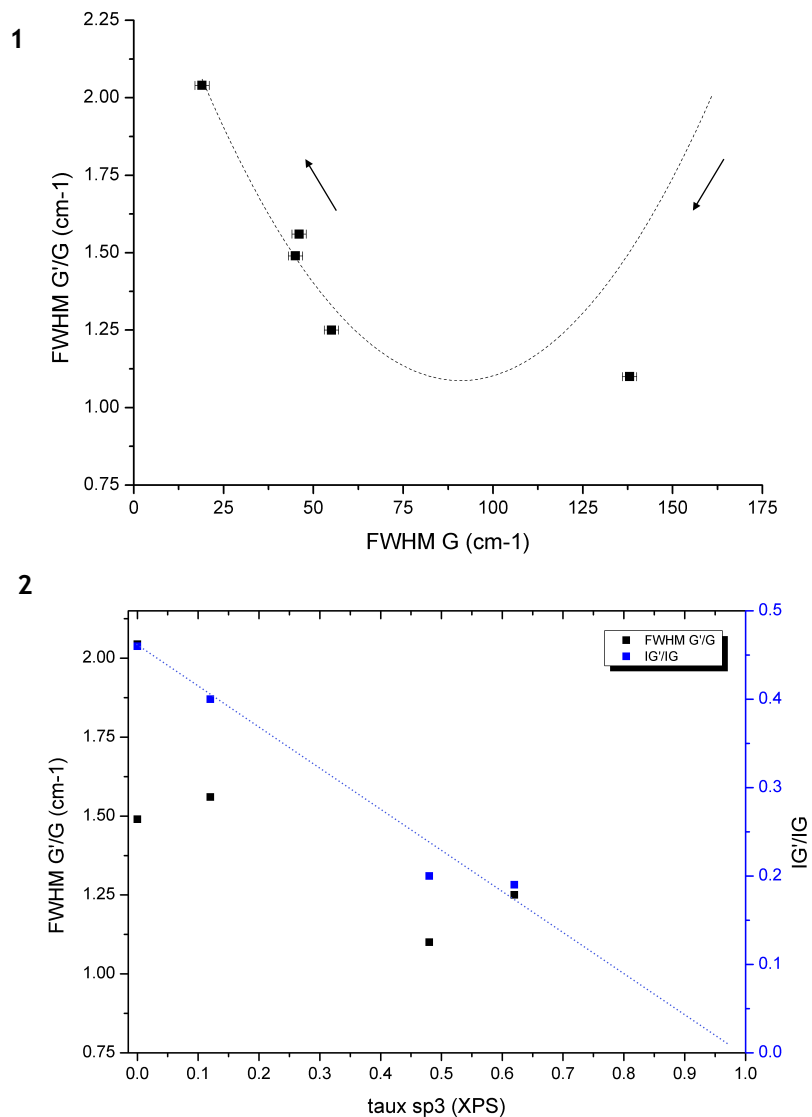


Figure III.4.9 : Étude des bandes G et G' à travers l'évolution du rapport de leur largeur $FWHM_{G'}/FWHM_G$ en fonction de 1) $FWHM_G$ (chemin de graphitisation en pointillé) et 2) du taux sp^3 déterminé par XPS et évolution du rapport de leurs intensités $I_{G'}/I_G$ en fonction du taux sp^3 .

A partir du graphe 1 de la Figure III.4.9, le HOPG étant situé tout en haut et du côté gauche du chemin, ces atomes de C se situent dans une structure très ordonnée suivie par le v-C, et le graphite exfolié, qui sont tous deux moins organisés, pour finir avec la couche de C créée par voie hydrothermale sur la fibre Nicalon. Situé du côté droit, l'anthracite est alors le matériau le moins avancé en terme de graphitisation bien qu'il possède un taux de liaisons sp^2 supérieur à celui de la couche de C sur la fibre. Cette situation s'explique du fait d'une largeur de bande G élevée qui est caractéristique de la présence d'un plus grand nombre de défauts dans la structure graphitique. En conclusion, la confrontation de ces deux paramètres ($FWHM_{G'}/FWHM_G$ et $FWHM_G$) est nécessaire pour appréhender le degré d'organisation d'un matériau mais est-il possible d'y intégrer la notion de quantification ?

Pour y répondre, l'évolution des rapports $FWHM_{G'}/FWHM_G$ et $I_{G'}/I_G$ en fonction du taux sp^3 déterminé par XPS est représentée sur le graphe 2 de la Figure III.4.9. La diminution du premier rapport avec l'augmentation du taux sp^3 confirme que plus le taux de liaisons sp^3 est élevé et plus la structure graphitique du matériau est désordonnée. Cependant, nous remarquons que le rapport $FWHM_{G'}/FWHM_G$ du v-C est inférieur à celui du HOPG, alors qu'ils possèdent un taux de liaisons sp^2 très proches (98 et 100% respectivement). En conséquence, ce rapport n'est pas caractéristique du taux de liaisons sp^3 seul. C'est pour cela qu'un second paramètre, tel que le rapport d'intensité, est étudié puisqu'il semble rendre compte de la nature des liaisons C. En effet, les rapports $I_{G'}/I_G$ du HOPG et v-C sont identiques et celui des autres matériaux diminue lorsque le taux de liaisons sp^2 diminue. De plus, l'estimation du taux sp^3 de nos matériaux semble possible si HOPG est utilisé comme référence d'un matériau 100% sp^2 . Les résultats ainsi obtenus sont proches de ceux des méthodes EELS et XPS, pour les quatre matériaux étudiés.

D'après les résultats obtenus lors de cette étude, plusieurs remarques générales sont établies :

- i) Le rapport I_D/I_G dépend de la largeur de la bande G qui est caractéristique des contraintes et de la taille des clusters sp^2 dans un film C amorphe. En effet, lorsque $FWHM_G < 45 \text{ cm}^{-1}$, la bande D est influencée par la présence de microcristaux alors que pour $FWHM_G > 45 \text{ cm}^{-1}$, la bande D est influencée par de petits agrégats de C sp^2 . [Schwan, 1996]. Cela explique que le rapport $I_G/I_D > 1$ dans le cas du graphite exfolié et qu'il ne puisse être utilisé pour le calcul du taux sp^2 .
- ii) On peut noter que les seules espèces cristallines de cette étude par spectroscopie Raman sont le HOPG et le graphite exfolié (qui possède une structure de type graphénique).
- iii) D'après la formule développée par Cui et al., il est possible de calculer le taux sp^3 d'un matériau. Etant donné que cette relation ne s'applique que lorsque $FWHM_G$ est supérieure à 150 cm^{-1} , elle ne peut-être utilisée pour nos matériaux. D'un point de vue général, il apparaît que cette relation n'est valide que pour un nombre restreint de matériaux carbonés.
- iv) Finalement, une étude sur la stabilité des films amorphes semble indiquer que la spectroscopie Raman reste difficile à appréhender pour observer l'augmentation des liaisons sp^3 [Rey, 2000]. Cependant, le déplacement de la bande D vers 1350 cm^{-1} pourrait indiquer la graphitisation du matériau car elle caractériserait les agrégats de C avec une hybridation sp^2 majoritaire. Ainsi l'évolution de ce déplacement permettrait de suivre le taux de liaisons sp^3 d'un matériau carboné. Il apparaît que la bande D de l'antracite est la plus éloignée ce qui indique une faible proportion d'agrégats sp^2 , comme le suggère sa position sur le chemin de graphitisation.

En conclusion, l'étude du spectre du 2^{ème} ordre à partir de la bande G' est prometteuse dans la compréhension et l'étude de matériaux possédant des structures carbonées très différentes.

4.3. Conclusion

Tout d'abord, nous avons comparé deux méthodes pour calculer le taux de liaisons sp² de plusieurs matériaux carbonés. Les résultats obtenus par XPS et EELS se révèlent fiables avec des incertitudes pouvant provenir de la nature de l'échantillon pour l'EELS ou de son homogénéité dans le cas de l'XPS. Pour la suite, la méthode XPS sera privilégiée du fait de la rapidité et de la facilité d'analyse. Puis, la spectroscopie Raman s'est montrée utile à l'étude du degré de désordre (ou de graphitisation) de différents matériaux carbonés. En effet, les bandes D, G et G' sont sensibles à la taille, la distribution, l'environnement chimique et les contraintes des liaisons sp² du C. Concernant la couche de C créée par traitement hydrothermal, le spectre Raman révèle une largeur élevée de la bande D qui atteste d'une structure sp² désordonnée à longue distance liée à la présence de C sp³. Localement, il semblerait que les agrégats de C sp² montrent une certaine organisation, d'après la faible valeur de la largeur de la bande G. Egalement, le haut taux de liaisons sp³ (62%) et une contrainte sur les angles des liaisons sp² font tendre la position de la bande D vers celle du diamant (1332 cm⁻¹) et confirme l'environnement tétraédrique des atomes de C [Gogotsi, 1996b].

Puisque le volume sondé est de l'ordre du micromètre cube, l'analyse Raman de fibres traitées dont l'épaisseur du revêtement est inférieure au micromètre n'est pas fiable. Pour la suite, les propriétés de surface des fibres traitées seront déterminées uniquement par XPS, AES et AFM.

5. Caractérisation de l'état de surface de la couche de C

L'objectif du traitement est de créer une couche de C homogène à la surface de la fibre NL 200 afin d'optimiser son adhésion avec l'interphase en pyrocarbone et d'assurer une bonne compatibilité fibre/matrice. En conséquence, les propriétés mécaniques des composites s'en trouvent optimisées. Il apparaît donc nécessaire de pouvoir contrôler et ajuster l'épaisseur de cette couche afin qu'elle accomplisse correctement son rôle. D'après les images topographiques et de la phase issues de l'analyse par microscopie à force atomique (AFM), plusieurs phénomènes physiques interviennent au cours du traitement de surface :

- i) les conditions opératoires influent sur la rugosité,
- ii) sur les propriétés tribologiques du revêtement C;
- iii) au delà d'une certaine épaisseur, des phénomènes de délamination apparaissent et compromettent l'adhésion du revêtement sur la fibre.

Ces différents points seront développés dans les paragraphes suivants mais, au préalable, quelques rappels bibliographiques sur la rugosité et les propriétés tribologiques des matériaux carbonés sont proposés.

5.1. Etude de la rugosité

5.1.1. Rappels bibliographiques

Tout d'abord, il faut savoir que le matériau carboné créé par voie hydrothermale à partir des fibres NL 200 est amorphe avec un mélange de liaisons sp^2/sp^3 . Il constitue alors une forme métastable du C définie par l'appellation Diamond-Like Carbon (DLC) [Robertson, 2002]. Ces matériaux sont caractérisés par des propriétés remarquables telles qu'une grande dureté et inertie chimique associées à une transparence optique. Leurs propriétés dépendent principalement du taux de liaisons sp^3 et, donc du procédé d'élaboration [Robertson, 2002].

Premièrement, le matériau est classé en fonction de son taux d'hydrogène et de liaisons sp^3 . Puisque notre revêtement possède un taux de liaisons sp^3 de 60%, il est assimilé à la famille des carbones amorphes tétraédriques (t-aC) si le taux d'hydrogène est nul, sinon à celle des carbones amorphes tétraédriques hydrogénés (t-aC:H) [Mckenzie, 1996]. Nous avons pu estimer le taux d'hydrogène de notre matériau entre 10 et 15% selon l'analyse préliminaire des fibres par analyse élémentaire. Cela reste évidemment à confirmer. Ainsi, le matériau C formé lors de notre traitement appartient à la catégorie des t-aC:H. En conséquence, le taux de liaisons de ces matériaux influe directement sur leur propriété viscoélastique et leur rugosité de surface. En effet,

plus le matériau est riche en liaisons sp^3 , plus il est résistant à l'indentation [Gupta, 1995] et plus sa surface s'aplanie.

En conséquence, les t-aC et t-aC:H sont les matériaux possédant la plus haute fraction de sp^3 et qui démontrent les plus faibles rugosités de surface [Bhatia, 1999] [Akita, 2001]. Le polissage de la surface de ces matériaux est en relation directe avec leur nature amorphe. En effet, ils ne possèdent pas de cristaux et les joints de grain étant absents, la surface ne rend pas compte de ces irrégularités [Robertson, 2002]. De plus, ils sont les seuls à démontrer à la fois un faible coefficient de friction et une grande dureté lors de phénomènes de glissement et constituent une catégorie à part entière parmi les revêtements tribologiques.

Deuxièmement, différentes techniques de dépôt permettent de créer des liaisons sp^3 par impact d'ions carbonés ou hydrocarbonés sur le film en croissance [Robertson, 2002]. Le taux de liaisons sp^3 dépend alors de la nature de la source utilisée pour produire le faisceau d'ions et la rugosité du dépôt évolue en fonction de son épaisseur comme schématisée sur la Figure III.5.1.

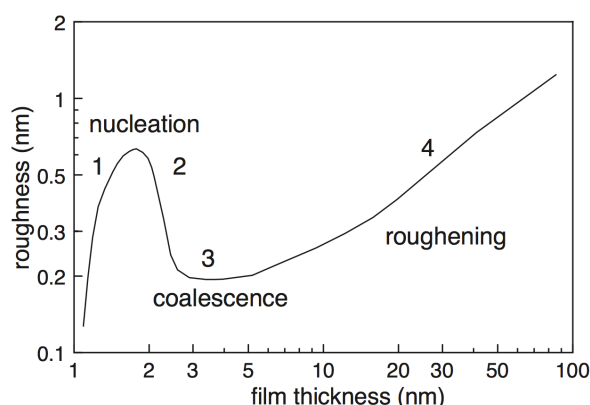


Figure III.5.1 : Représentation schématisée de l'évolution de la rugosité (RMS) de films en fonction de leur épaisseur dans un cas général de dépôt sous vide. Extrait de [Casiraghi, 2005].

Au début du dépôt, le film est constitué d'une série de petits ilots à l'origine de la nucléation du nouveau matériau. Lors de cette étape (1), la rugosité augmente rapidement jusqu'à devenir maximale. Puis, les ilots coalescent (2) ce qui a pour conséquence de diminuer la rugosité de la surface du fait de la formation d'un film continu. Enfin, pour une croissance épitaxiale (3), la rugosité est constante mais il peut apparaître une transition où elle augmente avec l'épaisseur (4). Pour les matériaux t-aC, les étapes (1) et (2) sont rarement observées du fait de l'absence de barrières énergétiques de nucléation permettant ainsi, la nucléation du film à n'importe quel endroit de sa surface [Casiraghi, 2005]. En conséquence, la rugosité (RMS) des films t-aC est de l'ordre de 0,1 nm pour des épaisseurs comprises entre 0,1 et 60 nm [Casiraghi, 2003], de même pour les matériaux t-aC:H possédant une rugosité de 0,13 nm.

On peut alors s'interroger sur la possibilité de nos revêtements à adopter un tel comportement. Serait-il envisageable de comparer les propriétés de matériaux issus d'un procédé de dépôt par voie physique avec ceux générés par voie chimique ?

5.1.2. Phénomènes de polissage et dépolissage de la surface des fibres

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des conditions opératoires sur la morphologie et l'aspect de la surface des fibres traitées par voie hydrothermale.

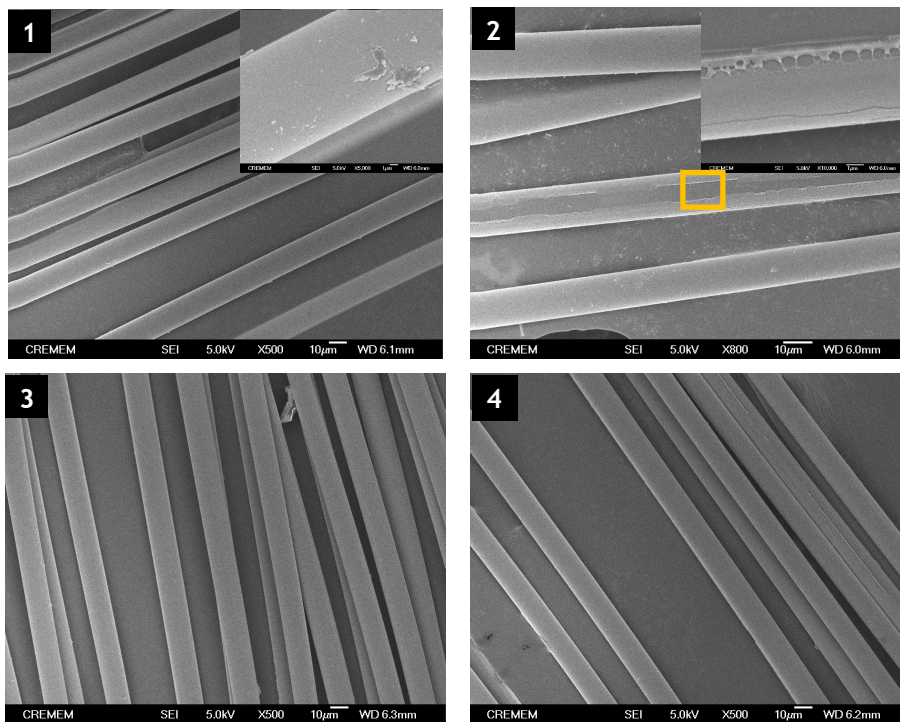


Figure III.5.2 : Clichés MEB réalisés à 5kV de 1) la fibre de référence désensimée et de 3 fibres traitées selon un débit de 2) 1 mL/min, 3) 3 mL/min et 4) 6 mL/min pendant 30 minutes à 315°C et sous 25 MPa avec des inclusions à plus fort grandissement.

D'après les clichés MEB de la Figure III.5.2, la surface de la fibre de référence semble lisse et démontre un aspect proche de la surface des fibres traitées, contrairement à ce qui a été observé lors de l'étude du procédé hydrothermal en mode fermé. En effet, nous avons mis en avant une augmentation de la rugosité micrométrique des fibres avec la température de traitement qui s'apparente à une attaque plus agressive. Alors qu'en mode semi-continu, la surface des fibres semble peu rugueuse à l'échelle micrométrique cependant son analyse par microscopie à force atomique (AFM) révèle une porosité à l'échelle nanométrique. Les valeurs de rugosité sont de $1,53 \pm 0,13$ nm, $1,66 \pm 0,28$ nm, $2,06 \pm 0,27$ nm et $1,96 \pm 0,26$ nm, pour les fibres non traitées et celles traitées avec un débit de 1, 3 et 6 mL/min, respectivement. Cependant, nous remarquons sur le cliché 2 que la fibre possède une zone texturée où s'arrête le revêtement et qui s'étend sur toute sa longueur. Il se pourrait que cette zone résulte d'un contact entre deux fibres qui se serait maintenu lors du traitement puis qui se serait rompu lors de leur manipulation. En conclusion, ces résultats montrent que le film C possède une rugosité de surface faible de l'ordre du nanomètre.

Dans un second temps, nous nous sommes interrogés sur les conséquences de l'hydrodynamique du fluide sur les propriétés physiques de l'extrême surface de la fibre lors du traitement. Ainsi, la rugosité d'une quinzaine de fibres traitées a été mesurée à partir de l'image topographique.

L'analyse AFM permet une mesure très précise de la morphologie de la surface avec une résolution nanométrique dans les trois dimensions de l'espace. Aussi, l'évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur de la couche de C créée pour ces 3 fibres est représentative du comportement observé pour la quinzaine d'autres (Tableau III.5.1). D'après l'analyse topographique de la surface, la fibre réf désensimée possède une rugosité de 1,5 nm qui diminue faiblement pour atteindre 1,2 nm lorsqu'une faible couche de C est créée en surface (d'une épaisseur de 13 nm). L'origine de ce phénomène est à approfondir. Si les conditions de traitement augmentent, la couche de C s'épaissit et plusieurs régimes apparaissent :

- i) La rugosité augmente jusqu'à une valeur de 2 nm pour une épaisseur de couche de 30 nm.
- ii) Lorsque les conditions deviennent sévères, la rugosité n'évolue que très faiblement alors que les épaisseurs de couche de C atteignent jusqu'à 50 nm.
- iii) Enfin, pour des traitements plus agressifs, l'épaisseur de la couche de C devient supérieure à 50 nm. Dans ce 2^{ème} régime, la rugosité diminue et tend vers 1 nm. Cependant, au-delà d'une certaine épaisseur (environ 70 nm), la couche de C se délamine et s'effrite en surface.

Tableau III.5.1 : Récapitulatif de la composition atomique, le % de C sp³, l'épaisseur de la couche de C ainsi que sa rugosité en fonction du traitement hydrothermal appliqué.

Conditions (°C, mL/min, min)	Nature du milieu	C (%at.)	O (%at.)	Si (%at.)	% C sp ³	Epaisseur de couche de C (nm)	Ra (nm)
Réf désensimée		51	31	18	65	0	1,53 ± 0,13
Réf-HKS		79	19	2	63	35 ± 4	1,62 ± 0,23
300, 3, 30	eau/ethanol	74	15	11	62	13 ± 4	1,21 ± 0,09
300, 3, 30	eau	79	16	5	60	29 ± 4	1,94 ± 0,20
350, 3, 30	eau	83	12	5	58	73 ± 15	1,25 ± 0,17
350, 6, 300	eau	87	10	3	62	1620 ± 110	2 à 22

Ce comportement peut être décrit expérimentalement par une loi quadratique à partir des différentes valeurs de rugosité en fonction, soit de l'épaisseur de la couche de C, soit de la quantité de Si dissout dans le milieu. Cependant, il apparaît difficile de comparer nos matériaux élaborés par voie chimique avec ceux élaborés par implantation d'ions énergétiques. En effet, dans le cas du procédé par voie physique, les mécanismes de croissance du film dépendent de la mobilité de surface et des barrières énergétiques de nucléation [Casiraghi, 2005] alors que par voie chimique, sa croissance est fonction des cinétiques des réactions chimiques. Ainsi, les étapes de nucléation et de croissance n'ont pas lieu par voie hydrothermale. De même pour les films t-aC et t-aC:H générés par dépôt, puisqu'ils ne possèdent pas de barrières énergétiques de nucléation [Casiraghi, 2005].

D'après les Figures III.5.1 et III.5.3, il semble que l'évolution de la rugosité des films t-aC et t-aC:H avec leur épaisseur diffère d'avec nos matériaux élaborés par voie hydrothermale. En effet, les trois premières étapes du modèle ne sont pas observées. Quant à la 4^{ème} étape, elle pourrait

expliquer l'augmentation de la rugosité de nos films avec leur épaisseur. Donc, le 1^{er} régime observé expérimentalement correspondrait à une étape de dépolissage de la surface de nos films.

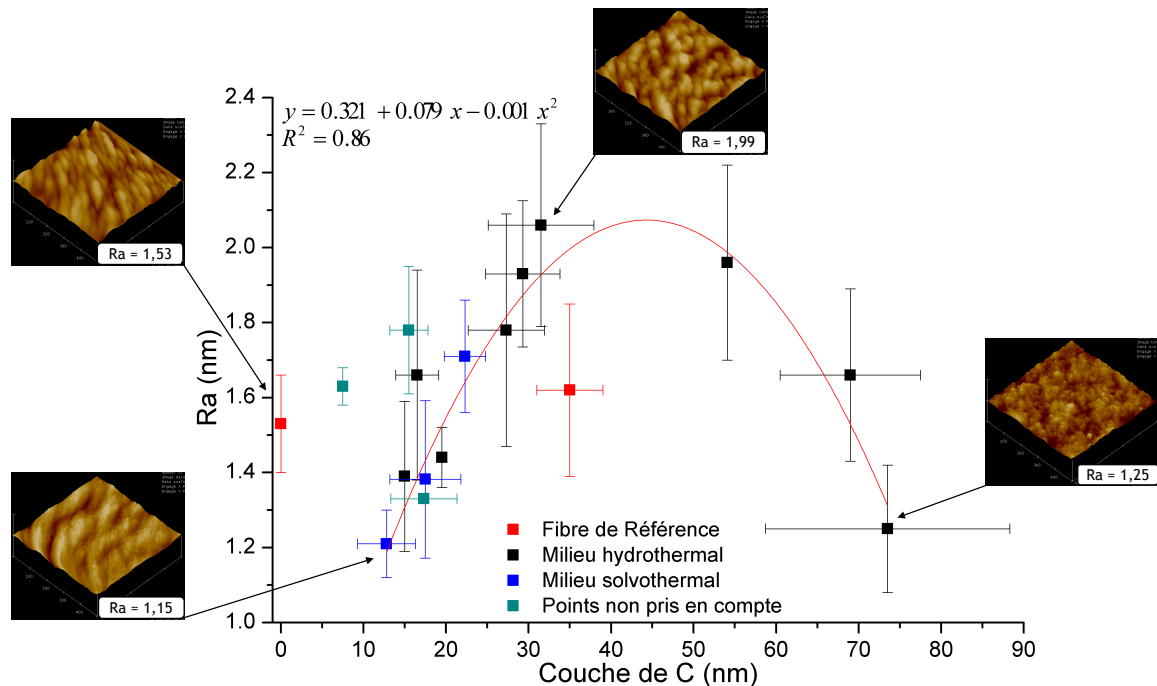
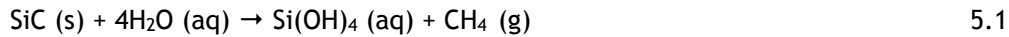


Figure III.5.3 : Evolution de la mesure de rugosité (Ra) des fibres de référence, désensimée et traitée HKS (rouge), des fibres traitées en conditions hydrothermales (noir) et solvothermales (bleu) en fonction de l'épaisseur de la couche de C et inserts d'images AFM 500 x 500 nm de la topographie des fibres désensimées et traitées dont les propriétés sont présentées dans le Tableau III.5.1.

Le 2^{ème} régime serait caractéristique d'un polissage de la surface qui reste *a priori* inexpliqué. Finalement, la présence de ces deux régimes met en avant le fait que plusieurs mécanismes soient en compétition et que leur prédominance soit à l'origine du polissage ou dépolissage de la surface. D'après la théorie « scaling theory » [Family, 1985] et des modèles « fractal models » [Barabási, 1995] issus de la littérature, une telle compétition existe lors du dépôt par voie physique de ces films. Ce sont les phénomènes de fluctuations causés par la non-homogénéité du flux d'ions ayant comme conséquence un impact aléatoire des atomes sur la surface. Ces phénomènes sont donc à l'origine de l'augmentation de la rugosité des films CVD. Alors que ceux de diffusion et de relaxation atténuent l'irrégularité de la surface et sont à l'origine de la diminution de la rugosité. Ainsi, le comportement de nos matériaux repose sur l'hypothèse suivante, à savoir, la probabilité que de tels phénomènes apparaissent en milieu hydrothermal.

Pour le premier phénomène, l'attaque des atomes de Si pourrait s'effectuer de manière localisée à la surface de la fibre à l'origine de la croissance d'un film légèrement hétérogène. Ceci expliquerait l'existence du 1^{er} régime, i.e. phénomène de dépolissage de la surface avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de C. Plusieurs études de la microstructure des matériaux à base de SiC ont été conduites à la suite d'une immersion dans de la vapeur d'eau. Tout d'abord, Smialek et al. ont mis en évidence l'attaque préférentielle de α -SiC au niveau de discontinuités structurales à l'origine d'une augmentation significative de sa rugosité [Smialek, 1984].

Ensuite, il a été rapidement admis que dans ces conditions, la couche d'oxyde SiO_2 n'était pas formée car rapidement dissoute dans le milieu hydrothermal selon [Hirayama, 1989] :



En l'absence de cette couche, l'étude de l'aspect de surface des matériaux SiC a été facilitée. C'est ainsi que l'attaque préférentielle de matériaux à base de SiC a été supposée au niveau des joints de grains du fait de vitesses de dissolution élevées [Henager, 2008]. Ceci a été confirmé par les études de Kim et al. qui ont révélé que la résistance des matériaux à la corrosion dépendait de leur pureté et, notamment, de la présence d'atomes isolés (B, Si ou C) au niveau des joints de grains [Kim, 2002], [Kim, 2003]. En effet, l'attaque rapide de ces atomes fragilise les joints de grains et permet la dissolution des grains au cours du temps. Ainsi, la surface de ces matériaux sont plus ou moins abimées en fonction de leur pureté (graphe 1 de la Figure III.5.4). Egalement, cette attaque préférentielle a lieu dans des régions intergranulaires constituées de petits cristaux. En effet, elles correspondent aux zones où l'intensité des contraintes est maximale, d'après les lignes vertes et jaunes du graphe 2 de la Figure III.5.4. [Tan, 2009]. En conclusion, l'évolution de la rugosité de surface de nos films dans le 1^{er} régime est le reflet d'une attaque préférentielle des régions renfermant de fortes contraintes résiduelles. D'après le modèle de la texture des fibres NL 200, les grains SiC sont enrobés dans une phase amorphe SiCO. Ainsi, la surface des fibres NL pourrait subir une dissolution locale au niveau de cette phase amorphe. Cette dissolution locale est à l'origine de la formation de C dans ces régions ayant comme conséquence de mettre en relief les zones les moins oxydées et les plus cristallines de la fibre telles que les grains SiC. La rugosité de la surface des fibres traitées tend alors vers celle de la taille des grains SiC (de 2 nm de diamètre).

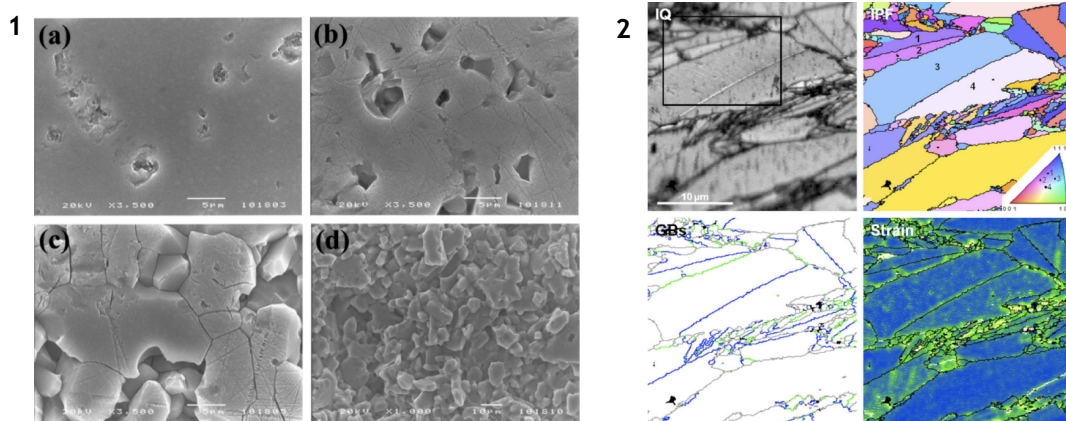


Figure III.5.4 : 1) Microstructure de la surface de SiC déposé par CVD (a) après polissage et après immersion dans de l'eau à 360°C pendant (b) 1, (c) 5 et (d) 7 jours. Extrait de [Kim, 2003]. 2) Analyse de la surface de SiC déposé par CVD après immersion dans l'eau à 500°C et 25 MPa pendant 333 heures par EBSD (diffraction des électrons rétrodiffusés). GBs signifie joints de grains et les lignes bleues, vertes et grises définissent trois réseaux de joints de grains. Extrait de [Tan, 2009].

Quant au deuxième phénomène, Casiraghi et al. ont proposé que la surface des films t-aC et t-aC:H se relaxait suite à un apport énergétique lors du procédé d'élaboration [Casiraghi, 2003]. En effet, l'énergie des ions du faisceau utilisé lors du dépôt pourrait se dissiper localement sous forme de

chaleur. En conséquence, la surface se relâche de façon locale ce qui permet la minimisation de son énergie à l'origine de sa faible rugosité.

Donc, cette particularité qu'ont les t-aC ou t-aC:H à développer des surfaces très peu rugueuses peut être directement reliée à une faible énergie de surface. Ainsi, la faible rugosité de nos matériaux pourrait s'expliquer au travers de phénomènes énergétiques développés au sein du milieu hydrothermal puisqu'il apparait une dépendance de la rugosité avec les conditions expérimentales.

Cependant, le phénomène de relaxation étant indépendant de l'épaisseur des films, il en résulte une rugosité constante [Casiraghi, 2003]. Donc, l'augmentation de l'épaisseur du film ne peut être la cause des phénomènes observés alors que la température du procédé pourrait être un paramètre significatif. En effet, il a été montré que la rugosité dépendait de la température de dépôt des films élaborés par voie physique. Au delà d'une température critique (150 - 250 °C), les liaisons sp³ du matériau « bulk » se convertissent en sp² [Sattel, 1997] [Lifshitz 1994]. En conséquence, la rugosité augmente du fait de la formation de plans graphitiques perpendiculaires à la surface du film [Davis, 1998]. Or, pour des conditions de traitement plus sévères, la rugosité de nos films diminue (et leur épaisseur augmente). A l'inverse, une transformation des liaisons sp² en sp³ pourrait être à l'origine de ce phénomène. Ainsi, la température ne semble pas être liée au polissage de la surface et on formule l'hypothèse suivante : des phénomènes de friction entre le film (phase stationnaire) et le milieu (phase mobile) apparaissent en milieu hydrothermal et varient en fonction du temps de contact et/ou du débit utilisé.

Est-ce qu'un réarrangement graphitique de la surface de nos matériaux peut avoir lieu ? Est-il dépendant des conditions opératoires ? La mesure par AFM peut-elle rendre visible ce phénomène ?

5.2. Propriétés tribologiques

5.2.1. Rappels bibliographiques

Tout d'abord, pour des matériaux « bulk » possédant un haut taux de liaisons sp³, un réarrangement graphitique de l'extrême surface est observé [Kelires, 1998]. Pour le confirmer, une simulation de la surface d'un matériau ta-C a été réalisée à partir d'une cellule contenant 200 atomes avec une densité de 3,2 g/cm³. Après relaxation et minimisation de l'énergie de surface, la structure de la surface du matériau est représentée sur le schéma 1 de la Figure III.5.5. On y remarque la présence de liaisons C-C avec une hybridation sp² au sein de molécules cycliques qui sont parallèles au film. L'extrême surface adopte donc une structure graphitique afin de diminuer le nombre de liaisons pendantes et, ainsi, augmenter sa stabilité. En conclusion, la création de C sp² minimisent l'énergie de surface des DLC et sont à l'origine de leur faible rugosité [Casiraghi, 2005].

Deuxièmement, un second phénomène apparait dans des conditions particulières de glissement à la surface de matériaux durs tels que les DLC. Des phénomènes d'érosion et de friction sont à l'origine

de la formation de « tribofilms » qui sont caractérisés par des propriétés élastiques supérieures aux DLC et une nature graphitique. Cependant, aucun changement de la structure « bulk » des DLC n'est observé [Koskinen, 1998a]. De tels films peuvent être générés suite à l'oscillation d'une bille en métal sur leur surface. Cela a pour conséquence d'abaisser leur rugosité et de créer une hétérogénéité de surface associée à la présence de zones de différentes duretés [Ahn, 2001].

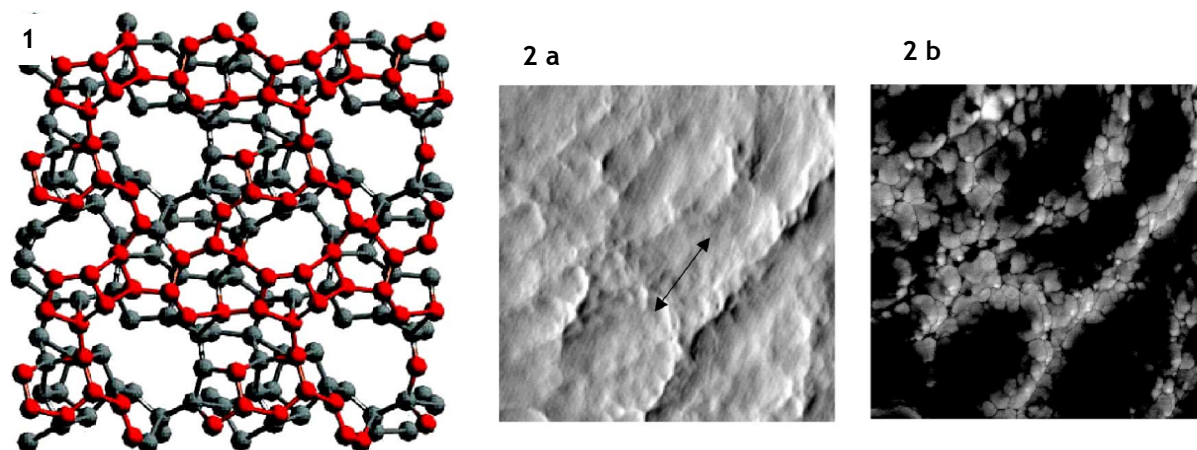


Figure III.5.5 : 1) Simulation d'une surface d'un ta-C à partir d'une cellule de 200 atomes et d'une densité massique de 3.2 g/cm³ avec, en rouge, un arrangement graphitique des liaisons carbonées de l'extrême surface, extrait de [Casiraghi, 2005] et 2) images AFM 10.8 x 10.8 µm de la surface érodée : a) images topographiques ($R_q = 13.8$ nm) et b) du contraste de la phase ($= 24^\circ$). La flèche montre la direction de l'oscillation de la bille en acier, extrait de [Ahn, 2001].

Rappelons le principe de l'analyse AFM selon le mode « tapping ». La pointe possède un mouvement oscillatoire dont la phase et l'amplitude sont fixées. Tout d'abord, les irrégularités de la surface entraînent une déflexion de la pointe. Afin de maintenir l'amplitude de l'oscillation constante, un déplacement vertical de cette dernière est nécessaire. Et ce déplacement est assimilé à la topographie de la surface. Egalement, cette pointe est soumise à des interactions attractives ou répulsives lors du balayage de la surface. Il en résulte un déphasage caractéristique des propriétés viscoélastiques du matériau. D'après la littérature, ce déphasage est principalement lié à la variation du module élastique pour des surfaces très dures, les phénomènes d'adhésion étant négligeables [Ahn, 2001]. A partir d'une pointe AFM dure, un décalage négatif de la phase est observé lorsque l'on balaye un matériau dur puis mou. Ainsi, les zones foncées représentent le « tribofilm » alors que les zones plus claires, le matériau DLC (images 2 a et b de la Figure III.5.5). L'AFM met donc en évidence la graphitisation des matériaux DLC causée par l'échauffement local de la surface suite à un phénomène de friction. De plus, il permet de localiser précisément ces films tribologiques puisque son centre et ses bordures démontrent des duretés différentes du « bulk ».

En conclusion, nous avons mis en évidence le phénomène de graphitisation des matériaux DLC à des stades plus ou moins avancés. Dans un premier cas, uniquement l'extrême surface est en cause alors que dans l'autre, un phénomène plus énergétique mène à la formation de « tribofilms » qui sont détectables par AFM, tous deux expliquant l'origine de la faible rugosité de surface des DLC. Il est intéressant de vérifier la présence de « tribofilms » à la surface de nos matériaux.

5.2.2. Phénomènes tribologiques et tribochimiques

L'étude de l'hétérogénéité de surface de nos matériaux a été réalisée dans le but de distinguer des régions de différentes duretés. A partir des images de la Figure III.5.6, l'influence des conditions opératoires sur les propriétés élastiques de la surface de nos matériaux est confirmée.

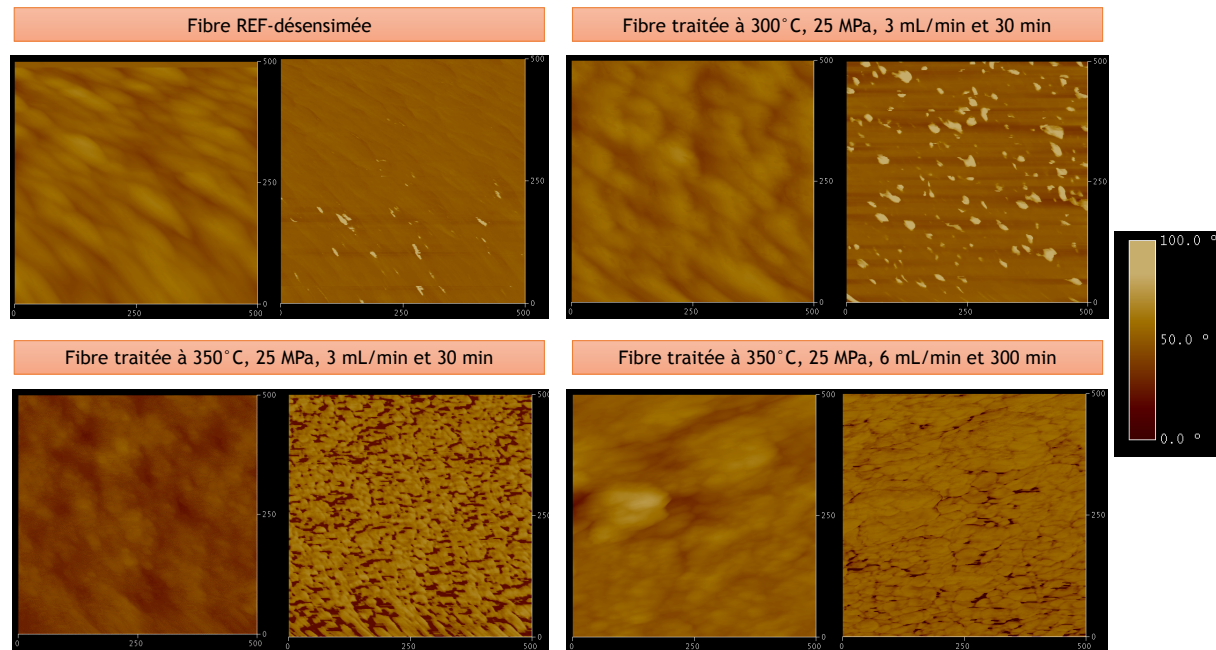


Figure III.5.6 : Images AFM 500 x 500 nm de la surface de la fibre de référence désensimée et des fibres traitées avec à gauche, l'image topographique et, à droite, du contraste de la phase.

En effet, le contraste de la phase semble indiquer la formation de clusters de plus grande dureté que le matériau « bulk » au cours du traitement hydrothermal. Il semblerait que les phénomènes d'érosion en milieu hydrothermal mènent à la formation d'une extrême surface plus riche en C hybridés sp^3 que le « bulk », contrairement à ce qui est observé dans des conditions sèches. Cependant, cette étude n'a pu révéler la présence de « tribofilms ». On peut alors se poser les questions suivantes :

i) *Comment pouvons-nous expliquer l'hétérogénéité de surface de nos matériaux ?*

D'après Fischer, « la tribochimie est une branche de la chimie qui traite de la modification chimique et physico-chimique de la matière sous l'influence d'une énergie mécanique » [Fischer, 1988]. Dans des conditions dynamiques, la formation d'une couche à la surface d'un matériau dans des conditions hydrothermales est assimilée à une réaction tribochimique. Il a été montré que les phénomènes de friction et la température influençaient la dégradation tribochimique du SiC. Par exemple, suite à l'attaque de l'eau, la surface du SiC se polit du fait de la lubrification des joints de grains [Zum Gahr, 2001]. Ce phénomène de polissage s'effectue en trois étapes (Figure III.5.7) :

1- Interaction de l'eau et du SiC qui mène à la formation de groupements OH et à la saturation des liaisons pendantes. De plus, des liaisons hydrogènes s'établissent entre les liaisons Si-OH et l'eau,

2- Amorphisation superficielle du SiC causée par les contraintes mécaniques à la surface de SiC. Par conséquent, les couches et les liaisons Si-C se distordent favorisant ainsi l'attaque de l'eau,

3- Corrosion tribochimique avec dissolution de la silice formée ou sa précipitation pour les rapports molaires $H_2O:SiC$ faibles et production de gaz qui engendre des phénomènes de cavitation pouvant être responsables de la délamination de la couche.

Bien que les DLC soient chimiquement inertes, dans des conditions particulières de glissement, ils deviennent sensibles et ont tendance à réagir avec leur environnement.

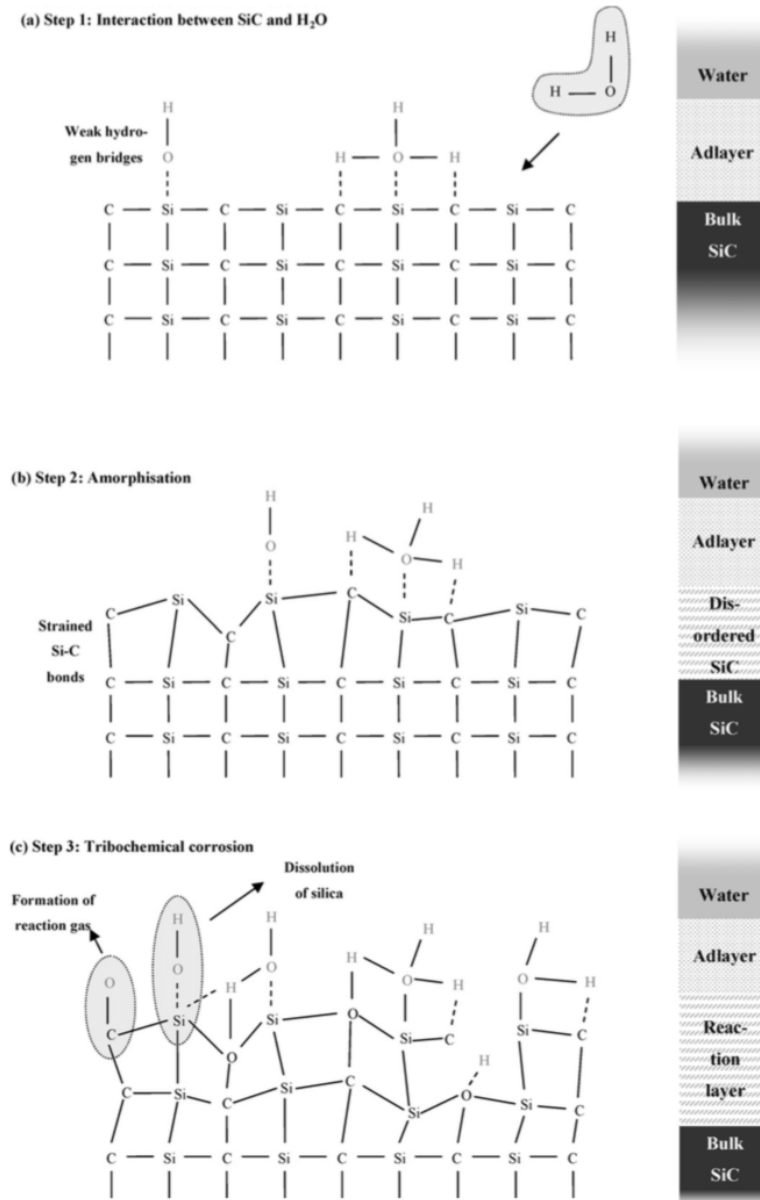


Figure III.5.7 : Modèle tribologique de la corrosion du SiC. Extrait de [Presser, 2009].

Lors d'un contact dynamique, il est probable que les liaisons carbonées, préférentiellement les chaînes pendantes, réagissent avec des molécules telles que l'hydrogène, l'oxygène et l'eau [Donnet, 2007]. Pendant toute la durée de nos expériences, la surface du film une fois créé reste en contact avec le milieu hydrothermal. Aussi, des interactions tribochimiques peuvent avoir lieu. Ce

qui expliquerait la nature différente de l'extrême surface par rapport au matériau « bulk » et ce, au fur et à mesure du traitement.

ii) Comment pouvons-nous expliquer leur faible rugosité ?

D'après le modèle de Casiraghi et al., les DLC minimisent leur énergie de surface par réarrangement des atomes de C hybridés sp^3 en cycles aromatiques avec des atomes de C hybridés sp^2 de façon parallèle au film [Casiraghi, 2005]. Pour cela, un apport énergétique locale est nécessaire. Dans notre cas, les phénomènes de friction entre la surface du film et le milieu pourraient en être la raison. Les « tribofilms » n'étant pas identifiés, il se peut que les énergies de ces phénomènes soient trop faibles pour permettre le réarrangement graphitique du matériau sur une quinzaine de nanomètres de profondeur.

iii) Comment pouvons-nous justifier l'influence du procédé sur la rugosité ?

Nous avons vu qu'une compétition existait entre le phénomène de fluctuation (attaque aléatoire de la fibre) qui augmente la rugosité du film créé par CVD et le phénomène de relaxation qui l'atténue. D'après la littérature, le dépolissage de la surface avec l'augmentation de l'épaisseur du film est lié à la dominance du phénomène de fluctuation. Cependant, la rugosité des films devient constante une fois que le phénomène de relaxation domine, même si les films sont plus épais [Casiraghi, 2003]. Dans notre cas, l'étape de dépolissage serait due à l'attaque préférentielle de la fibre au niveau de la phase amorphe SiCO jusqu'à ce que l'épaisseur du film atteigne 30 nm. A ce moment, un autre phénomène entre en compétition et permet de stabiliser la rugosité du film jusqu'à une épaisseur de 50 nm. Celui-ci pourrait correspondre à l'effondrement de la structure C, phénomène qui sera abordé dans le chapitre IV de ce manuscrit. Cependant, à lui seul, il ne peut expliquer le polissage de la surface pour des films dont l'épaisseur est supérieure à 50 nm. Il est judicieux de souligner qu'un 3^{ème} phénomène a été mis en évidence : les réactions tribochimiques. Cette dernière interaction entre donc directement en compétition. D'après les images AFM, des clusters de plus grandes duretés se forment au cours du traitement par saturation des chaînes pendantes et/ou conversion des atomes de C hybridés sp^2 en sp^3 . En conséquence, les propriétés d'adhésion et/ou la rugosité de la surface diminuent au fur et à mesure du traitement. Les réactions tribochimiques et l'effondrement du réseau C jouent sur la diminution des irrégularités de la surface et sont donc en compétition avec l'attaque localisée du matériau.

iv) Quelles sont les caractéristiques des matériaux C élaborés par attaque sélective du SiC ?

D'après la littérature, de nouveaux matériaux carbonés ont été obtenus par un procédé similaire à celui proposé dans ce manuscrit. En effet, l'extraction des atomes de Si d'un matériau SiC a été réalisée par chloration à une température proche de 1000°C et sous pression atmosphérique [Gogotsi, 2001], [Cambaz, 2006]. La réaction du dichlore a généré une couche de C amorphe avec des clusters de polytypes de diamant appelés Carbide-Derived Carbon (CDC). Leur première caractéristique est de démontrer des propriétés tribologiques supérieures au DLC mais inférieures à celles du diamant naturel, dans le cas où de l'hydrogène est ajouté au dichlore. En effet, il a été

mis en avant que la présence d'hydrogène permettait la saturation des chaînes pendantes de la couche et ainsi la stabilisation des liaisons sp³ [Yushin, 2006]. A ce premier phénomène, s'ajoute un second à l'origine d'un comportement contraire aux matériaux graphitiques, à savoir d'excellentes propriétés tribologiques sous atmosphère humide et un faible coefficient de friction sous atmosphère sèche. En effet, ce phénomène est engendré par la présence de molécules d'eau qui sont adsorbées à la surface du revêtement du fait de sa nanoporosité [Carroll, 2003]. Ainsi, ces deux caractéristiques expliqueraient la ductilité du film et le polissage de leur surface [Presser, 2011]. Par analogie, l'enrichissement de la surface de nos matériaux en liaisons sp³ peut résulter de réactions tribochimiques au niveau de la zone de contact fibre/eau, et serait donc à l'origine de leur polissage. En effet, d'après Casiraghi et al., plus le taux de liaisons sp³ du matériau « bulk » est élevé et plus sa surface est sujette au phénomène de graphitisation et, par conséquent, moins sa surface est rugueuse.

En conclusion, une étude approfondie sur les possibles réactions tribochimiques dans un milieu hydrothermal sera nécessaire à la validation de ce concept.

5.3. Phénomène de délamination

Sur les clichés de la Figure III.5.8, il est possible d'apercevoir le décollement de plusieurs plaques en surface d'une fibre traitée à 350°C et 25 MPa, 3 mL/min pendant 30 minutes. De plus, l'aspect du revêtement est révélateur de l'apparition d'un *phénomène de délamination*. Egalement, aux endroits où il est endommagé ou aux extrémités d'une zone de contact, une épaisseur de couche peut être estimée. Cela donne un ordre de grandeur avec une faible précision sur la mesure puisqu'il est difficile de distinguer le début et la fin de la couche à partir de ces clichés.

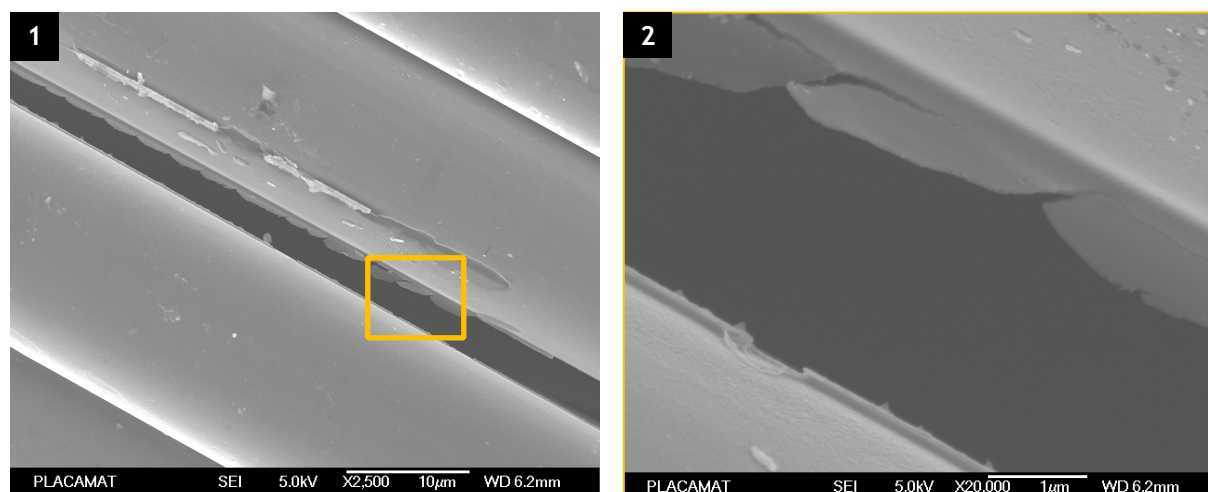


Figure III.5.8 : Clichés MEB 1) de la surface de la fibre traitée à 350°C à 25 MPa avec un débit de 3 mL/min et pendant 30 minutes possédant une couche de C d'une épaisseur de 73 ± 15 nm et 2) le zoom de la partie encadrée en jaune.

Dans le cadre d'une couche trop épaisse, où les phénomènes de délamination rentrent en jeu, de faibles propriétés d'adhésion sont attendues entre la fibre et l'interphase en pyC. Ces images révèlent donc que les propriétés d'adhésion peuvent être optimales lorsque la couche possède une épaisseur inférieure à 70 nm.

D'après la littérature, une couche trop épaisse peut causer une diminution des propriétés mécaniques. En effet, une couche de carbone de 320 nm entraîne une chute de 8% du module d'Young et de 70% de la contrainte à la rupture du matériau composite fabriqué à partir de fibres traitées par un procédé de chloration [Chen, 2003a]. En fixant l'épaisseur à 150-200 nm, Chen et al. maximise l'ancrage du revêtement anti-oxydant sur les fibres et il en résulte des propriétés mécaniques optimales. Aucune indication n'est donnée quant au calcul de l'épaisseur de cette couche et de son incertitude. Selon nos résultats, les phénomènes de délamination apparaissent lorsque l'épaisseur de la couche est supérieure à 70 nm. Cependant, lorsqu'une autre méthode de calcul est appliquée, par exemple la méthode de l'entreprise Safran Ceramics qui est décrite dans le chapitre II, cette valeur est d'environ 150-160 nm. Cette valeur correspond aux observations de Chen et al.

5.4. Conclusion

La synthèse de films DLC de types t-aC:H est possible par voie hydrothermale. Cette technique possède un avantage par rapport à une croissance par dépôt, c'est de pouvoir minimiser les contraintes au sein du matériau. En effet, les fortes contraintes de compression sont à l'origine des faibles propriétés d'adhésion de ces films lorsque leur épaisseur est supérieure à 10 nm [Mckenzie, 1996]. Cela entraîne des phénomènes de délamination dommageables pour des applications de haute-technologie telles que des revêtements protecteurs (possédant une bonne perméabilité et des propriétés mécaniques, et anti-corrosion élevées) pour des disques de stockages magnétiques [Robertson, 2002]. Notre procédé permet de créer des films avec une faible rugosité et potentiellement des propriétés tribologiques intéressantes et ceux, jusqu'à une épaisseur de 70 - 80 nm. D'après l'étude AFM, il est possible de contrôler la rugosité du film à partir des conditions expérimentales de traitement en favorisant un des mécanismes en compétition (Figure III.5.9).

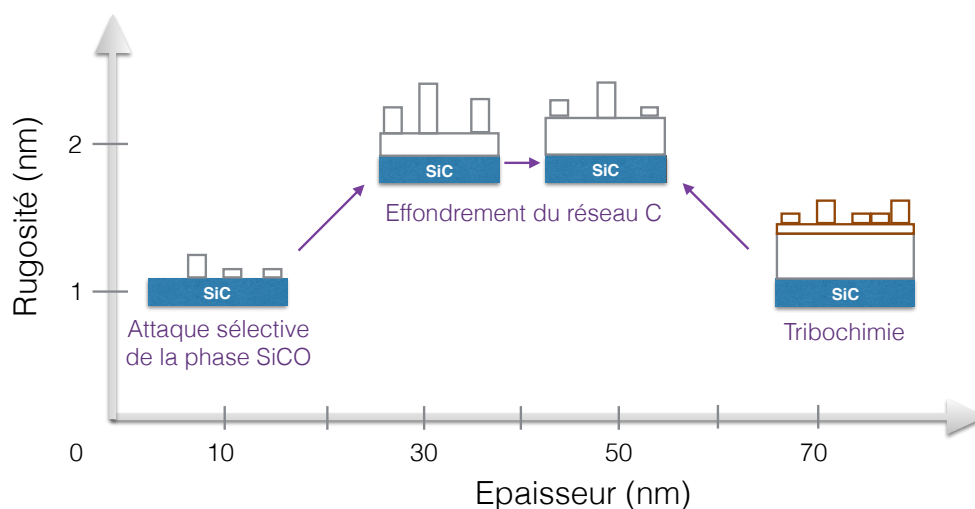


Figure III.5.9 : Evolution de la rugosité de surface des films de C générés par voie hydrothermale à la surface des fibres NL 200 en fonction de leur épaisseur. Explication du comportement en fonction de la dominance des phénomènes apparaissant au cours du traitement.

L'attaque préférentielle de l'eau au niveau de la phase amorphe intergranulaire pourrait être à l'origine du dépolissage de la surface avec l'augmentation de l'épaisseur des films jusqu'à une valeur de 30 nm. Initialement à une valeur de 1 nm, la rugosité augmente alors jusqu'à 2 nm (valeur correspondant au diamètre des grains SiC dans la fibre NL 200). Cette valeur reste stable jusqu'à ce que le film atteigne 50 nm du fait de la dominance d'un 2^{ème} phénomène : l'effondrement du réseau C qui permet d'atténuer la rugosité des films. Puis, la surface du film se polie avec l'augmentation de son épaisseur, caractérisant ainsi l'apparition d'un 3^{ème} phénomène. Ce sont les phénomènes de friction existant entre la phase mobile (milieu hydrothermal) et la phase fixe (fibre) qui pourraient donner lieu à des réactions tribochimiques. En effet, une fois le film créé, sa surface étant en contact avec le milieu, des interactions avec l'eau sont favorisées au cours du temps.

D'après l'analyse AFM, la surface se couvre de clusters d'une plus grande dureté que le film en lui-même. L'hypothèse est alors que les atomes de C au niveau de cette zone de contact subissent des réactions tribochimiques. A savoir, que les chaînes pendantes se saturent et les liaisons sp^2 se convertissent en sp^3 . Il en résulte une surface de plus en plus dure, qui s'aplanie.

6. Conclusion

Tout d'abord, l'intérêt de remplacer le traitement de la surface des fibres Nicalon de 1^{ère} génération développé par Safran Ceramics réside dans l'utilisation d'un nouveau procédé propre, rapide et efficace. Des travaux de recherche ont donc été menés pour étudier la possibilité du milieu hydrothermal à se substituer aux acides utilisés dans le procédé Safran Ceramics. De part la modularité des propriétés physico-chimiques de l'eau en fonction des paramètres T & P, il a été possible de promouvoir la formation d'une couche riche en C à la surface de la fibre.

Suite à cette découverte, la compréhension des interactions des différentes phases de la fibre en conditions hydrothermales apparaît nécessaire au développement et à l'optimisation de ce nouveau procédé. La réalisation de plusieurs études (paramétrique, cinétique et thermodynamique) dans des conditions adaptées est donc nécessaire. Nous avons donc commencé par étudier la reproductibilité du traitement en mode fermé, puis nous avons rapidement évolué vers un traitement réalisé en mode semi-continu qui permet d'améliorer significativement la reproductibilité du procédé.

Il s'en est suivi une étude paramétrique grâce à laquelle nous avons pu confirmer les résultats des essais préliminaires. En effet, le traitement de surface mène à la diminution du taux de Si à la surface de la fibre du fait de l'attaque préférentielle des phases silylées. On a pu constater l'élimination totale de la phase SiCO riche en oxygène et l'on a supposé que le C se formait suite à l'attaque des phases SiCO et SiC. L'analyse du milieu de réaction a prouvé que la modification des propriétés de surface de la fibre s'effectuait via l'hydrolyse des groupements SiC avec la formation d'espèces Si(OH)₄. De plus, la température, le débit et le temps de contact nous permettent d'agir sur les réactions d'hydrolyse et ainsi de contrôler finement l'épaisseur de la couche de C de quelques nanomètres jusqu'à 70 nm. Au delà, il se produit une délamination de la couche de C.

La troisième partie de ce chapitre a permis de valider la technique d'analyse XPS ainsi que le traitement des résultats, notamment la méthode de calcul du taux de liaisons sp² du C. Pour cela, il a été nécessaire d'étudier plusieurs matériaux carbonés (cristallins ou amorphes et avec un taux de liaisons sp² variables) selon différentes techniques (spectroscopie EELS et Raman) afin de s'assurer de la justesse de l'analyse XPS et de l'interprétation des données.

En conclusion de ces études, il apparaît justifié d'employer l'analyse XPS pour l'étude des propriétés de surface des fibres puisque la méthode spectroscopique EELS montre des résultats très similaires pour tous les matériaux étudiés. Ces deux techniques possèdent une haute résolution mais il semble que l'analyse XPS soit plus fiable du fait de plusieurs avantages : la facilité de l'analyse puisqu'il n'y a pas de préparation des échantillons, un traitement simple de la ligne de base des spectres et la possibilité d'effectuer le calcul du taux de liaisons sp² sans avoir recours à un échantillon de référence.

Finalement, les techniques d'analyse de la surface de matériaux doivent être corrélées avec une ou plusieurs autres techniques complémentaires. Nous avons donc utilisé la spectroscopie Raman Visible afin d'étudier les propriétés structurales et cristallines de nos matériaux à partir de leurs bandes caractéristiques du 1^{er} et 2nd ordre. Il en ressort que la cristallinité de la structure graphitique de ces matériaux peut être évaluée selon un certain degré (par utilisation des rapports soit d'intensité soit de largeurs de bande). Cependant la quantification du taux de liaison sp² est très limitée du fait de la faible sensibilité du Raman Visible à la présence de liaisons sp³ contrairement au Raman UV. De plus, le volume sondé étant trop important par rapport à l'épaisseur des films de C, la spectroscopie AES sera utilisée dans la suite de notre étude pour obtenir une information à l'échelle nanométrique.

Egalement, le revêtement C créé à la surface des fibres Nicalon est amorphe et présente un haut taux de liaison sp³ (de 62%). De plus, il semblerait que la structure graphitique présente dans cette couche amorphe soit peu contrainte et que la configuration sp³ des atomes de C soit proche de la structure cristalline du diamant, d'après les signaux Raman. Ces films font donc partie de la catégorie des DLC qui possèdent des propriétés tribologiques intéressantes et modulables en fonction du taux de liaisons sp³. Par exemple, leur surface est extrêmement plane, avec des rugosités (RMS) qui atteignent 0,1 nm, du fait du réarrangement graphitique de leur extrême surface.

Dans la dernière section du chapitre, l'analyse AFM a révélé une faible rugosité dont les valeurs évoluent légèrement en fonction des paramètres opératoires. Ainsi, un réarrangement de la surface pourrait avoir lieu. Concernant l'étude des images de la phase, une hétérogénéité au niveau des propriétés viscoélastiques du film C a été identifiée. A certains endroits, la surface apparaît plus dure ce qui révèle un taux de liaisons sp³ localement supérieur. Concernant leur origine, notre hypothèse est qu'un phénomène de friction se crée entre la surface du film et le milieu réactif.

Ainsi, nos films peuvent subir des modifications chimique et structurelle ayant des conséquences sur leurs propriétés tribologiques. Egalement, leur porosité et les phénomènes de délamination influent sur leur morphologie et donc sur leur rugosité.

Les premières informations recueillies sur les propriétés de surface des fibres traitées et, plus précisément, au niveau de leurs fonctions chimiques de surface et de la morphologie de la couche de C formée, seront utiles à l'établissement du mécanisme réactionnel du procédé qui sera abordé dans le prochain chapitre de ce manuscrit.

Chapitre IV

Etude mécanistique, thermodynamique et cinétique du procédé

Sommaire

1. Introduction	133
2. Détermination du mécanisme du traitement de surface	134
2.1. Propriétés de surface d'une fibre hautement dégradée	134
2.2. Propriétés spécifiques du milieu hydrothermal	138
2.3. Influence de la nature du milieu réactif : de l'eau à l'éthanol	142
2.3.1. Propriétés physico-chimiques des milieux étudiés	142
2.3.2. Résultats et discussion	143
2.5. Conclusion	146
3. Etude thermodynamique du traitement de la fibre Nicalon	147
3.1. Rappels bibliographiques	147
3.1.1. Stabilité de la fibre sous atmosphère inerte	147
3.1.2. Stabilité de la fibre sous atmosphère oxydante sèche	149
3.1.3. Stabilité du système Si-C-O-H sous atmosphère oxydante humide	151
3.1.4. Stabilité des phases SiC, SiO ₂ et C dans des conditions hydrothermales	152
3.2. Stabilité de la fibre NL 200 dans nos conditions hydrothermales	159
3.2.1. Les bases d'une simulation thermodynamique	159
3.2.2. Simulation thermodynamique de notre système	161
3.3. Apport de l'étude thermodynamique	162
4. Etude de la cinétique de la réaction d'hydrolyse	164
4.1. Cinétique de la réaction d'hydrolyse au travers de la formation de Si(OH) ₄	164
4.2. Vitesse de formation de la couche de C créée	166
4.3. Calcul de l'énergie d'activation globale de la réaction	167
4.4. Discussion	168
5. Conclusion	172

1. Introduction

Dans ce chapitre IV, nous allons aborder l'aspect mécanistique, thermodynamique et cinétique du traitement de surface des fibres SiC en conditions hydrothermales.

En effet, il est important de déterminer la nature et la cinétique des réactions chimiques qui se produisent afin de mieux comprendre l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés de surface des fibres et pouvoir atteindre un fin niveau de contrôle de l'épaisseur de la couche de C.

Dans la première partie, nous étudierons les propriétés de surface d'une fibre traitée dans des conditions sévères afin d'identifier le mécanisme réactionnel. Puis, pour confirmer ce mécanisme, plusieurs expériences et techniques sont mises au point.

Ensuite, une seconde partie traitera de l'étude thermodynamique du système qui sera à la base d'une discussion concernant l'influence de la température et la quantité de constituants de départ sur la stabilité des phases B-SiC, SiCO riche en oxygène assimilée à SiO₂ et C en équilibre dans une phase liquide H₂O.

Finalement, nous confronterons les résultats de cette étude théorique avec l'évolution du système d'un point de vue cinétique qui portera sur l'influence de la température sur la croissance de la couche de C et la dissolution du Si dans le milieu de réaction.

2. Détermination du mécanisme du traitement de surface

Cette section est dédiée à la compréhension du mécanisme du procédé à travers la validation des hypothèses émises d'après les analyses spectroscopiques (AES et XPS) de la surface d'une fibre traitée dans des conditions sévères (350 °C, 25 MPa pendant 300 minutes et un débit de 6 mL/min).

2.1. Propriétés de surface d'une fibre hautement dégradée

D'après la composition atomique semi-quantitative calculée par XPS, la surface de la fibre présente un taux atomique très élevé en C (87 %at.) et très faible en Si (3 %at.). Les atomes de Si ont subi une forte hydrolyse et la surface de la fibre s'est enrichie en C sur une épaisseur de 1,6 μm .

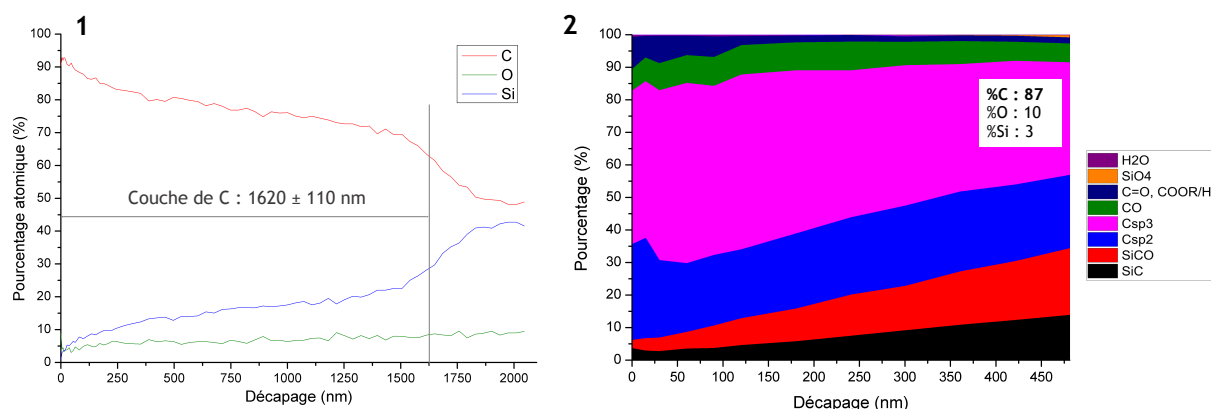


Figure IV.2.1 : Profils en profondeur 1) des atomes de C (rouge), de O (vert) et de Si (bleu) et 2) des fonctions chimiques et/ou des phases suivantes H₂O, SiO₄, C=O et COOR et COOH, C-O, Csp₃, Csp₂, SiCO et B-SiC avec la légende correspondante pour un traitement à 350 °C et 25 MPa avec un débit de 6 mL/min pendant 300 min.

D'après le profil en profondeur des fonctions chimiques, il semble que l'hydrolyse des atomes de Si a eu lieu avec une certaine sélectivité envers les phases oxydées. En effet, la phase SiO₄ riche en oxygène (tétraèdre SiO₄) a complètement disparu de la fibre contrairement aux phases SiCO et B-SiC dont un gradient de concentration est visible en fonction de la profondeur du décapage. En surface, ces deux phases sont peu présentes puis le sont de plus en plus au fur et à mesure que l'on se déplace vers le cœur de la fibre (jusqu'à 450 nm). De même, un gradient inverse est observé pour les liaisons C sp₃ qui sont majoritairement présentes en surface plutôt qu'en profondeur de la fibre. Par contre, le nombre de liaisons oxygénées et de C sp₂ n'évolue pas avec le décapage. On peut en conclure que le traitement entraîne la décomposition des phases SiCO et B-SiC induisant la génération d'une couche de C sp₃ en surface des fibres Nicalon.

L'absence des atomes de Si en extrême surface de la fibre traitée est confirmée par microscopie électronique en transmission (MET). D'après l'observation de sa section préalablement amincie sous décapage ionique, (clichés 1 et 2 de la Figure IV.2.2), on remarque la présence d'un contraste entre la périphérie et le centre de la fibre. En effet, l'image à plus fort grossissement met en évidence la

présence d'une multicouche (avec des contrastes gris différents) ainsi que des particules d'or (contraste foncé) utilisées pour la détermination de l'interface colle/couche de C.

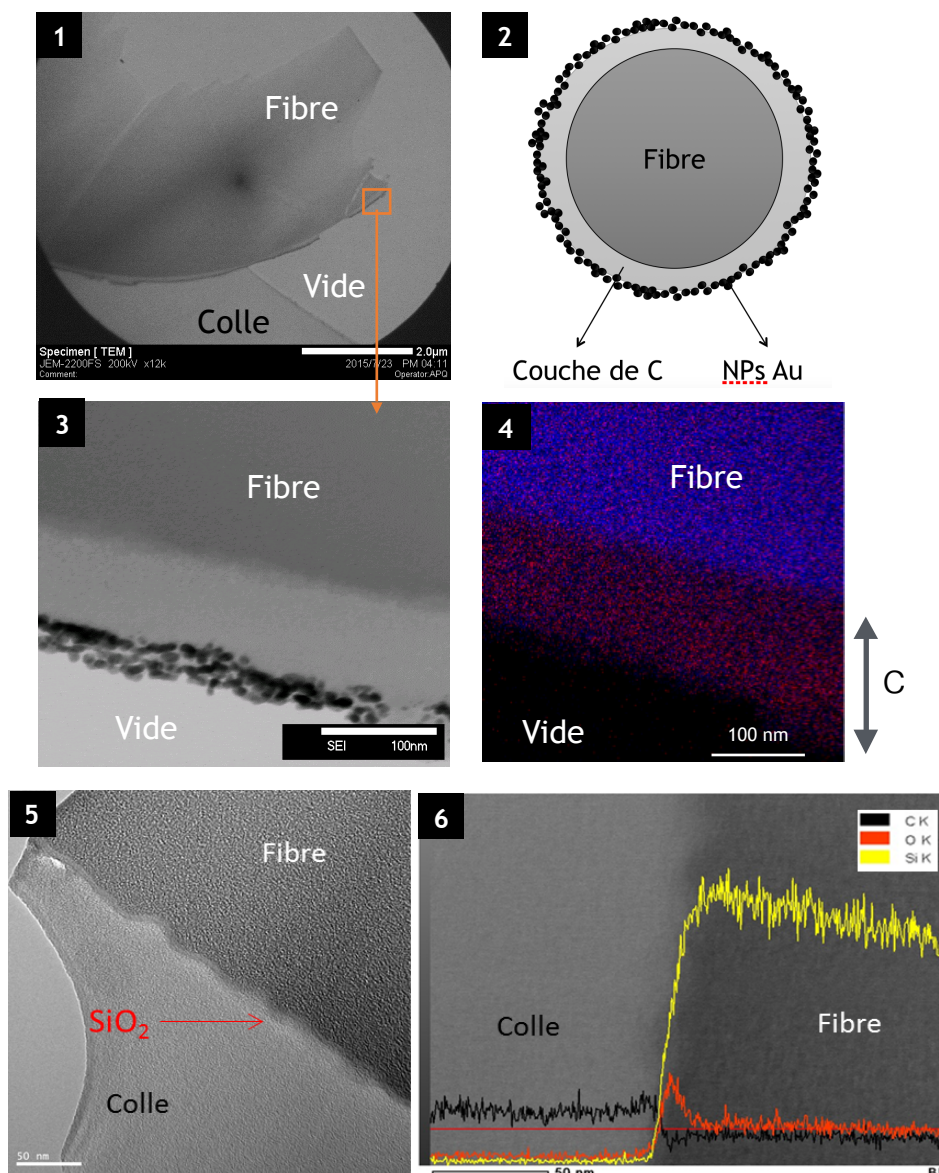
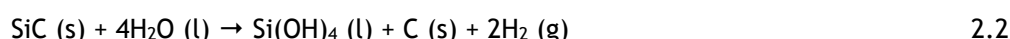


Figure IV.2.2 : 1) Clichés MET à 200 kV avec 2) un schéma et 3) un zoom sur la périphérie de la fibre visualisée en section. 4) Superposition de la répartition spatiale des atomes de Si (bleu) et C (rouge) par STEM pour la fibre dégradée 300 min à 350 °C et 25 MPa avec un débit de 6 mL/min. 5) Clichés MET et 6) analyse EDS de la fibre désensimée.

De plus, l'analyse réalisée par balayage en MET (STEM) (cliché 3 de la Figure IV.2.2) démontre que les atomes de C sont présents dès la surface de la fibre traitée jusqu'au cœur alors que très peu d'atomes de Si sont présents sur une épaisseur d'environ 100 nm. Egalement, les images MET et l'analyse EDS (clichés 4 et 5 de la Figure IV.2.2) de la fibre désensimée montre un revêtement d'une épaisseur d'une dizaine de nanomètres riche en atomes de O et de Si qui est adhérent et continu à la surface. Ainsi, les analyses chimiques menées lors de l'étude microscopique montrent une bonne corrélation avec les propriétés de l'extrême surface des fibres (désensimées et traitées) déterminées par XPS et AES. En conclusion des études XPS, AES et STEM :

- avant traitement, la surface des fibres désensimées sont recouvertes d'un film de silice amorphe très fin ou d'une phase SiCO riche en oxygène,
- après traitement, cette couche disparaît laissant place à un film carboné très pauvre en atome de Si à la surface des fibres traitées.

D'après l'étude paramétrique, l'espèce silylée Si(OH)_4 est présente dans le milieu de réaction après traitement. Ainsi, nous proposons que la modification de la fibre ait lieu par des réactions d'hydrolyse des atomes de Si présents dans les phases SiCO et SiC telles que :



La formation de la couche de C peut alors s'expliquer via une attaque nucléophile (graphe 1 de la Figure IV.2.3) dont le mécanisme se déroule en 4 étapes (graphe 2 de Figure IV.2.3).

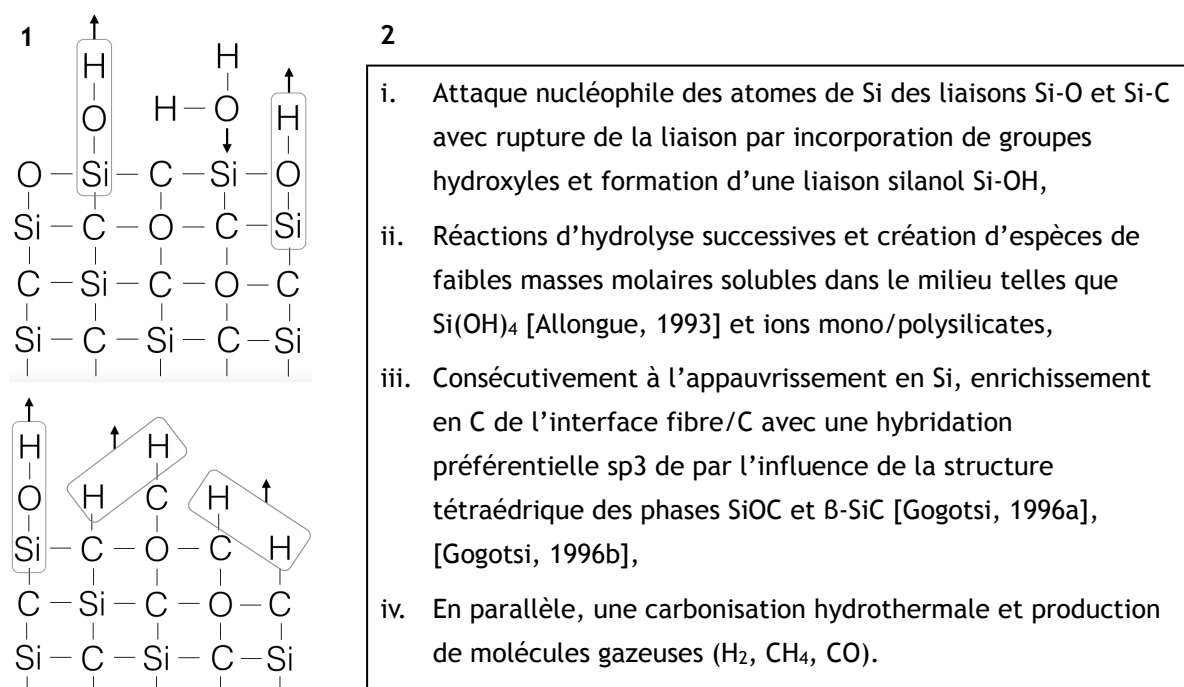


Figure IV.2.3 : 1) Représentation du mécanisme proposé pour le procédé hydrothermal. Il est extrait du mécanisme proposé par Gogotsi et al. pour la fabrication du diamant en eau supercritique [Gogotsi, 1996a]. 2) Explication du mécanisme d'hydrolyse.

Au début du traitement, l'attaque de la fibre se fait au niveau de la zone de contact entre sa surface et le milieu hydrothermal, mais une fois la couche de C épaisse de quelques nanomètres, cette attaque s'effectue à l'interface entre la fibre et la couche de C. Ainsi, lors de son hydrolyse, le matériau est modifié au niveau de l'interface SiC/couche de C. En conséquence, la formation de la couche de C est responsable de la diminution du diamètre de la fibre d'une valeur plus ou moins égale à son épaisseur.

Ce mécanisme traite de la formation du C libre à la surface de la fibre traitée mais comment pouvons-nous expliquer la formation d'une couche de C dense et cohésive ?

Le mécanisme de notre procédé hydrothermal s'inspire du modèle développé par Gogotsi et al [Gogotsi, 1996a] et présente des similitudes avec le mécanisme de chloration du SiC détaillé en Annexe 8. Lors de ce traitement, le dichlore utilisé comme réactif va attaquer sélectivement les atomes de Si à la surface de la fibre SiC afin de générer une espèce volatile SiCl_4 . Il en résulte un enrichissement de sa surface en C. Ainsi, une couche de C se forme de façon très similaire au traitement hydrothermal pour lequel il y a solubilisation des atomes de Si sous la forme SiOH_4 . Récemment, Peng et al. ont proposé un mécanisme de formation de feuillets de graphène de haute pureté et à large échelle par croissance à la surface de particules de SiC [Peng, 2013].

La première étape consiste à générer un nano-film de C amorphe par chloration à 800°C et sous pression atmosphérique. Lors de la seconde étape, les feuillets de graphène présents dans le nano-film sont récupérés par élimination du C amorphe lors de l'étape d'érosion électrochimique. L'hypothèse est que la chloration permet de convertir la surface de la particule cristalline de SiC en C amorphe ($\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$) par extraction des atomes de Si. D'après la Figure IV.2.4, la couche de C ainsi créée possède beaucoup de défauts ce qui la rend peu stable thermodynamiquement. Elle évolue donc vers une forme plus stable, soit quelques couches de feuillets de graphène. En conditions hydrothermales, la grande cohésion de la couche de C pourrait résulter de l'effondrement d'un matériau carboné déstructuré suite à l'attaque des atomes de Si, en accord avec le mécanisme proposé ci-dessous.

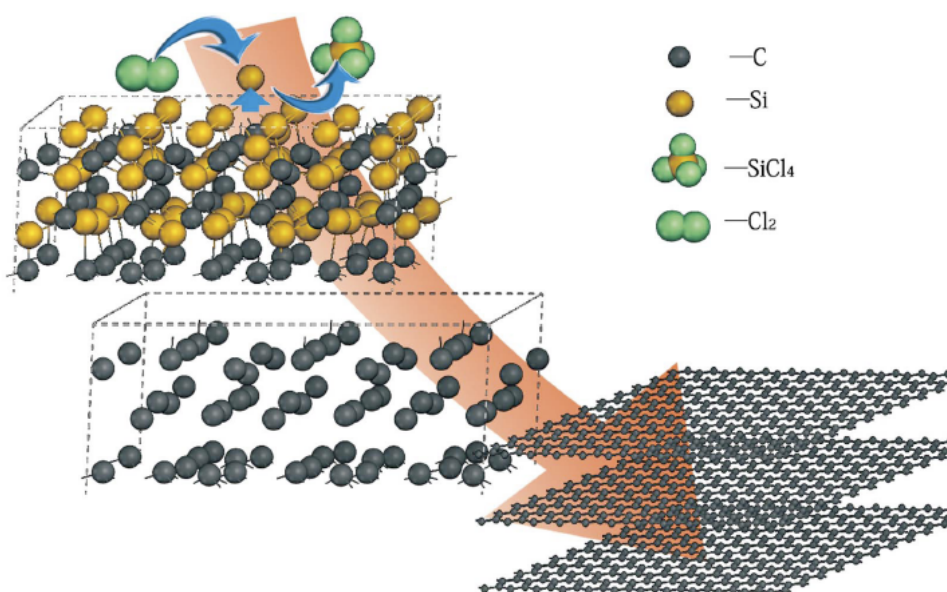


Figure IV.2.4 : Représentation schématisée de la transformation d'un matériau $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ en graphène. La surface désordonnée $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ est dessinée en haut à gauche. Les atomes de Si réagissent avec Cl_2 et sont extraits sous la forme SiCl_4 . La couche riche en C ainsi formée est représentée au milieu comme phase intermédiaire. Puis, le réseau se stabilise et donne naissance à quelques couches de graphène illustrées en bas à droite. Extrait de [Peng, 2013].

A la différence que sous pression atmosphérique (i.e. lors de la chloration), la couche de C déstructurée évolue vers du graphite et que sous haute pression (i.e. lors du traitement hydrothermal), elle évolue vers une autre forme allotropique du C, le diamant [Gogotsi, 1996a]. En

effet, d'après le diagramme de phase de l'élément C, sous haute pression (et haute température), le diamant est la phase la plus stable thermodynamiquement [Bundy, 1980].

En conclusion, il est possible de générer du C de différentes cristallinités en fonction des conditions opératoires des procédés de chloration ou par voie hydrothermale. Ces deux procédés sont prometteurs et pourraient faire l'objet d'une industrialisation mais deux inconvénients majeurs ralentissent cette dynamique. A savoir que dans le premier cas, le gaz chloré utilisé est extrêmement toxique et dangereux pour l'environnement alors que dans le second cas, le procédé nécessite l'utilisation d'une gamme de pression très élevée (jusqu'à 100 MPa).

Pour supporter le mécanisme que nous venons de proposer et qui est basé sur une attaque nucléophile de la fibre, nous nous sommes intéressés aux propriétés physico-chimiques du milieu en fonction des conditions T & P et, plus particulièrement, de l'évolution de son produit ionique.

2.2. Propriétés spécifiques du milieu hydrothermal

Une particularité intéressante du milieu hydrothermal est l'évolution de ses propriétés physico-chimiques en fonction de la température à une pression fixe. D'après la Figure IV.2.5, la constante diélectrique et la densité de l'eau diminuent rapidement avec l'augmentation de la température lorsque la pression est fixée à 24 MPa.

Alors que le produit ionique augmente jusqu'à atteindre son maximum entre 200 et 300°C pour s'effondrer, comme les autres paramètres, dès la température critique de l'eau dépassée.

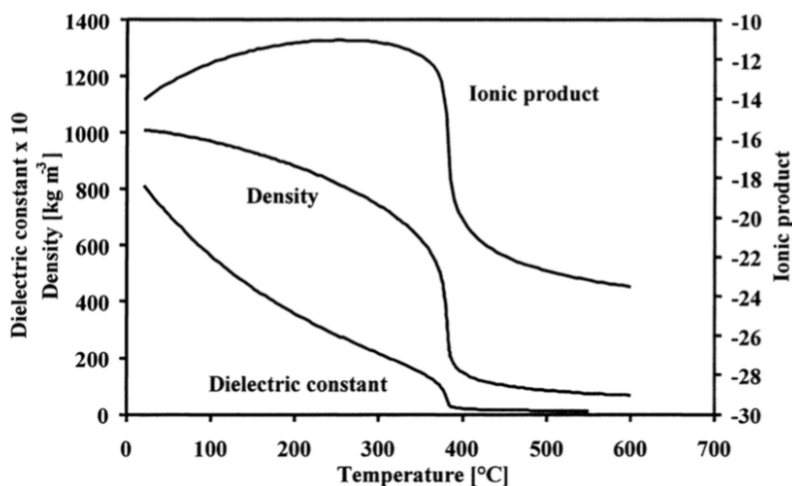


Figure IV.2.5 : Evolution du produit ionique, de la densité et de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température pour une pression fixe de 24 MPa. Extrait de [Kritzer, 1999].

En d'autres termes, la capacité de dissociation de l'eau diminue avec la densité du fait de l'augmentation de la température, lorsque la pression est constante. En effet, l'entrée dans le domaine supercritique s'accompagne d'une expansion de la matière responsable de l'augmentation de la distance entre les molécules. Il en résulte un affaiblissement des liaisons hydrogènes. Ainsi,

l'eau supercritique de faible densité agit comme un solvant « organique » non-polaire dans lequel les ions précipitent. Cependant, la densité, le produit ionique et la constante diélectrique augmentent avec la pression si la température est constante.

Ainsi, l'eau de haute densité présente de meilleures propriétés de dissociation des composés inorganiques en plus d'une grande capacité de dissolution des composés organiques (i.e solvant faiblement polaire) [Kritzer, 1999].

Ces observations illustrent parfaitement le fait que les propriétés de l'eau soient diverses et ajustables par simple variation de la température et la pression.

Egalement, lorsque l'on se situe dans une région appelée sous- ou proche-critique qui est définie pour des températures comprises entre 250 et 450°C et une pression inférieure au point critique [Bröll, 1999], l'eau possède un produit ionique maximal. En conséquence, la concentration en espèces ioniques est importante et l'eau adopte un comportement autocatalytique de nature acide ou basique. Ainsi, les réactions ioniques sont favorisées par rapport aux réactions radicalaires et une forte corrosion chimique peut avoir lieu dans un tel milieu [Kritzer, 1999].

Dans nos conditions de traitement, l'eau utilisée comme milieu de réaction possède des propriétés physico-chimiques caractéristiques du domaine sous-critique. Ainsi, nous justifions l'attaque nucléophile des atomes de Si de la fibre SiC par une valeur élevée du produit ionique de l'eau lors de notre traitement hydrothermal.

C'est ainsi que nous nous intéressons à l'évolution du produit ionique (K_e) de l'eau en fonction de T & P et de la masse volumique de l'eau. Pour cela, la corrélation suivante est utilisée pour des températures et des pressions respectivement inférieures à 1000°C et 1000 MPa [Bandura, 2006] :

$$-\log K_e = -2n \left[\log(1+Z) - \frac{Z}{Z+1} D (\beta_0 + \beta_1 T^{-1} + \beta_2 D) \right] + pK_e^G + 2 \log \frac{M_e}{10^3} \quad 2.1$$

Avec D masse volumique de l'eau à la température T, M_e masse molaire de l'eau et

$$pK_e^G = 0,61415 + 48251,33T^{-1} - 67707,93T^{-2} + 10102100T^{-3} \quad 2.2$$

$$Z = D \exp \left(\alpha_0 + \alpha_1 T^{-1} + \alpha_2 T^{-2} D^{\frac{2}{3}} \right) \quad 2.3$$

avec l'utilisation des paramètres empiriques suivants : $n=6$, $\alpha_0 = -0,864671$, $\alpha_1 = 8659,19$, $\alpha_2 = -22786,2$, $B_0 = 0,642044$, $B_1 = -56,8534$, $B_2 = -0,375754$.

D'après la Figure IV.2.6, la valeur du produit ionique de l'eau est maximale entre 200 et 350°C, de 10 à 50 MPa. Ceci confirme la présence d'espèces chargées HO^- et H_3O^+ à une concentration élevée dans nos conditions T & P de traitement. Par conséquent, les atomes de Si des matériaux SiC sont attaqués par les ions HO^- et cette réaction d'hydrolyse est catalysée par les ions H_3O^+ . Ainsi, la formation d'une couche de C est la conséquence de la solubilisation des atomes de Si dans le milieu. Mais comment justifier cette hypothèse par rapport aux études de la littérature.

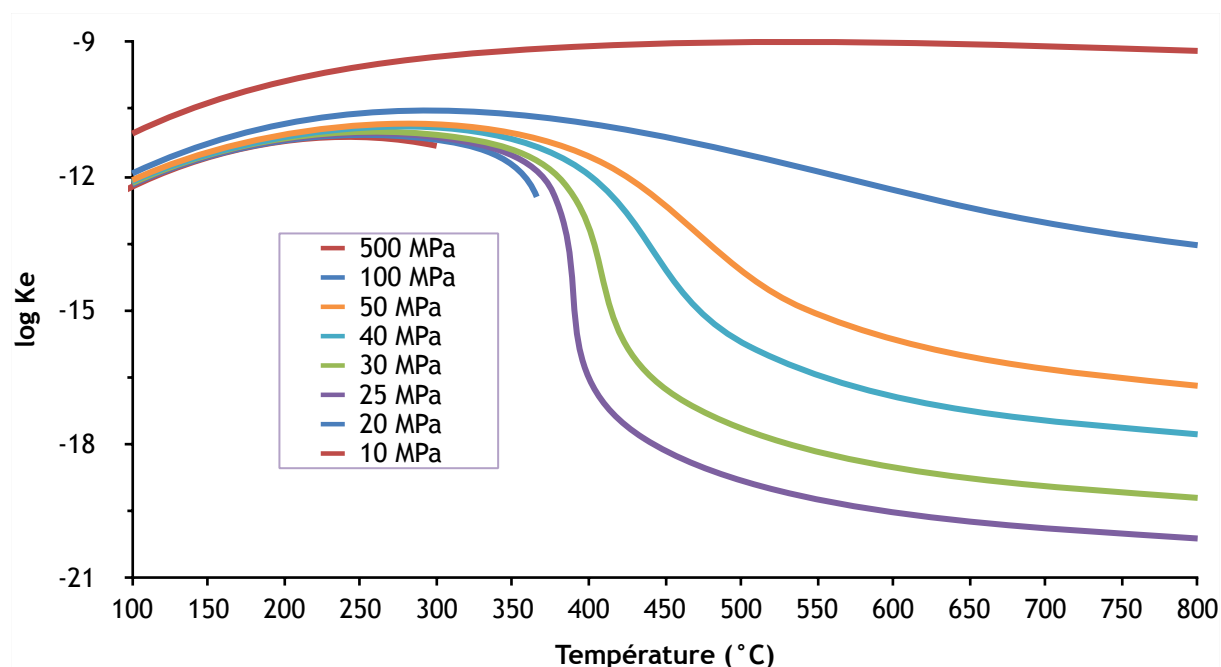


Figure IV.2.6 : Evolution du produit ionique de l'eau pour des températures comprises entre 100 et 800 °C et des pressions allant de 10 à 500 MPa.

Le traitement hydrothermal HT & HP, de Gogotsi et al. développé pour les matériaux SiC, mène à la formation de silice et de C sous forme solide. Les auteurs ont donc établi un modèle de réactivité à partir de la réaction d'oxydation du SiC par l'eau. En effet, dans le domaine supercritique de l'eau, les réactions d'oxydation sont favorisées par rapport aux réactions d'hydrolyse.

Cependant, d'après la Figure IV.2.6, pour des pressions comprises entre 100 et 500 MPa, le produit ionique de l'eau est relativement élevé sur toute la gamme de température. Ainsi, des réactions d'hydrolyse peuvent avoir lieu dans ces conditions et sont donc en compétition avec les réactions d'oxydation. Dans le cas de Gogotsi et al., la présence de silice sous forme solide peut s'expliquer par les paramètres opératoires de leur procédé. En effet, avec un fonctionnement en mode fermé et un rapport molaire SiC:H₂O de 1:2, la limite de solubilité des espèces silylées produites est rapidement atteinte et, par conséquent, la silice peut précipiter du milieu et/ou se déposer sur la fibre.

Pour démontrer que la présence d'espèces ioniques dans le milieu est un paramètre tout aussi important que la température du procédé, Futatsuki et al. ont étudié l'oxydation du SiC à faible température et pression dans un milieu hydrothermal [Futatsuki, 2010a], [Futatsuki, 2010b]. Dans leurs conditions, la densité de l'eau (comprise entre 100 et 600 kg/m³) était très supérieure à celle de l'oxygène (0,003 kg/m³) en comparaison avec une oxydation classique sous air. De plus, le milieu supercritique (ici 400 °C et 25 MPa) était susceptible d'engendrer une forte oxydation du SiC du fait de sa grande diffusivité (faible viscosité et tension de surface nulle) et de la solubilité élevée de l'oxygène dans celui-ci. Les résultats de cette étude ont montré l'obtention d'une couche de silice et l'augmentation de son épaisseur avec la durée de l'oxydation (de 10 à 120 min).

Cependant, l'oxydation du SiC (i.e. formation de SiO₂) ne s'est produite que dans le cas où de l'oxygène était ajouté au milieu et pour des conditions T & P au delà des coordonnées critiques de l'eau. Les auteurs en ont conclu que le faible pouvoir oxydant du domaine souscritique de l'eau (350°C et 16,5 MPa) était lié à une cinétique lente de transport des espèces CO et CO₂ produites à l'interface. En effet, cette étape semble être cinétiquement limitante lors de l'oxydation du SiC.

En conclusion de cette étude et de celle du traitement de « boues de Si » présentée en Annexe 9, les réactions d'oxydation et d'hydrolyse des matériaux à base de SiC et Si sont en compétition lors du traitement hydrothermal. Ainsi, la fonctionnalisation de surface de ces matériaux ne dépend pas seulement de la température du traitement hydrothermal mais également de la présence d'espèces ioniques dans ce milieu qui participent à l'attaque des atomes de Si via un mécanisme d'hydrolyse.

Afin de vérifier que la présence d'espèces ioniques soit à l'origine de la grande réactivité de la fibre avec le milieu hydrothermal souscritique, la croissance de la couche de C a été étudiée au sein d'un milieu solvothermal eau /éthanol.

2.3. Influence de la nature du milieu réactif : de l'eau à l'éthanol

D'après la partie bibliographique de ce manuscrit, la réactivité des matériaux SiC a été étudiée à haute température dans des atmosphères oxydantes sèches ou humides, et dans des conditions hydrothermales avec ou sans oxygène. Ici, nous proposons d'expérimenter la corrosion du SiC dans des conditions hydrothermales et solvothermales, sans ajout d'oxygène.

2.3.1. Propriétés physico-chimiques des milieux étudiés

Ainsi, la réactivité du milieu 100% eau est comparée à celle du milieu à base d'éthanol ($T_c = 240,8^\circ\text{C}$; $p_c = 6,1\text{ MPa}$) dont les propriétés physico-chimiques sont décrites dans le Tableau IV.2.1.

Tableau IV.2.1 : Propriétés physico-chimiques des milieux réactifs (¹ extrait de Refprop®, ² de [Bandura, 2006], ³ de [Fernández, 1995], ⁴ de [Akerlof, 1932], ⁵ de [Karaskova, 1993], ⁶ de [Albright, 1946] et ⁷ de [Rochester, 1972]).

Propriétés	Eau		75 % Eau + 25 % EtOH		50 % Eau + 50 % EtOH		25 % Eau + 75 % EtOH		EtOH	
Température (°C)	25	300	25	300	25	300	25	300	25	300
Pression (MPa)	0,1	25	0,1	25	0,1	25	0,1	25	0,1	25
Densité (kg/m ³)	997,1 ¹	743 ¹	963,5 ¹	683,5 ¹	919,3 ¹	617,2 ¹	848,7 ¹	536,6 ¹	789 ¹	466,1 ¹
Constante ionique de l'eau	14,0 ²	11,2 ²	16,2 ⁵	/	16,6 ⁵	/	17,3 ⁵	/	/	/
Constante diélectrique	78,3 ³	18,9 ³	66,4 ⁴	/	52,8 ⁴	/	37,5 ⁴	/	24,2 ⁴	/

Et, les coordonnées critiques des milieux eau/éthanol en fonction de leur rapport volumique sont :

- eau/éthanol = 75/25, $T_c = 368,4^\circ\text{C}$ et $p_c = 23,4\text{ MPa}$,
- eau/éthanol = 50/50, $T_c = 347,0^\circ\text{C}$ et $p_c = 21,1\text{ MPa}$,
- eau/éthanol = 25/75, $T_c = 311,3^\circ\text{C}$ et $p_c = 16,0\text{ MPa}$.

D'après ces données, on remarque que la constante diélectrique de l'éthanol est beaucoup plus faible que celle de l'eau. De même, ses coordonnées critiques sont très proches mais inférieures à celles de l'eau. Quant aux mélanges eau/éthanol, ils présentent des propriétés intermédiaires aux composés purs. En effet, d'après les schémas a, b et c de la Figure IV.2.7, la température, la pression et la densité critiques des milieux eau/éthanol sont intermédiaires aux milieux 100% eau et 100% éthanol. De plus, l'ajout d'éthanol dans un milieu hydrothermal fait diminuer la température, la pression et la densité critiques des milieux eau/éthanol de façon plus ou moins linéaire.

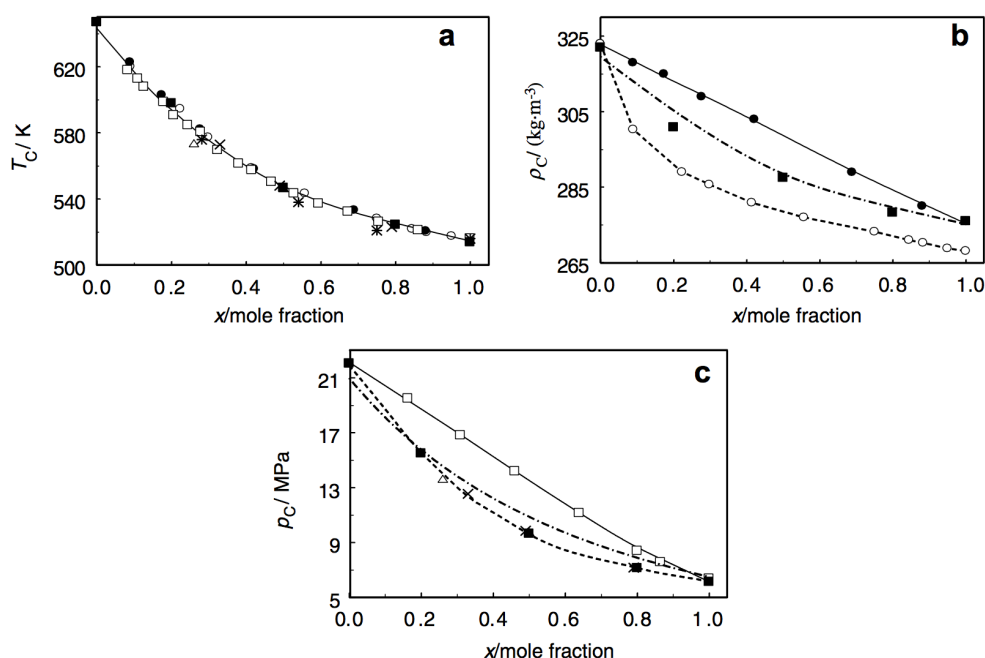


Figure IV.2.7 : Représentation de a) la température critique T_c , b) la densité critique ρ_c et c) la pression critique P_c du milieu eau/éthanol en fonction de la fraction molaire d'éthanol à partir des données de cette étude (■) et d'autres (○, ●, □, ▲, ×, △ et *). Extrait de [Bazaev, 2007].

2.3.2. Résultats et discussion

Pour des milieux 100% éthanol, l'absence d'espèces ioniques peut avoir une influence sur l'efficacité du traitement. En effet, la réaction d'hydrolyse (dite de solvolysse en présence d'alcool) ne pouvant être catalysée par les ions OH^- ou H^+ , sa probabilité est donc moindre ou, éventuellement, nulle. On peut donc s'attendre à ce que la croissance de la couche de C dépende de la fraction volumique d'eau dans les milieux solvothermaux. D'après le Tableau IV.2.2, il semblerait que ces hypothèses soient vérifiées lorsque l'éthanol est utilisé en tant que solvant.

Tableau IV.2.2 : Récapitulatif de la composition atomique de surface des fibres de référence et traitées à 300°C et 25 MPa pendant 30 minutes à un débit de 3 mL/min d'après l'analyse XPS et les épaisseurs de couche de C déterminées par analyse AES.

Fibres	C (%at.)	Si (%at.)	O (%at.)	Epaisseur de couche de C (nm)	Quantité de Si dissout (mg/g de fibres)
Réf désensimée	51	31	18	0	0
100 % Eau	78	15	7	27 ± 4	$2,03 \pm 0,02$
25 % Ethanol	76	14	10	21 ± 2	$1,85 \pm 0,02$
50 % Ethanol	75	14	11	18 ± 4	$1,28 \pm 0,01$
75 % Ethanol	74	15	11	13 ± 3	$0,78 \pm 0,01$
100 % Ethanol	45	35	20	5 ± 0	$0,34 \pm 0,01$

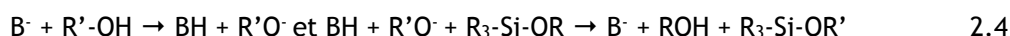
Par comparaison avec un milieu 100% eau, la fibre traitée dans un milieu 100% éthanol présente une surface pauvre en C (45 %at.), qui s'explique par la faible quantité de liaisons C sp² et sp³, et riche en Si (20 %at.) du fait de la présence des phases SiCO riches et pauvres en oxygène. Puisque la couche de C n'est pas identifiable et qu'une faible quantité de Si est récupérée dans le milieu de réaction, la réaction de solvolysse ne semble pas avoir lieu dans ces conditions.

D'après Dietze et Xu, la solvolysse des éthers silylés (R₃-Si-OR) est catalysée par une base et s'effectue par addition du solvant en présence d'espèces nucléophiles plutôt que par une attaque directe du nucléophile [Dietze, 1994] selon un mécanisme :

i) En une *seule étape* si le catalyseur basique arrache le proton du solvant au moment où la liaison entre l'oxygène du solvant s'établit avec l'atome Si de l'éther (cas général de la catalyse basique) :



ii) En *deux étapes* si un pré-équilibre s'établit lors de la déprotonation du solvant. Il s'en suit une étape lente où l'acide conjugué protone l'oxygène du groupe partant lorsque le solvant attaque l'atome Si (cas spécifique de la catalyse basique par voie acide) :



Dans le cadre d'une hydrolyse, l'eau joue le rôle de solvant et de catalyseur (ions HO⁻ et H₃O⁺) donc sa catalyse est dite *spécifique*. Contrairement aux milieux 100% alcool, l'étape de déprotonation du solvant en milieu hydrothermal n'est pas nécessaire du fait de l'autoprotolyse de l'eau.

Aussi, l'hydrolyse des atomes Si est directe et rapide contrairement à la réaction de solvolysse qui s'effectue en deux étapes [Pope, 1986] [Stathatos, 2002]. On comprend alors que la déprotonation du solvant ne peut avoir lieu lorsque seul l'éthanol est présent à cause de sa faible acidité (pka éthanol = 16) [Negishi, 2002]. De ce fait, la réaction de solvolysse n'est pas catalysée et n'a pas lieu. Néanmoins, l'éthanol permet le désensimage de la fibre brute qui est recouverte de polymère. De plus, les caractéristiques chimiques de surface de cette fibre seront utilisées en tant que référence dans le but d'étudier et de comparer l'efficacité des différents traitements réalisés.

Des mélanges eau/éthanol avec un fraction volumique en eau variant de 25 à 75% ont été utilisés comme milieux réactifs. On a observé une augmentation et une diminution du taux de C et de celui de Si, respectivement, avec la quantité d'eau dans le milieu.

D'après le graphe 1 de la Figure IV.2.8, les propriétés de surface des trois fibres sont pratiquement identiques. De plus, elles sont similaires aux propriétés de la fibre traitée dans un milieu hydrothermal.

Pourtant, il semblerait que l'eau joue un rôle majeur lors de la croissance de la couche, comme nous le montre le graphe 2 de la Figure IV.2.8.

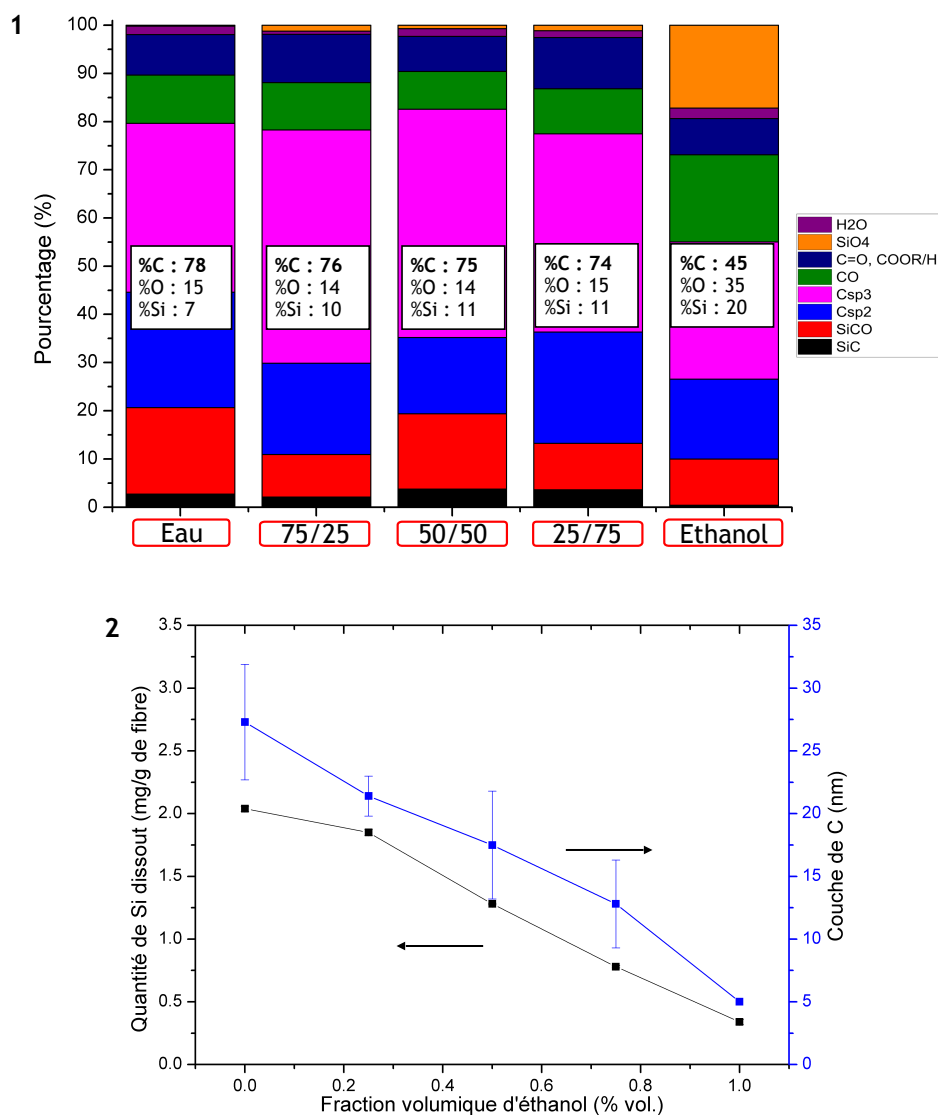


Figure IV.2.8 : 1) Evolution des fonctions chimiques et des pourcentages atomiques en C, O, et Si de la surface des fibres traitées et 2) évolution de la quantité de Si et de l'épaisseur de la couche de C créée en fonction de la fraction volumique en éthanol pour un traitement à 300°C et 25 MPa avec un débit de 3 mL/min pendant 30 min.

En effet, l'épaisseur de la couche et la quantité de Si dans le milieu de réaction augmente très nettement avec la quantité initiale en eau. Ainsi, le traitement est de plus en plus efficace. On en conclut que la quantité d'eau influe sur la cinétique de la réaction ce qui supporte le fait que l'attaque de la fibre s'effectue via des réactions d'hydrolyse. De plus, la nature du milieu, et plus précisément la proportion d'eau dans un mélange avec de l'éthanol, constitue un levier supplémentaire permettant de contrôler encore plus finement l'épaisseur de la couche de C créée à la surface des fibres.

En conclusion, l'eau est un élément clé de ce traitement de surface notamment grâce à la modularité de ses propriétés physico-chimiques avec les conditions opératoires. Cette dernière étude nous permet de consolider le mécanisme réactionnel que nous avons proposé précédemment. Dans la prochaine partie de ce chapitre, nous allons le confronter à une étude thermodynamique.

2.5. Conclusion

Dans cette partie, un mécanisme du procédé en conditions hydrothermales a été proposé d'après les propriétés de surface des fibres sévèrement dégradées. En effet, les analyses XPS et AES révèlent un enrichissement en C et un appauvrissement en Si de la surface de la fibre. Plus précisément, il est mis en avant l'attaque préférentielle des phases d'oxycarbures de Si, par rapport à la phase cristalline β -SiC et la formation d'une couche de C hybridée sp^3 à la surface de la fibre causée par l'attaque des phases siliciées.

Le mécanisme proposé met en jeu des réactions chimiques se déroulant à l'interface fibre/film de C : ce sont des *réactions d'hydrolyse* via l'attaque préférentielle des atomes de Si de la fibre au niveau des joints de grains des nanocristaux β -SiC. Cette réaction a été identifiée suite à la présence d'espèces silicates monomériques dans le milieu de réaction et confirmée par analyse MET de la section d'une fibre traitée qui a attesté de l'absence des atomes de Si en extrême surface contrairement aux atomes de C. En effet, au fur et à mesure de l'hydrolyse, une couche de C se crée à la surface du SiC.

Egalement, une seconde interaction peut se développer du fait de la présence d'une phase mobile (eau) et d'une phase stationnaire (fibre), ce sont des phénomènes de friction à l'interface eau/couche de C qui ont été développés dans le chapitre III de ce manuscrit.

Pour justifier l'obtention d'une couche de C dense et cohésive, nous avons étudié la bibliographie. Lors de la chloration d'une fibre SiC à 800°C et sous pression atmosphérique, il a été proposé un mécanisme expliquant à la fois la création d'une couche de C et son évolution en feuillets de graphène. Ce dernier repose sur l'effondrement d'un réseau carboné déstructuré et de son réarrangement en une forme allotropique stable du C. Il a été établi un parallèle avec les phénomènes pouvant avoir lieu au sein d'un milieu hydrothermal haute température et haute pression dans lequel le diamant est la forme la plus stable. Egalement, l'évolution des propriétés physico-chimiques de ce milieu en fonction du couple T & P nous a permis de démontrer que la région souscritique de l'eau était caractérisée par une forte concentration en espèces ioniques à l'origine de la prédominance des réactions d'hydrolyse par rapport aux réactions d'oxydation. De plus, dans cette région, l'influence de la pression est négligeable sur le produit ionique de l'eau. Ainsi, les conditions T & P du procédé proposées dans ce manuscrit peuvent être minimisées.

3. Etude thermodynamique du traitement de la fibre Nicalon

La première partie de cette section traitera de la stabilité de la fibre Nicalon dans différents environnements (milieux oxydants et aqueux) au travers de rappels bibliographiques. Puis, dans une seconde partie, nous discuterons de l'apport de l'étude thermodynamique dans la compréhension du mécanisme de notre traitement.

3.1. Rappels bibliographiques

D'après la littérature, les fibres Nicalon (ex-PCS) non stoechiométriques possèdent un excès de C et de O qui est à l'origine de sa décomposition à haute température en différentes phases solide et gazeuse selon la nature de l'environnement.

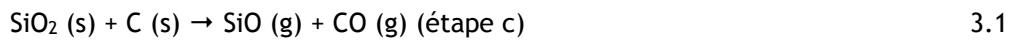
3.1.1. Stabilité de la fibre sous atmosphère inerte

Les premières études de la dégradation thermochimique de la fibre, sous atmosphère inerte (vide ou argon), ont montré qu'une augmentation de la température a pour conséquence la formation d'une grande quantité de CO et le grossissement des grains B-SiC [Mah, 1984]. S'appuyant sur une étude thermodynamique pour laquelle la phase amorphe de la fibre était assimilée à un liquide surfondu, Luthra a proposé que l'instabilité de la fibre était liée à la présence d'un excès de C [Luthra, 1986]. En effet, au dessus de 1300°C, les fibres Nicalon subissent une carboréduction selon les réactions suivantes [Luthra, 1986] [Lipowitz, 1991] :

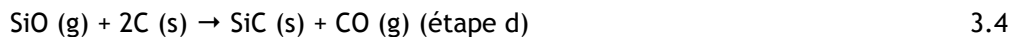


Ainsi, la présence des atomes de C et de O au sein de la fibre génèrent de grandes quantités de CO lors de sa dégradation thermique. Ainsi, des espèces intermédiaires SiC et SiO se forment [Klinger, 1966], [Filsinger, 1990] et la fugacité des gaz libérés peut avoir une influence sur la décomposition de la fibre. En effet, lorsque l'atmosphère ne contient ni CO et ni SiO, la migration des espèces produites à l'interface SiC/SiO₂ vers l'extérieur de la fibre est améliorée. En conséquence, les équilibres s'établissent plus rapidement et il en résulte une fibre fortement dégradée [Luthra, 1988]. De même, si la dégradation thermochimique est réalisée sous vide. Au contraire, pour une pression élevée, on observe le ralentissement de ces équilibres jusqu'à l'inhibition de la décomposition du matériau [Lipowitz, 1991].

D'après Jacobson et al., la vulnérabilité des matériaux SiC s'explique par leur capacité à réagir avec la couche d'oxyde SiO₂ qui se forme à leur surface. Ainsi, l'étude du système SiO₂/SiC permettrait de mieux comprendre le comportement des fibres Nicalon. En effet, de grandes quantités de gaz SiO et CO sont libérées à la suite des premières étapes de carboréduction, lorsqu'elle s'effectue sous vide et à des températures comprises entre 1127 et 1327°C. Le modèle de cette réaction est schématisé sur la Figure IV.3.1 à partir des observations expérimentales d'un système SiO₂/SiC avec un rapport molaire 1:1. Ce système est constitué de particules de silice de l'ordre de 100 µm, et d'agglomérats de 100-150 µm formés à partir de particules de SiC avec des tailles comprises entre 0,1-1,0 µm (étape a). En premier lieu, il est supposé que le C libre en excès dans les particules de SiC migre vers l'extérieur sous l'effet de la température (étape b). Ce C libre est donc à l'origine de la formation de SiO (g) selon :



Finalement, SiO réagit avec le C libre selon :



et une fine couche de B-SiC se forme à la surface des particules de SiO₂ et SiC. Ainsi, du B-SiC régénéré se dépose sur les particules par des phénomènes de migration et/ou de transport. Il en résulte une dernière réaction entre le SiC et SiO₂ telle que :

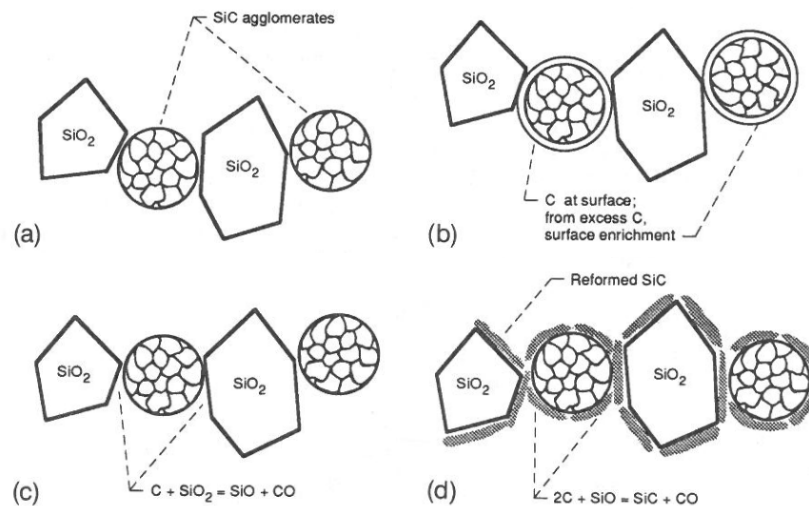


Figure IV.3.1 : Schéma du mécanisme proposé et extrait de [Jacobson, 1992] expliquant les 4 réactions successives de la première étape de la carboréduction du système SiC/SiO₂ avec un rapport molaire 1:1.

Bien que ce système ne soit pas fidèle au modèle de la microstructure de la fibre Nicalon, ses limites sont généralement l'adsorption ou désorption des gaz aux interfaces. En conséquence, il apparaît possible de ralentir la dégradation de ces matériaux en évitant la formation d'une phase gazeuse, lors de l'échauffement du système. A partir de calculs thermodynamiques, Greil a révélé une stabilité supérieure d'une fibre monophasée constituée de SiC par rapport à une composition

purement C, entre 1000 et 2000 °C, sous atmosphère oxydante et inerte [Greil, 1990]. Il en a conclu que la stabilité des fibres Nicalon serait grandement améliorée par suppression des atomes de C et O en excès. Dans ce cas-ci, le phénomène de dégradation d'une fibre SiC pure, définie comme stœchiométrique, ne se volatiliserait pas en espèces CO et SiO. Finalement, le dernier aspect à prendre en compte est la présence d'hydrogène dans les fibres Nicalon. En effet, l'étude thermodynamique du système Si-C-O-H est d'intérêt. Les calculs effectués sur le système SiC-SiO₂-C ont confirmé la perte d'hydrogène lors des premières étapes de la carboréduction [Vahlas, 1994]. La phase gazeuse est alors constituée en majorité des espèces H₂ et CH₄ à 1000°C et d'une proportion moindre en espèces telles que H, H₂O et C₂H₂ qui sont présentes à plus haute température. On peut s'interroger sur les phénomènes d'oxydation subis par la fibre Nicalon sous air.

3.1.2. Stabilité de la fibre sous atmosphère oxydante sèche

D'après la partie bibliographique du manuscrit, les matériaux SiC ont tendance à réagir avec leur environnement à haute température. Si la pression est supérieure à la pression atmosphérique, l'oxydation passive du matériau génère une couche de silice amorphe à leur surface avec un dégazage d'espèces carbonées (CO, CO₂). Pour une pression inférieure, seules des espèces volatiles sont générées (SiO, CO) du fait de l'oxydation active du matériau. Et, la stabilité thermochimique de la fibre est fonction de la nature de l'atmosphère (inerte, oxydante ou réductrice).

- Stabilité de la fibre (Si₅C₆O₂) sous air

La composition moyenne de la fibre Nicalon peut s'exprimer par la notation stœchiométrique suivante Si₅C₆O₂ ou SiC_{1,2}O_{0,4} et son comportement thermique peut être prédit à partir de diagrammes de prédominance du système Si-O-C pour des températures comprises entre 27 et 2127°C [Nagamori, 1995]. A partir des calculs thermodynamiques de cette étude, il apparaît une dégradation de la fibre en fonction de la température et des pressions partielles de SiO et CO qui coexistent dans la phase vapeur, en accord avec l'étude de Delverdier et al. [Delverdier, 1993]. Tout d'abord, la stabilité thermique a été étudiée en fonction de la pression partielle en CO. En effet, lorsque la pression de CO est suffisante, la dégradation de la fibre à haute température peut être retardée [Bodet, 1995]. Entre 27 et 227°C, la solution solide homogène de Si₅C₆O₂ est saturée avec SiC, SiO₂ ou C et plusieurs types de carbures sont présents (Si₂C, SiC₂ et Si₂C₃) qui se décomposent totalement au dessus de 857°C. A 927°C, Si₅C₆O₂ peut se saturer avec SiC, Si₂O, SiO₂ ou C auxquelles s'ajoute SiO pour des températures entre 1127 et 1227°C et Si₂O à 1327°C.

La décomposition thermique de la fibre est un phénomène complexe puisque cela dépend à la fois de la température et des conditions environnantes, c'est-à-dire si l'atmosphère est oxydante ou réductrice et si la solution est carburée ou décarburée. A partir de 1327°C, la pression de CO au dessus de la solution solide de Si₅C₆O₂ coexistant avec SiO₂ se rapproche de sa température d'ébullition (ou p_{CO} = 1 atm). En conséquence, Si₅C₆O₂ se décompose très rapidement. De même, la

solution solide de $\text{Si}_5\text{C}_6\text{O}_2$ coexistant avec SiC se décompose sous atmosphère réductrice à partir de 1727°C . Finalement, la fibre se désintègre entièrement à 2127°C , puisque la pression de vapeur saturante de CO au dessus de $\text{Si}_5\text{C}_6\text{O}_2$ est supérieure à la température d'ébullition.

Egalement, d'autres calculs ont indiqué la dépendance de la décomposition de la fibre avec la pression partielle en SiO . En effet, la fibre peut rester intacte jusqu'à une température de 1527°C , si les pressions partielles en CO et SiO sont égales à 0,001 et 0,0001 MPa, respectivement. Sinon, $\text{Si}_5\text{C}_6\text{O}_2$ réagit avec son environnement pour donner de nouvelles phases solides (SiC , Si_2O , SiO , Si_2O_3 ou SiO_2) et une phase gazeuse (CO , SiO et CO_2). En conclusion, la stabilité de la fibre est grandement réduite en atmosphère réductrice à partir de 927°C .

- *Stabilité de la phase d'oxycarbure de Si de la fibre sous air*

Dans la thèse de G. Puyoo, la stabilité de la phase d'oxycarbure a été étudiée selon différentes compositions [Puyoo, 2012]. La solution solide Si-C-O a été définie sur le quasi binaire SiC-SiO_2 normalisé avec une phase amorphe qui s'écrit alors : $\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z = a \text{Si}_{0,33}\text{O}_{0,76} + (1-a)\text{Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}$. L'enthalpie libre de cette phase a été calculée à 2°C à partir des données thermodynamiques de la base SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). Puis, les enthalpies libres de formation de la phase Si-C-O de différents verres ont été déterminées à 25°C à partir des données thermodynamiques expérimentales. L'auteur a jugé que la phase B-SiC était moins stable thermodynamiquement que la phase amorphe Si-C-O dans la gamme de température de 25 à 727°C à pression atmosphérique. Par exemple, la simulation de l'interaction de la fibre Nicalon avec du dichlore a attesté de l'attaque préférentielle de la phase cristalline par rapport à la phase d'oxycarbure de Si. En effet, la phase B-SiC étant moins stable, elle est plus réactive au dichlore que la solution solide Si-C-O qui ne disparaît que lorsque la quantité de chlore lui est 4 fois supérieure. Cependant, ces résultats ne correspondaient pas aux observations expérimentales. Gogotsi et al. ont décrit une dégradation supérieure des fibres riches en oxygène et l'attaque préférentielle de la phase amorphe par rapport à la phase cristalline B-SiC [Gogotsi, 1995b], [Gogotsi, 1995c].

Ainsi, à partir des travaux de Puyoo, les discordances entre stabilité thermodynamique et observations expérimentales mettent en avant l'importance des cinétiques de réactions quant à l'évolution du système.

Lors de notre étude thermodynamique, la phase amorphe Si-C-O ne sera pas considérée puisque nous n'avons pas accès à ses données thermodynamiques. Etant donnée que l'étude thermodynamique de Puyoo fait apparaître la phase Si-C-O comme la plus stable, il pourrait en être de même dans des conditions hydrothermales. Aussi, lors de nos simulations, nous considérerons seulement l'interaction des phases C , SiO_2 et B-SiC avec H_2O . Puis, nous pourrons faire des hypothèses concernant le comportement de la phase de Si-C-O par rapport à celui de B-SiC .

Dans la prochaine section, nous étudierons l'effet de la vapeur d'eau sur la stabilité des matériaux SiC , dans un premier temps, puis de l'effet du milieu hydrothermal, dans un second temps, à partir des études issues de la littérature.

3.1.3. Stabilité du système Si-C-O-H sous atmosphère oxydante humide

Sous une atmosphère oxydante, nous avons vu dans la partie bibliographique de ce manuscrit que l'oxydation passive des matériaux à base de Si suivait un régime cinétique linéaire-parabolique [Deal, 1965]. Lorsque l'atmosphère devient humide, ce modèle est en compétition avec un régime cinétique paralinéaire [Rosner, 1970], [Opila, 1997a] du fait de la volatilisation de la couche d'oxyde. Nous allons donc nous intéresser à une étude thermodynamique de la stabilité de SiC dans un environnement oxydant humide.

Pour ces auteurs, la dégradation du SiC est un des facteurs limitant son utilisation en tant qu'échangeur thermique ou revêtement de moteurs. Elle est liée à une forte corrosion aux gaz hydrogène-oxygène qui entraîne la formation d'espèces volatiles et le dépôt d'une couche de résidus (comme le C) [Klaus, 2008]. D'après les calculs réalisés, la présence d'eau (> 1 ppm) dans un environnement riche en hydrogène accélère les vitesses de corrosion si l'on se situe au dessus de la transition passive-active de l'oxydation du SiC. En effet, à température et pression ambiantes, dans une atmosphère oxygène-eau, un film de silice protecteur se forme sur SiC et, également, à plus haute température, quelque soit la quantité d'oxygène. Cependant, pour une température au dessus de la transition passive-active (graphe 1 de la Figure IV.3.2), la formation de la couche de silice dépend de sa cinétique de dégradation selon :

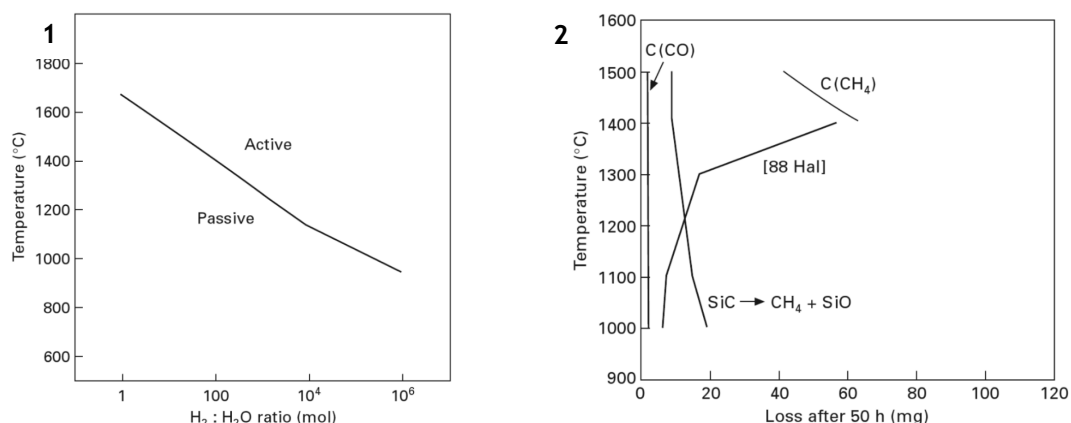


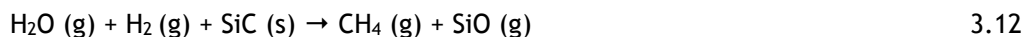
Figure IV.3.2 : 1) Barrière théorique entre l'oxydation passive et active de SiC pur définie par l'instabilité de SiO₂. 2) Comparaison des pertes prédites par le modèle de Klaus et al. pour les réactions (3.9), (3.10) et (3.11) et données extraites de [Hallum, 1988]. Extrait de [Klaus, 2008].

D'après les résultats obtenus à partir de ce modèle (graphe 2 de la Figure IV.3.2), la corrosion de SiC s'effectuerait au niveau des phases intergranulaires du fait de l'attaque profonde du C :



Ainsi, il apparaît trois comportements du matériau en fonction de la température d'exposition :

- i) $T < 1100^{\circ}\text{C}$: corrosion faible et oxydation du C en CO, ii) $1100 < T(^{\circ}\text{C}) < 1300$: la corrosion du SiC s'établit selon la réaction (3.12) :



- iii) $T > 1300^{\circ}\text{C}$: production supplémentaire de CH_4 bien qu'il ne soit pas stable à haute température, du fait d'une cinétique accélérée.

Les auteurs ont été satisfaits de l'interprétation de leurs données par rapport à leurs observations.

3.1.4. Stabilité des phases SiC, SiO_2 et C dans des conditions hydrothermales

Lors de l'oxydation du SiC, une diminution significative de sa stabilité est notée lorsque de la vapeur d'eau est présente dans l'atmosphère. Comme il serait intéressant de mieux comprendre son rôle, dans cette partie nous nous consacrons à l'interaction du SiC avec un milieu hydrothermal.

- Stabilité des carbures en conditions hydrothermales

La stabilité thermodynamique des carbures en conditions hydrothermales a été étudiée par Jacobson et al. [Jacobson, 1995]. La simulation a été réalisée dans des conditions éloignées de la réalité puisque le fluide hydrothermal est traité comme un gaz chauffé à 280°C sous une pression constante et adoptant un comportement idéal. Les effets du pH n'ont donc pas été considérés et il en résulte des cinétiques faibles pour des températures inférieures à $600\text{--}700^{\circ}\text{C}$. Les résultats thermodynamiques du système SiC-SiO₂, avec un rapport molaire SiC-H₂O 1:2, ont montré que le C libre créé provenait de l'instabilité du méthane à haute température (graphe b de la Figure IV.3.3).

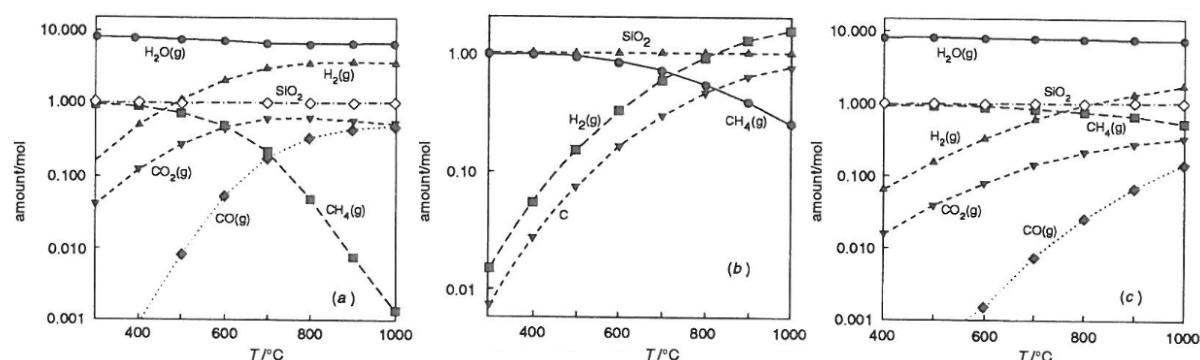


Figure IV.3.3 : Résultats thermodynamiques de la corrosion de matériaux SiC dans des conditions hydrothermales. Evolution de la quantité des produits de réaction en fonction de la température pour un rapport molaire SiC:H₂O égal à a) 1:10 sous 2 MPa, b) 1:2 sous 2 MPa et c) 1:10 sous 200 MPa. Extrait de [Jacobson, 1995].

En conséquence, la quantité de C libre formée augmente avec la température mais diminue lors de l'augmentation de la pression. Lorsque l'eau est en excès (i.e. un rapport molaire de 1:10), il est noté la formation de CO et CO₂. Etant donné que la quantité de ces espèces augmente avec la température, il semble que l'oxydation du C libre par l'eau domine dans ces conditions (graphe a et

c de la Figure IV.3.3). Cette simulation pourrait être améliorée en prenant en compte l'interaction de toutes les phases solides présentes dans le système à l'équilibre avec le milieu hydrothermal.

- *Stabilité du système SiC-SiO₂-C en conditions hydrothermales*

Des calculs thermodynamiques de la stabilité d'une fibre SiC dans un milieu hydrothermal pour des températures de 400 à 700 °C et sous une pression de 200 MPa ont été réalisés [Kraft, 1998]. D'après les résultats expérimentaux, la formation de silice et/ou de C libre a été établie, le système considéré pour la simulation étant SiC, SiO₂ et C à 500 °C sous 200 MPa. D'après les résultats représentés sur le graphe 1 de la Figure IV.3.4, les activités de SiC et C dépendent du nombre de moles de H₂O contrairement à SiO₂. En effet, pour un système SiC-C-SiO₂ avec un rapport molaire 1:1:1, le SiC devient instable lorsque le rapport molaire SiC:H₂O > 1:2 et il en est de même avec le C (lorsque le rapport C:H₂O excède légèrement 1:2) alors que SiO₂ est stable sur toute la gamme. De plus, les phases solides C, SiC et SiO₂ devraient être complètement dissoutes lorsque l'eau est en excès. Expérimentalement, la silice est récupérée suite à un phénomène de dissolution-précipitation dans le fluide et est souvent accompagnée d'une faible quantité de C. Bien qu'il soit instable dans ces conditions, il est supposé que les cinétiques de dissolution du C sont lentes à 500 °C. D'après cette étude, des espèces gazeuses sont également libérées selon :

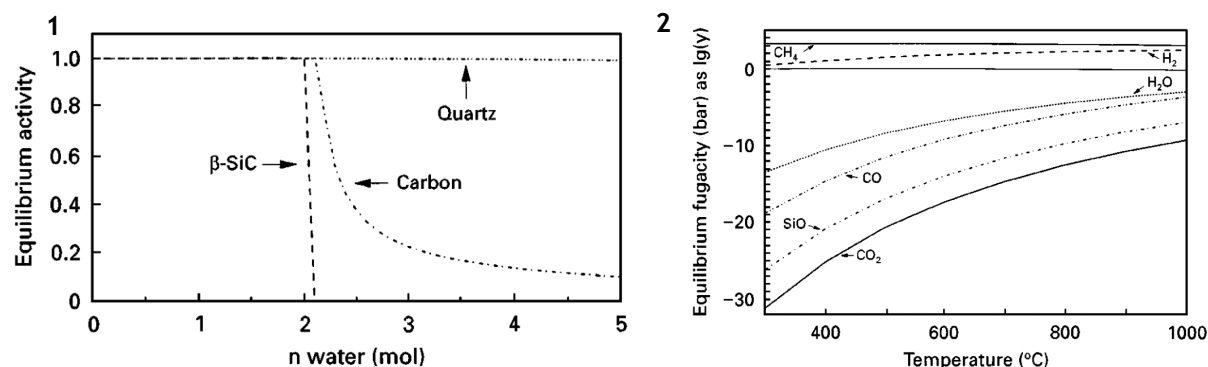


Figure IV.3.4 : 1) Représentation des activités de phases solides SiC, SiO₂ et du C en fonction du nombre de moles de H₂O dans un milieu à 500 °C et pour 1 mole de SiC. 2) Evolution de la fugacité des gaz CH₄, H₂, H₂O, CO, CO₂ et SiO en fonction de la température du système avec 1 mole de SiC et 1 mole de H₂O. Le système est à l'équilibre sous 200 MPa. Extrait de [Kraft, 1998].

Il est possible d'étudier l'évolution de la fugacité des espèces CH₄ et H₂ libérées par l'attaque du SiC, et CO, CO₂ issues de l'oxydation du C en fonction de la température du milieu. Pour un rapport molaire SiC:H₂O égal à 1:1, la fugacité des espèces CH₄ et H₂ domine sur toute la gamme de température lorsque le système est à l'équilibre (graphe 2 de la Figure IV.3.4).

En conclusion, la création d'un film de C dépend essentiellement de sa stabilité dans le milieu hydrothermal. Comme nous le voyons, des réactions d'oxydation du C ont lieu et sont favorisées à

hautes températures cependant, la dissolution de la silice ne semble pas limiter la production de C. Nous abordons ainsi la stabilité de la silice puis celle du C dans des conditions hydrothermales.

- *Stabilité de la silice (amorphe ou quartz) sous haute température et haute pression d'eau*

Tout d'abord, la solubilité de la silice amorphe et du quartz a été étudiée expérimentalement entre 180 et 382 °C à des pressions de 20 à 138 MPa [Fournier, 1977]. La solubilité calculée à la pression de vapeur saturante de la solution augmente avec la température puis diminue une fois la température critique de l'eau atteinte. A 25 °C, la limite de solubilité de la silice amorphe est d'environ 100 ppm (soit 2 mM) [Iler, 1979] alors qu'elle est de 1660 et 890 ppm à 340 °C et au point critique, respectivement [Fournier, 1977]. De même, sa solubilité augmente avec la pression. Tout d'abord, un modèle thermodynamique élaboré par Dolejs et Manning est capable de prédire la solubilité du quartz jusqu'à 1100 °C et 200 MPa [Dolejs, 2010]. Bien qu'il intègre le volume molaire partiel des espèces aqueuses, ce modèle ne prend en compte ni les réactions chimiques ni le comportement critique des solutions aqueuses. En effet, son amélioration permettrait la prédiction des propriétés thermodynamiques de la solution et la mise en évidence de l'influence de la polymérisation de la silice sur le mélange critique des solutions silicates-H₂O [Hunt, 2011], [Hunt, 2012].

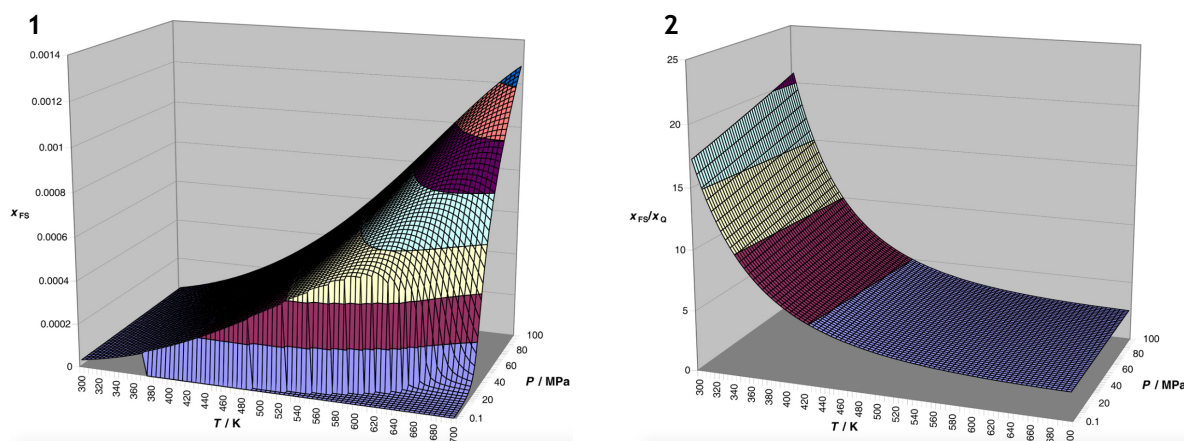


Figure IV.3.5 : Evolution de 1) la solubilité de la silice amorphe (X_{Fs}) et 2) du rapport de solubilité de la silice amorphe et du quartz (X_{Fs}/X_Q), pour les mêmes conditions T & P, en fonction des conditions T & P. Extrait de [Karásek 2013].

Egalement, à partir du modèle de Dolejs et Manning, il est possible d'estimer la solubilité de la silice vitreuse dans l'eau sous- et supercritique en supposant que les espèces issues de sa dissolution sont les mêmes que celles de la dissolution du quartz, quelque soient les conditions T & P (les réactions de dissolution sont détaillées dans la section 2.4 du chapitre III) [Karásek 2013].

A partir du graphe 1 de la Figure IV.3.5, une fois l'équilibre atteint, la quantité de silice amorphe (X_{Fs} : fraction molaire) dissoute dans le milieu hydrothermal est importante pour des conditions T & P élevées. Egalement, il est important de souligner que le rapport des solubilités de la silice amorphe et du quartz pour des conditions T & P identiques (X_{Fs}/X_Q : « facteur d'amélioration ») évolue en fonction de T & P. Contrairement à la solubilité de la silice amorphe, ce rapport décroît lorsque la température augmente et que la pression est fixe.

A partir des données de la littérature, pour des solutions aqueuses, une corrélation est trouvée entre la fugacité des deux espèces et une expression est déterminée expérimentalement pour décrire la dépendance du coefficient d'activité de SiO_2 avec la température. Ainsi, l'erreur moyenne des résultats issus de ce modèle a été estimée à 2,9% [Karásek 2013].

- *Stabilité du C cristallin en conditions extrêmes*

Il a été montré que dans des conditions de haute pression et haute température (HP & HT) (la température comprise entre 1200 et 1500°C et la pression égale à 5,5 et 7,7 GPa pendant 24 heures), le graphite se dissolvait dans le milieu hydrothermal sous la forme de CO_2 [Yamaoka, 2000]. La recristallisation du graphite et la croissance de germes de diamant a été observé avec l'augmentation des conditions T & P. En effet, lorsque du C solide est dans un milieu aqueux HP & HT, il est en équilibre avec les espèces CO_2 , H_2O et CH_4 qui définissent un ensemble moléculaire appelé 'fluide C-O-H' dont la composition à l'équilibre n'est déterminée que par le rapport atomique $[\text{H}]/[\text{O}]$ total du système [Akaishi, 2001]. Si l'on considère que $[\text{H}]/[\text{O}] = 2$ si l'eau est le seul constituant, alors le système est défini par $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ si $[\text{H}]/[\text{O}] < 2$ et par $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ si $[\text{H}]/[\text{O}] > 2$. Puisque la composition du système dépend de la fugacité de l'oxygène, le fluide est dit oxydant, dans le premier cas, et réducteur, dans le second. Le C issu de ces deux systèmes est à l'origine de la croissance de cristaux de diamant, aux températures de 1300-1420°C à 5,5 GPa [Sokol, 2001]. Egalement, la nucléation spontanée de ces cristaux est possible par des réactions de dissolution-précipitation dans le fluide C-O-H à 1500°C et 7,7 GPa pour des temps de réaction supérieurs à 48 heures [Akaishi, 2001]. Dans ces conditions T & P extrêmes, le graphite est instable à l'opposée du diamant, mais qu'en est-il dans des conditions moins sévères.

- *Stabilité du C cristallin en conditions sévères*

Tout d'abord, Roy et al. ont suggéré la présence de diamant dans la couche de C amorphe formée par hydrolyse de la phase B-SiC dans des conditions hydrothermales élevées (140 MPa et 800°C), en accord avec la littérature [Gogotsi, 1994c], [Gogotsi, 1996a], [Gogotsi, 1996b]. En effet, un signal caractéristique du diamant a été identifié par spectroscopie Raman mais du fait d'une très petite taille, la présence de ces cristaux n'a pu être confirmée par analyse MET [Roy, 1996]. Ainsi, une étude thermodynamique sur la croissance de ces cristaux a été menée.

Pour des températures comprises entre 650 et 850°C et une pression maximale de 500 MPa, Gogotsi et al. sont parvenus à étudier l'interaction de diamants naturel et synthétique avec l'eau [Gogotsi, 1998]. Bien que ces conditions définissent le domaine d'instabilité du graphite, les expériences n'ont rapporté aucune graphitisation de la surface des diamants. Ce qui laisse supposer que la croissance de cristaux de diamant reste possible dans le domaine supercritique de l'eau.

D'après les calculs thermodynamiques réalisés avec le diamant comme seule phase solide présente, le système C-O-H est fortement dépendant de la température, de la pression et du rapport molaire C: H_2O . D'après le graphe 1 de la Figure IV.3.6, pour un rapport molaire 1:1, les espèces CO et H_2 présentes à basses pressions donnent naissance à 4 espèces à plus hautes pressions selon :

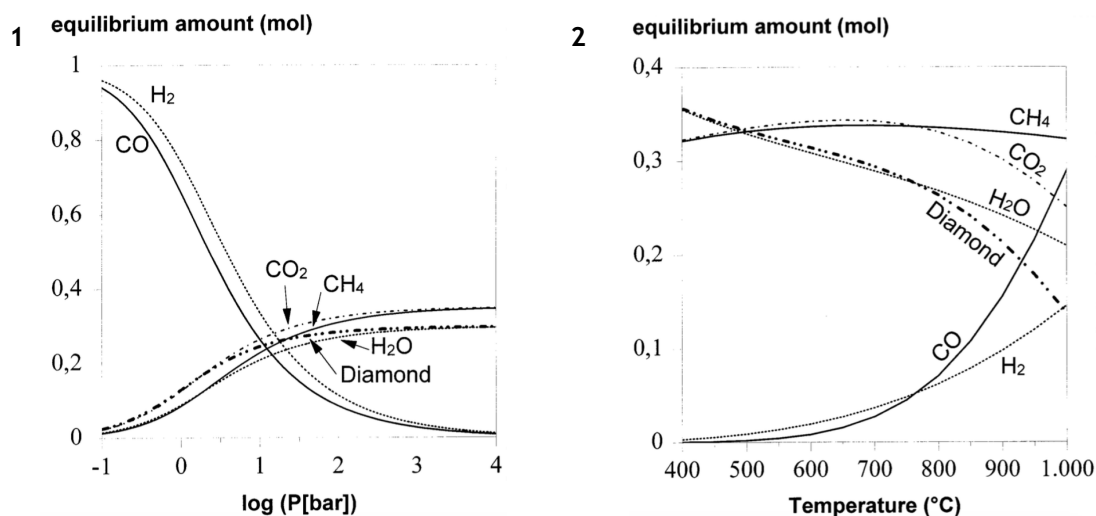
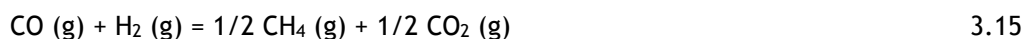
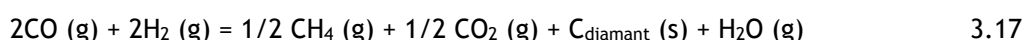


Figure IV.3.6 : Résultats thermodynamiques de l'équilibre du système eau-diamant d'un rapport molaire C:H₂O égal à 1:1 en fonction 1) de la pression pour une température de 700°C et 2) de la température pour une pression de 100 MPa. Extrait de [Gogotsi, 1998].

Puisque ces deux réactions possèdent des caractéristiques énergétiques proches (i.e. énergie libre de Gibbs étant similaires dans cette gamme de T & P), la réaction globale est approximée par :



De même, l'augmentation de la température lorsque la pression est fixée à 100 MPa influence ces trois dernières réactions. Il est d'autant plus visible que les systèmes CH₄-CO₂, C_{diamant}-H₂O et CO-H₂ adoptent des comportements similaires aux basses températures. Cependant, à hautes températures, le diamant est oxydé selon l'équilibre de Boudouard :



En conclusion, l'équilibre de la réaction globale pourrait-être maintenu lorsque la pression ou la quantité de H₂O augmente, si la quantité des espèces CH₄, C_{diamant} et CO₂ formées diminue au profit de CO et H₂. Cela explique pourquoi la quantité de diamant diminue avec le rapport molaire C:H₂O.

Quant est-il des autres polytypes du C ?

Il a été montré que les fullerènes C₆₀ étaient stables jusqu'à 500°C sous une pression de 100 MPa, température à laquelle ils commencent à se décomposer en carbone amorphe jusqu'à complète désintégration, une fois la température de 800°C atteinte [Suchanek, 1999]. De même pour les nanotubes de carbones (NTC), qui ne peuvent endurer des conditions hydrothermales (200 à 800°C sous 100 MPa pendant 30 minutes à 48 heures) que sur de courtes durées avant d'évoluer vers des particules de carbone polyédrique [Swamy, 2002]. En conclusion, il est nécessaire d'approfondir l'étude bibliographique à ce sujet puisque la couche de C formée dans nos conditions est amorphe.

- *Stabilité du C amorphe en conditions sévères*

Tout d'abord, pour la première fois, du SiC a été synthétisé à partir d'un mélange de silice et de carbone amorphe en 1893 par Edward G. Acheson. Egalement, il a découvert que lorsque ce matériau était chauffé à haute température dans un four électrique, il se transformait en graphite hautement cristallin du fait de la volatilisation du Si [Acheson, 1896]. Puis, sous pression de 2 GPa, la graphitisation du C amorphe a été possible à une plus faible température de 900°C [Onodera, 1991]. Egalement, d'autres structures cristallines ont été obtenues dans des conditions de T & P moins sévères. Il a été reporté la synthèse de « nanocells » de C à partir de matériaux amorphes suite à un traitement hydrothermal à 600°C et 100 MPa [Calderon-Moreno, 2000]. Ces matériaux creux sont constitués de plusieurs feuilles graphitiques enroulées dont la cristallinité augmente avec la température jusqu'à 800°C. Egalement, des NTCs se forment du fait de la grande mobilité et réactivité du milieu hydrothermal qui permet un réarrangement des liaisons C et la croissance de clusters vers des structures sp² graphitiques.

Un autre polytype du C caractérisé par une structure amorphe enrichie en liaisons sp³, est représenté par la catégorie des Diamond-Like-Carbon (DLC). Lorsque ces matériaux sont hydrogénés, ils font partie de la catégorie des carbones amorphes tétraédriques hydrogénés (t-aCH) sinon, ils sont classés dans la catégorie des t-aC. Sous pression atmosphérique et dans un environnement humide à une température de 300°C, leurs liaisons sp³ se convertissent en sp². Ainsi, les t-aC:H se transforment complètement en carbone vitreux (i.e. des nanocristaux de graphite) lorsque la température atteint 450°C [Tallant, 1995] alors que les t-aC sont stables jusqu'à une température de 1100°C [Rother, 1991]. Cependant, lorsqu'une forte pression hydrothermale est appliquée en plus de la température, leur résistance chute. En effet, à partir de 200°C à 100 MPa, les liaisons sp³ se transforment lentement en sp², puis en augmentant la température jusqu'à 600°C, le matériau DLC donne naissance à une structure nanographitique (i.e. carbone vitreux) [Calderon-Moreno, 2006].

En conclusion des études thermodynamiques du C en conditions hydrothermales, il apparaît plusieurs points intéressants. Premièrement, lorsque du C cristallin est en équilibre avec de l'eau HT & HP, il se dissout entièrement sous la forme de CO₂ ou CH₄ en fonction de la température et donne naissance à un fluide C-O-H. A partir de celui-ci, on observe la croissance d'espèces cristallines (graphite et diamant) et la nucléation de cristaux de diamant. Deuxièmement, lorsque du C diamant est en interaction avec de l'eau supercritique dans des conditions moins extrêmes, la graphitisation de sa surface est prédite. Puisqu'elle n'est pas observée expérimentalement, les auteurs en concluent que ces conditions sont favorables à la croissance des cristaux de diamant.

Finalement, il est possible de faire cristalliser le C amorphe en différents polytypes du C (graphite, NTC, nanocell) pour des températures comprises entre 500 et 800°C. Au delà, ces polytypes et les matériaux DLC se désintègrent entièrement en graphite vitreux. Du fait de cette instabilité, serait-il possible de former des particules de diamant dans ces conditions ?

- Stabilité du SiC avec des composés organiques et des conditions T & P sévères

La précipitation de particules de C à partir de la décomposition du SiC a été reportée dans un milieu hydrothermal contenant des molécules organiques (acides malonique, malique, citrique, acétique, glycolique, formique, ascorbique et succinique et du sucrose) [Basavalingu, 2001]. Les expériences ont été réalisées avec un rapport molaire organique:SiC 1:1 sur une durée de 40 à 80 heures, à des températures comprises entre 600 et 850 °C et des pressions de 100 jusqu'à 200 MPa. Pour réduire la formation de silice et augmenter celle du C, il est nécessaire que l'eau ne soit pas en excès et provienne uniquement de la décomposition des molécules organiques.

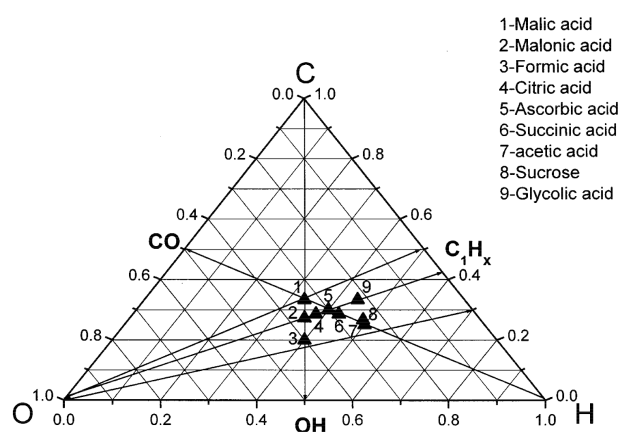


Figure IV.3.7 : Représentation du diagramme ternaire C-O-H des espèces organiques utilisées (1 à 9).
Extrait de [Basavalingu, 2001].

Le point intéressant de l'étude est que toutes les espèces organiques se situent sur les trois lignes O-C₁H_x, H-CO et C-OH, d'après le diagramme ternaire C-O-H de la Figure IV.3.7. A partir des spectres Raman, les particules formées à partir des acides malonique et glycolique possèdent un taux de liaison sp³ supérieur aux autres matériaux de l'étude. Leurs coordonnées respectives étant les points 2 et 9, ils se situent sur la ligne O-C₁H_x. Les auteurs ont donc supposé que la dissociation des acides malonique et glycolique générerait préférentiellement des radicaux C₁H_x. En effet, d'après Schmidt et Benndorf, la dissociation de molécules organiques s'effectuerait préférentiellement sous la forme d'espèces hydrogénées (C₁H_x) lorsque le système est fermé [Schmidt, 1998]. Ainsi, le fluide C-O-H formé posséderait un caractère réducteur, avec une faible fugacité en oxygène, et aiderait à la stabilisation des liaisons sp² et sp³ des phases carbonées issues de la décomposition du SiC [Basavalingu, 2001]. De plus, la ligne reliant CO et H définit la région de croissance du diamant donc il apparaît possible de pouvoir synthétiser des espèces cristallines du C en conditions hydrothermales sans ajout de catalyseurs ou des germes.

En conclusion, il est possible de favoriser la formation de liaisons carbonées sp³ par rapport aux liaisons sp² grâce à cette dernière approche. Par comparaison, il semble que nos conditions hydrothermales (200 à 375 °C et 2,5 à 25 MPa) maintenues pendant deux heures sont relativement douces par rapport à celles utilisées lors des études thermodynamiques des différentes phases de la fibre Nicalon (SiC, SiO₂ et C) en conditions hydrothermales. Bien que l'eau soit en excès, le film de

C obtenu dans nos conditions ne s'oxyde pas et aucune silice ne précipite dans le milieu. Nous pouvons donc supposer à la fois de faibles cinétiques d'oxydation du C pour des températures inférieures à 375°C et une solubilisation accrue de la phase silice pour un procédé en mode semi-continu, c'est-à-dire avec l'utilisation de grandes quantités d'eau par rapport à un mode fermé.

C'est pour cela que nous avons réalisé une étude thermodynamique sur la réactivité de la fibre Nicalon dans nos conditions hydrothermales qui peut être considérée comme un système comprenant différentes phases telles que SiC, SiO₂ et C en interaction avec H₂O.

3.2. Stabilité de la fibre NL 200 dans nos conditions hydrothermales

Dans cette section, nous commencerons par expliquer la démarche employée pour réaliser les calculs thermodynamiques. Puis, nous discuterons de l'apport de l'étude thermodynamique sur la compréhension de l'évolution de notre système en conditions hydrothermales. Cette modélisation thermodynamique a été réalisée au plus près de nos conditions à partir du logiciel ThermoCalc et avec le support de Jérôme Roger du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) selon les principes de la thermodynamiques qui sont détaillés en Annexe 10.

3.2.1. Les bases d'une simulation thermodynamique

Tout d'abord, plusieurs étapes sont nécessaires à la détermination d'un équilibre thermodynamique et l'obtention d'un diagramme de phases ou de propriétés d'un système.

- 1^{ère} étape : *Choix de la base de données*

Deux bases de données sont choisies : une spécifique aux solutions aqueuses et la seconde, aux phases solides. La première est AQS2 « TGG Aqueuse Solution Database » du logiciel Thermo-Calc et appartient au « Theoretical Geochemistry Group » [Thermo-Calc®]. Elle est utile aux calculs des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses qui contiennent des cations et anions libres, et/ou des complexes organiques et inorganiques. Dans ce système, une phase hypothétique est introduite pour le calcul du potentiel électrique de la solution par rapport à l'électrode standard à hydrogène. La non-idéalité de la solution est déterminée d'après le modèle complet et révisé HKF (Helgeson-Kirkham-flowers). En effet, ce modèle intègre le terme limitant de Debye-Hückel et prend en compte les phénomènes de solvation et d'association ionique, de même que les termes des interactions binaires, ternaires et d'ordres plus élevés. Les limites de cette base sont une température et pression maximales de 1000°C et 500 MPa jusqu'à une molalité de 6. La seconde base est SSUB5 « SGTE Substances Databases » du logiciel Thermo-Calc et appartient au « Scientific Group Thermodata Europe » [Thermo-Calc®]. Celle-ci comprend des phases condensées pures et des espèces gazeuses. La phase gazeuse est traitée comme étant idéale pour toutes les températures, pressions et compositions. Les données thermochimiques des phases condensées disponibles sont

l'enthalpie de formation (par rapport à un état de référence) et l'entropie à 25°C (à partir de la 3^{ème} loi).

- 2^{ème} étape : Définition du système

En thermodynamique, un système peut être fermé ou ouvert si des interactions (travail, chaleur, matière) avec l'extérieur ont lieu et être constitué de plusieurs phases. Une phase est un domaine homogène en composition, température et pression. La présence de plusieurs phases crée un système avec des interactions hétérogènes. Le système se définit à travers ses constituants qui sont alors représentés par des éléments (atomes Si, O, C et H) ou des espèces présentes dans une ou plusieurs phases dont l'activité est importante. Ainsi, le système complet correspondant à notre étude se définit tel que :

- Phase aqueuse (AQS2) : VA, ZE, H₂O, HO⁻, H⁺, H₂, C, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, SiO₂, HSiO₃⁻,
- Phase solide (SSUB5) : graphite, B-SiC, quartz ou tridymite,
- Phase gazeuse (SSUB5) : C, CO, CO₂, SiC, CSi₂, CSi₃, CSi₄, C₂, C₂O, C₂Si, C₂Si₂, C₂Si₃, C₃, C₃O₂, C₄, C₅, C₆₀, O₂, O₃, SiO, SiO₂, Si₂O₂, Si, Si₂, Si₃.

Avec les espèces VA pour « vacancy » qui représentent un réseau dans lequel il peut y avoir des sites vides ou possédant des défauts et ZE « électrons » qui expriment la stoechiométrie des espèces chargées. Le potentiel chimique de VA est nul par défaut alors que celui de ZE peut être calculé, de même que ses propriétés thermodynamiques, au travers du module GES dans une phase aqueuse. Finalement, les composants de notre système Si-O-C-H peuvent être définis de plusieurs façons : [Si, O, C, H et VA] ou [H₂O, SiO₂, SiC, C et VA] mais pour un système possédant une phase aqueuse, le système se réfère souvent à [H₂O, Si, C, H⁺, VA et ZE].

- 3^{ème} étape : Calcul de l'équilibre du système

Les conditions sont définies de telle sorte que le système n'ait aucun degré de liberté (i.e. variance = 0), par exemple : T = 300°C, P = 25 MPa, n(ZE) = 0, n(H₂O) = n(C) = n(Si) = 1. Le Système d'Energie de Gibbs (GES) permet de déterminer les propriétés thermodynamiques de chaque phase. La technique de minimisation globale est utilisée afin que les équilibres thermodynamiques représentent le minimum le plus stable selon les conditions prédéfinies. Ainsi, des nouvelles compositions sont automatiquement définies dans la phase considérée afin de pallier les lacunes de miscibilité et d'éviter l'obtention d'équilibres métastables ou instables dans notre système.

- 4^{ème} étape : Diagramme de propriétés ou de phases

Une fois que l'équilibre du système est calculé, les diagrammes de propriétés ou de phases peuvent être générés lorsque les équilibres thermodynamiques sont calculés de la valeur minimale jusqu'à la valeur maximale de la variable choisie parmi T, P et le nombre de moles.

3.2.2.Simulation thermodynamique de notre système

L'étude thermodynamique présentée est un premier aperçu des possibilités des bases de données Thermocalc à pouvoir calculer la stabilité des espèces aqueuses dans un milieu hydrothermal (i.e. HT & HP). Elle s'est concentrée sur cinq systèmes. Les 4 premiers ont permis d'établir les réactions chimiques ayant lieu entre les différentes phases pour pouvoir comprendre plus facilement le cinquième système qui est le plus représentatif de notre système expérimental mais, également, le plus complexe car il compte 1 phase liquide, 3 phases solides et une phase gazeuse.

Les cinq systèmes étudiés sont :

- Premier système : phase aqueuse avec SiO_2 sous forme hydratée et des espèces C (1:1:1),
- Deuxième système : phase aqueuse en équilibre avec $\text{C}_{\text{graphite}}$,
- Troisième système : phase aqueuse en équilibre avec B-SiC,
- Quatrième système : phase aqueuse en équilibre avec SiO_2 quartz,
- Cinquième système : phase aqueuse en équilibre avec $\text{C}_{\text{graphite}}$, B-SiC et SiO_2 quartz.

La phase aqueuse se définit de façon élémentaire par Si-C-O-H mais les composants qui représentent au mieux l'interaction de la fibre avec le milieu hydrothermal ont été définis par le système aqueux [H_2O , SiO_2 , C, H^+ et ZE].

Cette étude préliminaire nous a finalement permis d'identifier les paramètres opératoires les plus influents sur la stabilité des phases SiO_2 , C et SiC en contact avec un milieu hydrothermal, parmi la température, la pression et la quantité d'eau initiale.

Les résultats obtenus sont détaillés en Annexe 11 et les conclusions concernant le cinquième système sont les suivantes :

- i) à 300°C et 25 MPa, le système adopte un comportement particulier en fonction de la quantité initiale de $n(\text{H}_2\text{O})$. Il semble que ce paramètre soit le plus influent sur la stabilité des différentes phases en équilibre avec le milieu hydrothermal, par rapport à la température ou la pression.

En effet :

- A. la phase SiC est instable dès lors que $n(\text{H}_2\text{O}) > 2$,
 - B. le C peut exister sous sa forme gaz (CO , CO_2 , CH_4), soluble (CH_4) et solide ($\text{C}_{\text{graphite}}$) dans le système si ces phases sont stables,
 - C. La stabilité des phases gaz et solide dépend de $n(\text{H}_2\text{O})$ contrairement aux phases aqueuse et SiO_2 qui sont extrêmement stables sur toutes les gammes de T, P et $n(\text{H}_2\text{O})$ étudiées.
- ii) ainsi, à 300°C et 25 MPa, il est possible de consommer tout le SiC présent et de former SiO_2 solide. Les phases gaz et solide étant instables sur toute la gamme de variation $n(\text{H}_2\text{O})$, le C produit se dissout dans la phase aqueuse sous la forme de CH_4 ,

iii) finalement, ces résultats montrent que le C_{graphite} ne subit aucune oxydation.

Ces résultats préliminaires nécessitent d'être complétés par une étude approfondie ultérieure bien qu'ils concordent avec les résultats issus de la littérature.

3.3. Apport de l'étude thermodynamique

Pour conclure sur cette étude, nous rappelons que le nombre de moles des phases et des espèces présentes dans les cinq systèmes à l'équilibre thermodynamique a été étudié en fonction de :

- 1^{er} cas : la température de 25 et 727 °C, lorsque la pression est fixée à 25 MPa,
- 2^{ème} cas : la pression de 0,1 et 100 MPa, lorsque la température est fixée à 300 °C et,
- 3^{ème} cas : la quantité $n(\text{H}_2\text{O})$ de 0 à 25 moles et pour des conditions fixées à 300 °C et 25 MPa.

Les calculs thermodynamiques ont été exécutés avec des constituants SiC, SiO₂, C et H₂O équimolaires afin de se situer dans les mêmes conditions que dans la littérature. Les résultats obtenus montrent des similarités avec les études de Kraft et al. [Kraft, 1998] et de Jacobson et al. [Jacobson, 1995]. Ces études avaient reporté que la phase SiO₂ était stable et que seules les espèces SiC et C montraient une grande réactivité dans le milieu hydrothermal dès le rapport molaire SiC:H₂O supérieur à 1:2 pour des températures allant de 400 à 1000 °C et des pressions allant de 2 à 200 MPa.

D'après nos observations expérimentales, toutes les phases contenant des atomes de Si sont attaquées par l'eau souscritique, alors comment expliquer que l'étude thermodynamique prévoit un très grande stabilité de la phase SiO₂ (assimilée à une phase SiCO riche en O) dans nos conditions ?

Il y a deux possibilités pour expliquer ce désaccord qui sont : une cinétique rapide de dissolution de la silice, ou le fait que cette phase oxygénée à la surface de la fibre ne soit pas cristalline.

Concernant la première possibilité, dans un mode de fonctionnement en semi-continu, le réactif H₂O est en large excès, ainsi les rapports molaires SiC:H₂O, C:H₂O, et SiO₂:H₂O sont compris entre 3:1000 et 3:10000, 5:10000 et 5:100000, et 1:10000 et 1:100000, respectivement, si on fait l'hypothèse que la réactivité de la phase SiCO est similaire à SiC (i.e. on considère que la phase SiC constitue 90% de la masse totale de la fibre NL 200, le C libre, 5% et SiO₂, 5% également).

De ce constat, des calculs thermodynamiques ont été réalisés dans des conditions maximales d'eau par rapport à ce qu'autorise la base de données AQS2. Lors de cette dernière étude, 1 mole pour tous les constituants (SiC, de C et de SiO₂) a été considérée pour un litre d'eau (55,5 moles).

L'études des cinq systèmes dans ces conditions concordent avec les premiers résultats obtenus (i.e. système équimolaire). A savoir que la phase silice est stable dans les gammes T, P et $n(\text{H}_2\text{O})$ étudiées et que le SiC réagit avec le milieu dès que $n(\text{H}_2\text{O}) > 2$.

Néanmoins, plusieurs remarques peuvent être faites lorsque les calculs du cinquième système sont réalisés avec 1L d'eau à 300 °C et 25 MPa :

- i) la phase gaz devient stable dans tout le domaine souscritique de l'eau, et est instable dès que les conditions T & P excèdent les coordonnées critiques de l'eau,
- ii) la phase C_{graphite} n'existe pas dans le système à l'équilibre thermodynamique quelles que soient les conditions T, P et $n(\text{H}_2\text{O})$,
- iii) ainsi, tout le C du système existe sous la forme CH_4 . Cette espèce se trouve dans la phase gaz lorsque celle-ci est stable et dans la phase aqueuse, dans le cas contraire.

De plus, en faisant varier $n(\text{H}_2\text{O})$, la phase gaz devient métastable dans le domaine souscritique lorsque $n(\text{H}_2\text{O}) = 60$; ce phénomène peut être lié à la formation d'une espèce instable telle que le C_{60} ou le fluide 'C-O-H', en accord avec la littérature.

En conclusion, dans un milieu où l'eau est en large excès, il est possible d'attaquer SiC entièrement pour former SiO_2 (s) et CH_4 et, seule la stabilité thermodynamique de C_{graphite} est modifiée par rapport aux résultats précédents. En effet, le C présent dans le système n'est stable que sous la forme de CH_4 gaz ou liquide.

Néanmoins, du C amorphe a été formé lors du traitement de la fibre dans nos conditions opératoires. Cette observation expérimentale peut s'expliquer par une simulation basée sur des données assez éloignées de la réalité de nos expériences, en particulier le fait que l'eau soit en très large excès par rapport à tous les autres constituants du système considéré. Egalement, on peut faire l'hypothèse que les cinétiques de dissolution ou de volatilisation du C sous forme solide soient très lentes.

De cette discussion, il apparaît que le régime de notre procédé est à dominante cinétique plutôt que thermodynamique.

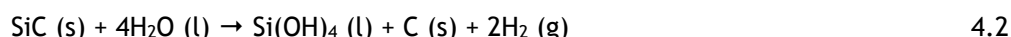
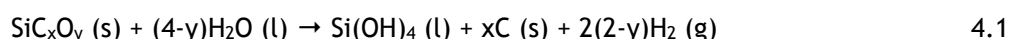
Ainsi, la dernière étude de ce chapitre s'est focalisée sur l'étude des cinétiques de la réaction d'hydrolyse.

4. Etude de la cinétique de la réaction d'hydrolyse

Dans cette section, nous étudions la cinétique de la réaction d'hydrolyse au travers de la croissance de la couche de C, d'une part, et de la formation de l'espèce Si(OH)_4 dans le milieu, d'autre part. Dans notre cas, ces deux études n'ont pas été réalisées en fonction du temps car nous avons fonctionné selon un mode semi-continu et que, par conséquent, nous possédons un paramètre supplémentaire qui est le débit d'eau. En effet, lors de l'étude paramétrique, nous avons vu que l'évolution de la quantité de Si dissout (mg/g de fibres) était quasi-linéaire avec la quantité d'eau (g) (ceci inclut le débit (g/min) et le temps de réaction (min)).

4.1. Cinétique de la réaction d'hydrolyse au travers de la formation de Si(OH)_4

Tout d'abord les réactions chimiques du traitement proposées pour cette étude sont:



Ces trois réactions aboutissent à la formation d'une silice hydrosoluble Si(OH)_4 et seules les réactions (4.2) et (4.3) mènent à la formation d'une couche de C. Puisque les phases SiCO et SiC sont toutes deux présentes à la surface de la fibre NL 200 à traiter, les deux réactions (4.1) et (4.2) s'établissent en parallèle et il nous est impossible de déterminer la cinétique propre à chacune d'entre elles. Ainsi, lors de cette étude, nous exprimerons une cinétique globale pour la formation de l'espèce Si(OH)_4 . Désormais, la quantité de Si dans chacune des trois phases constitutives de la fibre peut être sommée et assimilée à la quantité totale de Si $[\text{Si}_{\text{Tot}}]$ de notre système. Ainsi, nous obtenons l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[\text{Si(OH)}_4]}{dt} = k [\text{Si}_{\text{Tot}}]^\alpha [\text{H}_2\text{O}]^\beta \quad 4.3$$

Avec α et β , les ordres de la réaction par rapport à $[\text{Si}_{\text{Tot}}]$ et $[\text{H}_2\text{O}]$ respectivement.

D'après la littérature, les cinétiques de corrosion du SiC dans un milieu hydrothermal sont limitées par les réactions chimiques à l'interface [Terrani, 2015]. Ainsi, ces réactions chimiques n'ont lieu que dans une zone très limitée qui s'apparente à une surface de réaction. Or, une fois les réactifs de cette zone consommés, il apparaît une nouvelle surface avec une quantité de réactifs équivalente. On peut donc considérer que les réactions à l'interface consomment les réactifs couche par couche et que la quantité $[\text{Si}_{\text{Tot}}]$ est sans cesse renouvelée. De façon similaire, l'eau de notre système est en large excès et, de plus, il est régénéré au cours du traitement du fait du mode de fonctionnement du procédé.

En conclusion, la quantité d'eau et $[Si_{Tot}]$ ne varient pas significativement au cours du traitement et sont considérées comme égales à 1 [Terrani, 2015]. L'équation différentielle (4.3) se simplifie alors :

$$\frac{d[Si(OH)_4]}{dt} = k \quad 4.4$$

Et, l'équation cinétique de notre réaction d'hydrolyse au travers de la formation de $Si(OH)_4$ donne :

$$[Si(OH)_4] = kt \quad 4.5$$

Pour ce faire, nous avons considéré la quantité de Si extraite dans le milieu de réaction en fonction de la quantité d'eau. Suite à une limitation d'ordre technique, le prélèvement au cours du temps n'a pas pu être effectué du fait d'une très faible concentration en atomes de Si (avec l'impossibilité de concentrer le milieu sans précipitation) dans les premières minutes du suivi cinétique. Nous avons donc choisi de mesurer la quantité totale de Si extraite qui est déterminée à chaque fin d'expérience. Les traitements ont donc été réalisés en fonction d'un débit et d'un temps de réaction que l'on a regroupé sous l'appellation « quantité d'eau », comme représenté sur la Figure IV.4.1. Trois mesures ont été réalisées par échantillon et les écart-types sont de l'ordre de 0,1%.

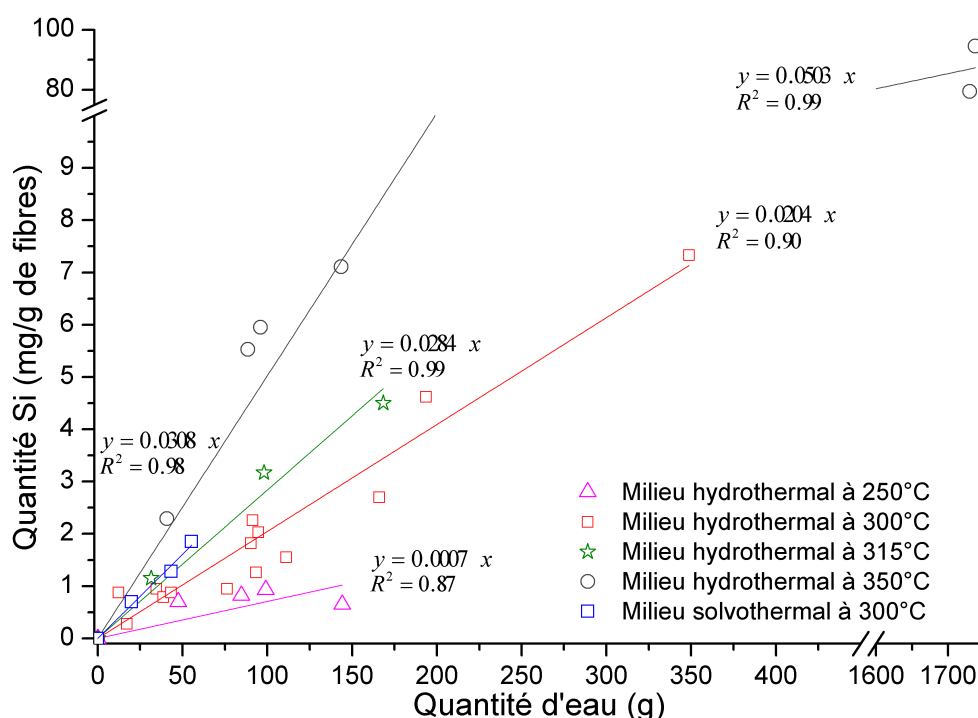


Figure IV.4.1 : Evolution de quantité de Si extraite (mg/g de fibres) dans le milieu de réaction en fonction de la quantité d'eau (g) utilisée en procédé semi-continu.

D'après la Figure IV.4.1, il existe bien une relation linéaire entre la quantité de Si extraite et la quantité d'eau utilisée pour chaque température. Ainsi, l'influence de la concentration des réactifs sur la vitesse de réaction de l'hydrolyse semble négligeable dans nos conditions expérimentales, c'est-à-dire lorsque le traitement sur mèche est réalisé avec un très large excès d'eau, i.e. avec

des rapports molaires (SiC + SiOC):H₂O et SiO₂:H₂O compris entre 3:1000 et 3:10000 et, 1:10000 et 1:100000, respectivement.

Plus que la création d'une couche de C en surface d'une fibre, le contrôle de son épaisseur est primordial pour le développement industriel de notre procédé sachant que c'est un paramètre clef dans l'optimisation des propriétés mécaniques des composites fabriqués. Nous nous intéressons donc à la vitesse de croissance de la couche de C pour différentes températures.

4.2. Vitesse de formation de la couche de C créée

A la fin de chaque traitement, l'épaisseur de la couche de C formée à la surface des fibres traitées a été déterminée pour chaque température. De même que précédemment, le suivi de la croissance de la couche de C a été réalisé en fonction de la quantité d'eau utilisé. Quant à l'épaisseur de la couche, elle a été mesurée par AES sur 3 fils issus d'une même mèche de fibres traitées. Ces trois valeurs ont été ensuite moyennées et l'écart-type est à l'origine des barres d'erreur sur la Figure IV.

4.2. La masse des fils évolue entre 128 et 131 mg.

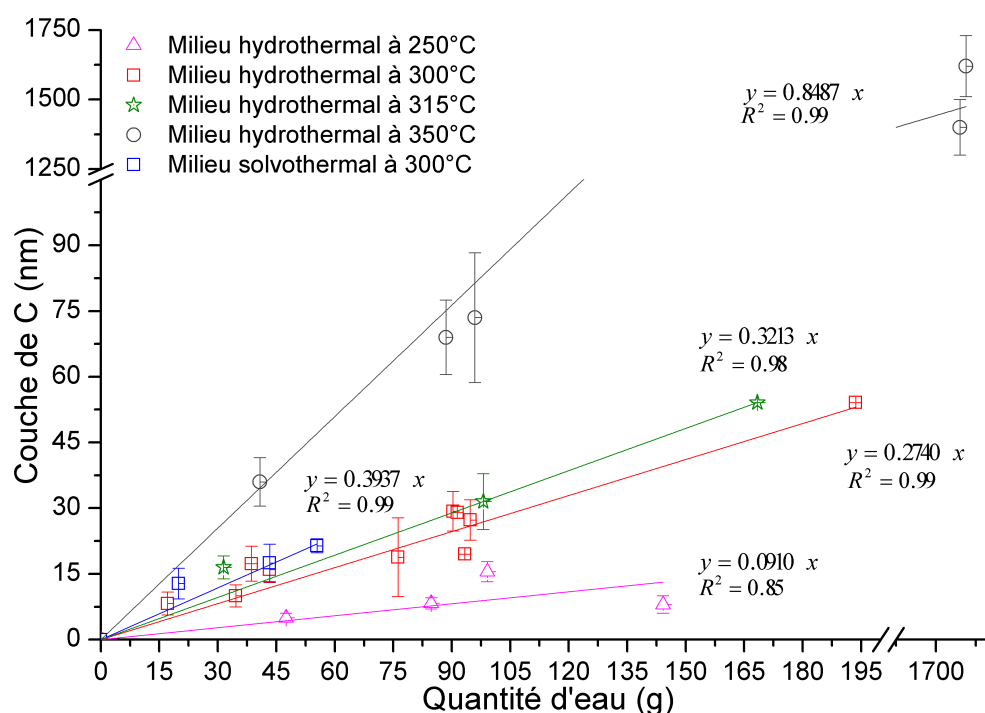


Figure IV.4.2 : Evolution de l'épaisseur de la couche de C (nm) à la surface des fibres en fonction de la quantité d'eau (g) utilisée en procédé semi-continu.

D'après ce graphe, l'épaisseur des couches de C augmente linéairement en fonction de la quantité d'eau utilisée selon :

$$e = k \cdot q$$

4.6

avec e, l'épaisseur de la couche (nm), q, la quantité d'eau (g) et sachant que k (nm/g) est relié au temps de réaction (min) et au débit (g/min). Ainsi, la croissance de la couche n'est pas limitée par

des phénomènes de diffusion mais par les réactions chimiques ayant lieu à l'interface. Pour des températures comprises entre 250 et 350°C, k est compris entre 0,09 et 0,85 nm/g.

Une augmentation de la température de 100°C permet de multiplier la vitesse de réaction d'un facteur proche de 10. Pour les conditions de traitement les plus sévères (avec un débit de 6 mL/min à 350°C), la vitesse de réaction est de 5,1 nm/min. En comparant avec d'autres procédés à l'origine de la croissance d'une couche de C sur des fibres SiC, notre traitement démontre une efficacité moyenne relative aux faibles températures utilisées. En effet, pour la croissance de la couche de C par un procédé de chloration appliqué aux fibres Nicalon NLM-202, des vitesses jusqu'à 10 fois supérieures sont obtenues pour une température de 650°C, mais ne sont plus que 4,5 fois supérieures à 600°C [Delcamp, 2012].

L'utilisation d'un débit et d'une gamme de température plus élevés complique la comparaison avec notre procédé hydrothermal. C'est-à-dire, que le débit molaire de notre traitement réalisé dans les conditions les plus sévères est 30 fois inférieur à celui mis en oeuvre lors de la chloration de Delcamp et al. Or, pour ce faible débit, Chen et al. obtiennent des vitesses de réaction 3 fois inférieures [Chen, 2003]. Ainsi, l'aspect cinétique de la réaction n'est pas négligeable dans un tel procédé et semble être à l'origine des écarts de vitesse observés.

A partir des valeurs de k , nous avons pu calculer l'énergie d'activation globale de la réaction.

4.3. Calcul de l'énergie d'activation globale de la réaction

La loi d'Arrhénius exprime le comportement d'une réaction chimique en fonction de la température à partir de résultats expérimentaux et est basée sur la théorie de Van't Hoff [Laidler, 1984]. L'équation d'Arrhénius relie la vitesse de réaction k (nm/g) à deux grandeurs :

- E_A , l'énergie d'activation globale (J/mol) qui correspond à l'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition de la réaction, et,
- A , le facteur pré-exponentiel (de même unité que k) qui exprime la fréquence de collisions des molécules au cours de la réaction,

sur un intervalle de température faible, au travers de la relation suivante [Laidler, 1984] :

$$d\ln k / dT = E_A / RT^2 \quad 4.7$$

Avec R , la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$) et T , la température (K). Si les termes A et E_A sont supposés indépendants de la température, l'intégration donne :

$$k = A \exp(-E_A/RT) \text{ ou } \ln k = \ln A - E_A/RT \quad 4.8$$

D'après l'évolution de $\ln k$ en fonction $1/T$ de la Figure IV.4.3, une relation linéaire est obtenue pour les deux séries de mesure. Ainsi, l'ordonnée à l'origine correspond à $\ln(A)$ et la pente de la droite est égale à $-E_A/R$.

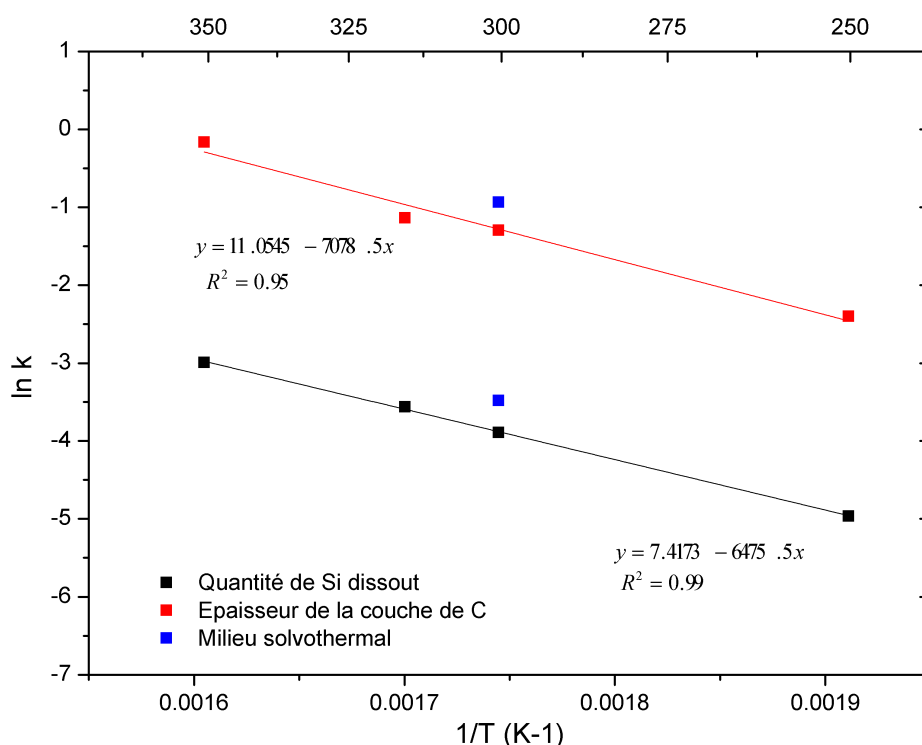


Figure IV.4.3 : Diagramme d'Arrhénius de l'évolution de la vitesse de réaction ($\ln k$) en fonction de l'inverse de la température ($1/T$).

On en déduit que la réaction d'hydrolyse des atomes Si possède une énergie d'activation globale égale à 56 ± 2 kJ/mol. Cette valeur est 30% inférieure à celle du procédé de chloration de Delcamp et al. qui peut s'expliquer à travers les différences au niveau des vitesses de réaction (jusqu'à 10 fois inférieures à 650°C). Cette différence d'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Chen et al. lors de la chloration d'une autre fibre SiC amorphe réalisée avec une quantité de réactif (dichlore) 30 fois inférieure à celle de l'étude de Decamp et al. [Chen, 2003].

4.4. Discussion

Tout d'abord, nous devons rétablir le contexte bibliographique de l'étude des cinétiques réactionnelles lors de l'attaque des matériaux SiC dans des milieux aqueux. Dans son premier modèle, Yoshimura et al. propose que l'attaque de la phase cristalline β -SiC en conditions hydrothermales mène à la formation de SiO_2 et de gaz tels que CO_2 , H_2 ou CH_4 . L'augmentation de l'épaisseur de la couche de silice dans le temps suit alors un régime parabolique caractéristique de la diffusion des espèces oxydantes jusqu'à l'interface SiC/ SiO_2 . Entre 500 et 800°C, l'énergie d'activation du régime parabolique sous 10 et 100 MPa est alors de 167 et 194 kJ/mol, respectivement, [Yoshimura, 1986] et diminue à 150 kJ/mol sous 200 MPa [Kraft, 1998].

Il en est conclu que les cinétiques d'oxydation du SiC dans un milieu hydrothermal HT & HP sont légèrement plus élevées que celles sous atmosphères humides à sa pression de vapeur saturante (68 - 250 kJ/mol), qui sont plus élevées que sous atmosphères sèches (120 - 330 kJ/mol). L'origine étant une espèce oxydante d'une nature différente, à savoir la participation de la molécule d'eau par rapport à l'oxygène. En effet, les énergies d'activation caractérisant la perméation de la couche de silice vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène sont égales à 70 kJ/mol [Doremus, 1969] et 113 kJ/mol [Norton, 1961], respectivement. La plus faible énergie d'activation de l'eau pourrait être due à sa grande réactivité avec les groupements silanols de la couche. On peut se demander si, finalement, cette faible valeur énergétique ne serait pas caractéristique d'une réaction chimique très favorable, telle que la solubilisation de la silice par l'eau ?

En effet, dans notre cas, la formation d'une couche de silice n'est pas observée. Etant donnée que les phénomènes de diffusion ne limitent pas le procédé, la croissance de la couche de C à l'interface fibre/C s'effectue linéairement. Ainsi, le procédé n'est limité que par l'hydrolyse des atomes de Si de la fibre. D'après les cinétiques de dissolution des matériaux SiC en conditions hydrothermales, la réaction d'hydrolyse suit un régime linéaire lorsque le pH est élevé mais suit un régime parabolique lorsque le pH est acide [Hirayama, 1989]. Le phénomène de diffusion (caractérisé par le régime parabolique) peut apparaître soit parce qu'une faible solubilisation des espèces conduit à la formation d'un film gélifié plus protecteur, soit à cause de la diminution de la limite de solubilité de la silice dans l'eau qui déplace l'équilibre de la réaction vers la gauche (les cinétiques d'hydrolyse diminuent jusqu'à ce que le milieu aqueux soit saturé). Il apparaît donc que la vitesse de la réaction d'hydrolyse ne dépend que de la stabilité des espèces solubles créées dans le milieu aqueux.

Est-ce que la capacité du système à solvater ces atomes constitue une limite à la croissance de la couche ? Si oui, l'énergie d'activation globale du système représenterait l'énergie nécessaire pour former des espèces silicates solubles en conditions hydrothermales.

De ces constatations, nous sommes en mesure d'expliquer les hautes valeurs d'énergie d'activation obtenues par Yoshimura et al. et Kraft et al. à partir de l'hypothèse suivante : leurs expériences sont réalisées selon un procédé en mode fermé qui ralentit les cinétiques d'hydrolyse du SiC.

- i) La première conséquence est que le système évolue lentement vers l'équilibre en libérant des espèces solubles qui vont petit à petit saturer le milieu jusqu'à dépasser la limite de solubilité de la silice. De cette solution (sur)saturée, la silice précipite sans former de film à la surface des fibres.
- ii) La deuxième conséquence est qu'une faible vitesse d'hydrolyse ne permet pas l'obtention d'une couche de C épaisse (< 100 nm) malgré des traitements longs (> 128 h à 450°C).

iii) La troisième est que leurs résultats expérimentaux sont en accord avec les calculs thermodynamiques (basés sur la réaction $\text{SiC} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{C} + 2\text{H}_2$) en fonction de la quantité de matière des réactifs [Jacobson, 1995] :

- A. Si l'eau est en excès par rapport à SiC, la silice est dissoute dans l'eau et le C créé est oxydé significativement à partir de 700°C.
- B. Sinon, de la silice solide et une très faible quantité de C sont observées.
- C. Lorsque le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}:\text{SiC}$ est de 2:1, l'oxydation du C est négligeable et la silice est dissoute, donc la formation d'une couche épaisse de C est possible.

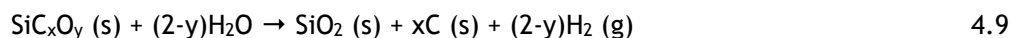
Dans un procédé en mode fermé, il apparaît que des conditions particulières soient nécessaires à la production d'une couche de C homogène. En effet, une grande quantité d'eau favorise la solubilisation de la silice mais également l'oxydation du C créé alors qu'une quantité trop faible va générer un film très fin de C.

En prenant en compte nos résultats, il semblerait que de faibles volumes d'eau limitent la solubilité de la silice provoquant ainsi sa précipitation et l'apparition d'un équilibre entre sa forme solide et sa forme hydrosoluble. Si l'on considère que cet équilibre constitue l'étape cinétiquement déterminante, alors la corrosion du SiC est ralentie et une faible quantité de C libre est générée. Egalement, les calculs théoriques montrent que la phase cristalline $\beta\text{-SiC}$ devient instable lorsque le rapport molaire est supérieur à 2:1. Cette valeur est donc optimale pour la formation de la couche de C [Kraft, 1998] en mode fermé alors que dans notre procédé en mode semi-continu, l'eau est toujours en excès et l'épaisseur de la couche créée augmente linéairement avec la quantité d'eau. De là, s'explique la différence entre les temps de traitement qui sont de l'ordre de la journée en mode fermé contre quelques minutes en mode semi-continu. Egalement, la température joue un rôle important car dans la gamme de 200 à 350°C, les cinétiques d'oxydation du C sont relativement faibles [Kraft, 1998] et en contre-partie, l'hydrolyse du Si est élevée.

iv) Enfin, la dernière conséquence est qu'en mode fermé, le fluide possède un mouvement hydrodynamique limité qui conduit à la formation d'une couche d'hydratation à l'interface eau/fibre responsable des phénomènes de diffusion. Les travaux de Yanagisawa et al. suggèrent même que l'augmentation de la vitesse de dissolution de la silice avec la pression est liée à la diminution de l'épaisseur de cette couche (environ 100 μm sous 96 MPa) [Yanagisawa, 1997]. Ceci explique la diminution de l'énergie d'activation de la corrosion du SiC avec l'augmentation de la pression. Cependant, il est probable que lorsque le débit du fluide est important, notamment dans notre cas où l'eau constitue la phase mobile par rapport à la fibre, cette couche d'hydratation soit de faible épaisseur. Ceci explique, d'une part que l'influence de la pression soit moindre et que, d'autre part, l'énergie d'activation du procédé en mode semi-continu soit faible.

Enfin, dans notre cas, il est bon de rappeler que les fibres Nicalon sont majoritairement amorphes et que les cinétiques diffèrent des matériaux SiC cristallins.

En effet, la corrosion des fibres amorphes est visible à partir de 300°C, selon la réaction :



alors que la phase cristalline β -SiC n'est attaquée qu'au dessus de 500°C, pour une pression de 100 MPa [Gogotsi, 1995a]. De plus, pour une même famille de fibres amorphes (Tyranno), il semblerait que la résistance à la corrosion augmente avec le rapport atomique Si/O. En effet, pour un traitement à 300°C pendant 25 heures, une couche de C de 30 nm contre 15 est obtenue pour un rapport Si/O de 2,78 contre 4,5.

Dans notre cas, les fibres amorphes Nicalon possèdent un rapport Si/O de 2,83 et pour un traitement à 300°C et sous 25 MPa, 90 g d'eau sont nécessaires pour créer une couche de 30 nm. Or, pour un débit moyen de 3 mL/min, cela équivaut à une durée de traitement de 30 min. En comparant avec la fibre traitée en mode fermé et dont le rapport Si/O est le plus proche, la durée nécessaire pour atteindre cette épaisseur est 50 fois plus élevée qu'en mode semi-continu.

On peut donc s'interroger sur l'étape cinétiquement déterminante de notre procédé. Son énergie d'activation globale est proche de celle de la dissolution de la silice amorphe entre 25 et 100°C à un pH neutre ($54,8 \pm 3,8$ kJ/mol) [Fleming, 1986] et dans l'eau supercritique entre 400 et 600°C à 60 MPa (60 kJ/mol) [Yanagisawa, 1997]. Ainsi, nous proposons que cette énergie soit liée à l'hydratation/dissolution des atomes de Si présent à la surface de la fibre dans les phases oxydées et cristallines par le milieu hydrothermal.

Selon la littérature, la formation de silice serait l'étape limitante de la dégradation du SiC dans des conditions souscritiques (320-360°C et 20-15 MPa). En effet, la présence d'hydrogène dans le milieu augmente la résistance à la corrosion du SiC en retardant la formation de la couche d'oxyde [Kim, 2015] contrairement à l'ajout d'oxygène qui l'accélère [Eck, 2008], [Terrani, 2015]. Cependant, cette couche n'est jamais observée expérimentalement car rapidement dissoute dans le milieu.

5. Conclusion

Dans un premier temps, l'analyse des propriétés chimiques de la fibre sévèrement dégradée a démontré que le traitement hydrothermal permettait de dissoudre complètement la phase SiCO riche en oxygène et partiellement les phases SiCO pauvre en oxygène et SiC tout en créant des liaisons C sp³ sur une épaisseur importante. En opposition, les liaisons oxygénées CO, C=O et COOR/H et C sp² ne semblent ni attaquées ni créées. Ces observations et les résultats de l'étude paramétrique nous ont permis d'établir le mécanisme de l'attaque du SiC lors de notre traitement en plusieurs étapes :

- 1^{ère} étape : Attaque des atomes de Si via un mécanisme d'hydrolyse et la création de liaisons Si-OH,
- 2^{ème} étape : Réactions d'hydrolyse successives et solubilisation des phases silylées,
- 3^{ème} étape : Enrichissement de la surface en C concomitant avec son appauvrissement en Si, et hybridation préférentielle sp³ du fait de l'environnement et des conditions T & P,
- 4^{ème} étape : Simultanément, dégagement d'espèces oxydées (CO₂, et CO) suite aux réactions d'oxydation et/ou d'espèces de type CH₄ et H₂ si carbonisation hydrothermale.

Le phénomène d'hydrolyses successives des atomes de Si s'explique par la grande réactivité du milieu. En effet, une des propriétés physiques de l'eau souscritique est un produit ionique élevé [Akerlof, 1932], [Bandura, 2006]. D'après l'étude préliminaire, le traitement est efficace dans une gamme de température comprise entre 200 et 375°C qui correspond aux valeurs maximales du produit ionique de l'eau. A partir de 10 MPa, la concentration des espèces ioniques (HO⁻ et H⁺) étant importante, les réactions d'hydrolyse sont favorisées. D'après l'analyse du milieu, nous pouvons confirmer l'attaque des atomes de Si puisqu'une grande quantité est dissoute dans le milieu après réaction. De plus, nous avons montré que la présence d'eau dans un milieu composé d'éthanol était une condition essentielle au traitement de la surface de la fibre.

Puis, nous avons souhaité vérifier la stabilité thermodynamique et l'évolution théorique d'un système correspondant aux phases présentes dans la fibre Nicalon (soit les phases C, SiCO et SiC) dans nos conditions hydrothermales.

Ainsi, l'étude thermodynamique de cinq systèmes nous a permis de déterminer les différentes réactions chimiques se déroulant lors du traitement en fonction de la température, pression et du rapport molaire. Nous en avons conclu que la phase cristalline SiO₂ (quartz) était extrêmement stable dans nos conditions et qu'elle n'interagissait avec aucune autre phase dans le système. En opposition, la phase cristalline SiC qui était stable à haute température et pression, ne l'était plus dès lors que le rapport SiC:H₂O était supérieur à 2, en accord avec la littérature. Aussi, l'attaque du SiC à 300°C et 25 MPa génère du quartz et du C_{graphite}. Cependant, le C_{graphite} ne peut exister dans le système car trop instable. En effet, dans des conditions T & P caractéristiques de l'eau souscritique, le C_{graphite} se volatilise lorsque la phase gaz est stable ou se solubilise dans la phase aqueuse, si la phase gaz est instable.

Cependant, dans des conditions T & P caractéristiques de l'eau supercritique, la phase gaz n'étant pas stable, le C_{graphite} n'a pas d'autre choix que de se dissoudre dans la phase aqueuse. Cependant, sa solubilité dans l'eau est faible et le système tend vers la formation d'un fluide 'C-O-H', en accord avec la littérature.

Suite à cette étude préliminaire, nous pensons que dans un mode de fonctionnement en semi-continu, l'aspect cinétique des réactions chimiques est favorisé par rapport à l'aspect thermodynamique. Au contraire, dans un régime statique (i.e. un mode de fonctionnement fermé), le système évolue vers son état d'équilibre. Ainsi, notre procédé suit un régime cinétique plutôt que thermodynamique.

Egalement, une faible valeur de l'énergie d'activation du traitement hydrothermal des fibres de 1^{ère} génération Nicalon est obtenue. Nous proposons que la réaction chimique en jeu soit extrêmement favorisée dans nos conditions de traitement. Ainsi, notre hypothèse est que l'étape cinétiquement déterminante est l'hydrolyse des atomes Si par le milieu.

Finalement, le chapitre suivant doit nous permettre de qualifier le procédé hydrothermal par la réalisation de matériaux composites.

Chapitre V

Influence de la couche de carbone sur les propriétés mécaniques du composite (CMC)

Sommaire

1. Introduction	177
2. Adaptation du procédé de traitement pour un tissu 2,5D	178
2.1. Premiers essais de traitement en semi-continu	179
2.2. Optimisation du traitement hydrothermal sur tissus en mode semi-continu	182
2.2.1. Optimisation du traitement sur tissus par l'approche chimique	182
2.2.2. Optimisation du traitement sur tissus par l'approche physique	184
2.3. Conclusion	187
3. Propriétés mécaniques et morphologiques des CMCs	189
3.1. Rappels bibliographiques	189
3.1.1. Comportement mécanique des composites SiC/SiC	189
3.1.2. Corrélation avec l'étude du faciès de rupture	191
3.2. Caractérisation des propriétés des CMCs élaborés à partir des tissus traités avec notre procédé	192
3.2.1. Propriétés mécaniques	192
3.2.2. Propriétés morphologiques	195
3.3. Conclusion	198
4. Conclusion	199

1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons étudier les propriétés mécaniques des composites fabriqués à partir de différents tissus traités selon notre procédé. En effet, il est crucial de vérifier la bonne tenue du revêtement sur les fibres lorsque le composite est soumis à des contraintes mécaniques. Egalement, dans le but de qualifier notre procédé, les propriétés mécaniques des CMCs doivent être égales ou supérieures à celles des CMCs traités selon le procédé interne à la société Safran Ceramics. Ce composite, propre au procédé Safran Ceramics, est désigné comme référence tout au long de ce chapitre V.

Dans la première partie, nous expliquerons comment nous avons adapté le procédé sur mèches à une échelle permettant le traitement de tissus 2,5D. Afin d'obtenir des CMCs avec des propriétés mécaniques se rapprochant de celles de la référence, nous souhaitons obtenir un revêtement carboné dont la composition chimique et l'épaisseur sont similaires à ceux générés par le procédé Safran Ceramics :

- un **taux de C > 70 %at.** et une absence totale de la **phase SiOC riche en oxygène** en surface des fibres, et
- une épaisseur de couche inférieure à **50 nm**.

Pour des raisons de clarté, les épaisseurs des couches de C sont déterminées d'une façon analogue à la méthode employée chez Safran Ceramics. Cette méthode étant graphique, l'épaisseur est alors considérée comme égale à la profondeur de décapage à partir de laquelle les profils en atome de Si et C sont constants, comme illustré sur la Figure V.1.1.

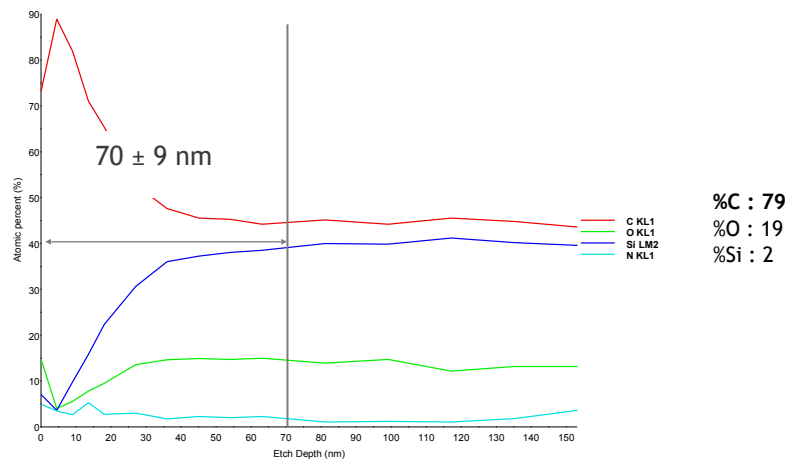


Figure V.1.1 : Profil en profondeur de la concentration atomique en C, O, Si et N et composition atomique de surface de la fibre traitée HKS dite de référence.

Enfin, dans une seconde partie, nous détaillerons et discuterons des résultats des essais mécaniques et de l'étude des faciès de rupture des éprouvettes de CMCs fabriqués à partir de différents tissus traités par le procédé développé dans le cadre de cette thèse.

2. Adaptation du procédé de traitement pour un tissu 2,5D

Le montage en mode semi-continu comprend un réacteur de 2,3 L qui permet la réalisation des traitements de surface sur les tissus. Le montage expérimental est détaillé dans le chapitre II. Le temps de palier est compris entre 0,5 et 2 h avec des débits évoluant de 0,7 à 2,8 L/h et dans des conditions de température et de pression fixées à 250°C et 10 MPa. Les analyses AES et XPS des tissus traités ont été réalisées sur 12 points de mesures dont 6 en surface et 6 à l'intérieur du tissu, comme décrit sur le schéma 1 de la Figure V.2.1.

Egalement, on considère que les cotés droit et gauche ont été traités de la même façon. En effet, une fois le tissu placé dans le réacteur cylindrique, les bords du tissu sont parallèles au flux du milieu réactif et *a priori*, il n'y a aucune raison pour que le traitement réalisé diffère.

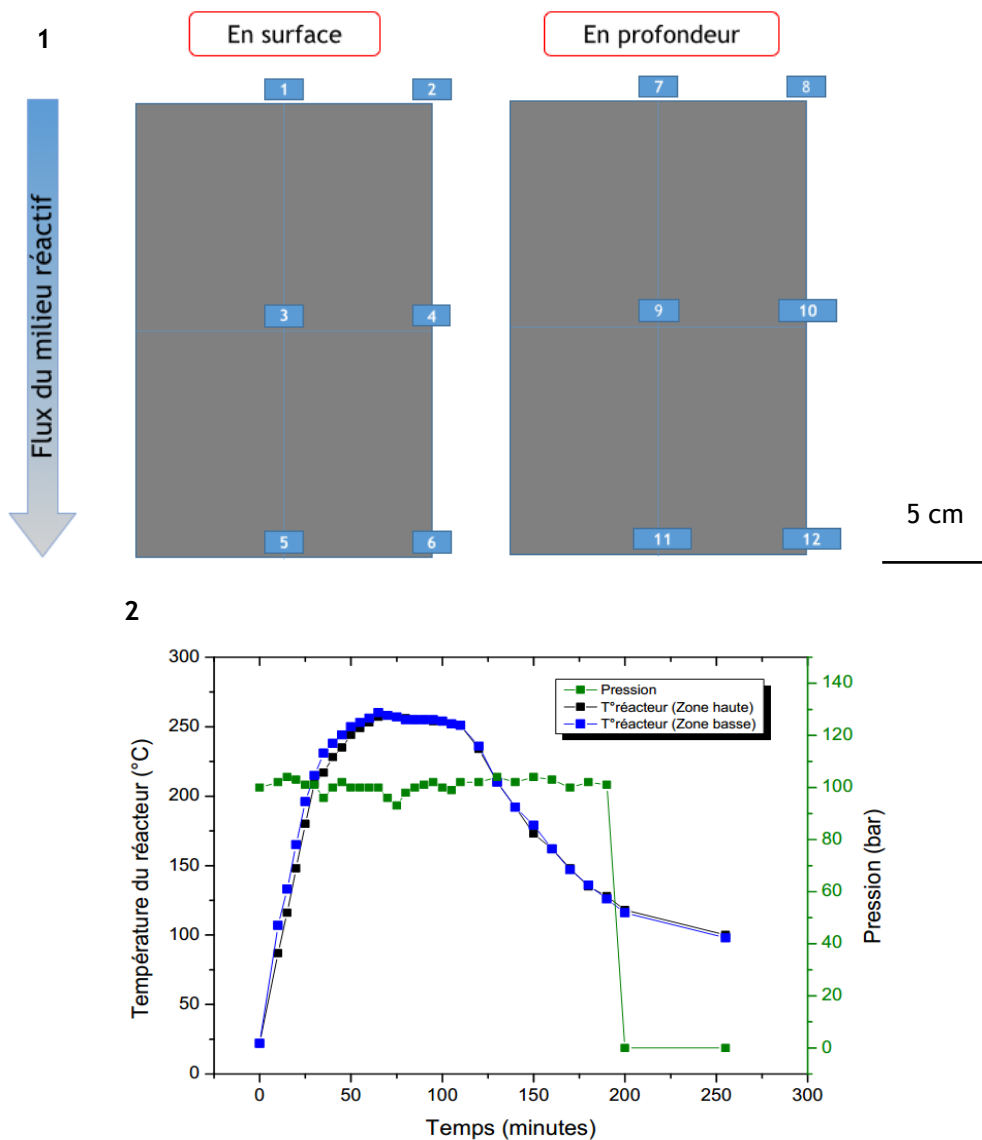


Figure V.2.1 : 1) Représentation schématique des analyses AES et XPS réalisées à la surface et en profondeur des tissus traités, soit au total 12 points de mesures pour chaque essai. 2) Evolution de la température et de la pression du milieu au cours d'un traitement en semi-continu.

L'évolution des paramètres opératoires lors d'un traitement en mode semi-continu est représentée sur le graphe 2 de la Figure V.2.1. Les phases de chauffe et de refroidissement sont donc indissociables du traitement du tissu dont la durée de 60 minutes est représentée par un plateau à la température de 250°C et à une pression de 10 MPa. Contrairement, au traitement sur mèche, la chauffe du réacteur dure environ 60 minutes alors que son refroidissement nécessite plus de 200 minutes. Ces temps additionnels contribuent aux différences de propriétés observées au niveau des fibres traitées sur tissu et sur mèche. Il est néanmoins possible d'optimiser ces aspects du procédé.

Pour tous les traitements, nous avons donc fait varier le débit, le temps de traitement et la nature du milieu réactif.

Les conditions opératoires et les résultats obtenus suite à ces traitements sont détaillés dans le Tableau V.2.1. Ils seront discutés au fur et à mesure des essais, dans les paragraphes suivants.

Tableau V.2.1 : Paramètres expérimentaux utilisés pour le traitement des tissus (débit, temps, mode de procédé et conditions particulières) et les intervalles comprenant la composition atomique en C et Si de surface et l'épaisseur de la couche de C des 12 points de mesure.

Essais	Paramètres opératoires			Résultats sous forme d'intervalle		
	Temps (h)	Débit (L/h)	Conditions particulières	C (%at.)	Si (%at.)	Couche de C (nm)
1	1	1,4	eau	67-81	5-14	28-85
1 repro	1	1,4	eau	70-77	8-16	22-95
2	0,5	2,8	eau	72-82	4-10	15-112
3 a	1	1,1	eau/ethanol	65-74	10-15	25-60
3 b	1	1,4	eau/ethanol	63-71	13-17	23-30
4 a	1	0,7	diffuseur	77-81	3-6	30-45
4 b	1	1,4	diffuseur	68-73	9-13	13-29
4 c	0,75	2,8	diffuseur	66-71	11-18	17-32
4 d	2	1,4	diffuseur	72-77	7-11	25-35

2.1. Premiers essais de traitement en semi-continu

Les premiers essais réalisés en semi-continu constituent notre point de départ dans l'amélioration des propriétés de surface des fibres, tant au niveau de l'**efficacité** que de l'**homogénéité** du traitement sur tissus. La notion d'efficacité fait référence au respect des objectifs du cahier des charge alors que la notion d'homogénéité est définie pour des fibres ayant des propriétés de surface similaires quelles soient situées à l'extérieur ou à l'intérieur du tissu.

Ces deux notions sont garantes de la **validité** de notre procédé.

Tableau V.2.2 : Récapitulatif de la composition atomique de surface et de l'épaisseur de la couche de C au point 3 de mesure (milieu de la face avant du tissu) des fibres traitées en mode semi-continu en fonction du débit et du temps.

Fibres	Conditions : temps (h) / débit (L/h)	C (%at.)	O (%at.)	Si (%at.)	Epaisseur de couche de C (nm)
Ref désensimée	/	51	31	18	0
Ref Traitée HKS	/	79	19	2	70 ± 9
Essai 1	1 / 1,4	73	16	11	45 ± 0
Essai 1 repro	1 / 1,4	67	21	12	35 ± 8
Essai 2	0,5 / 2,8	82	14	4	50 ± 9

Lorsque le procédé est utilisé en mode semi-continu, un temps de palier d'une heure et un débit de 1,4 L/h (**Essai 1**) génèrent des tissus avec une surface riche en atome de C et pauvre en atome de Si, à l'extérieur comme à l'intérieur du tissu, et créés un revêtement C d'une épaisseur maximale de 85 nm. Cependant, le tissu montre une faible homogénéité puisque les épaisseurs des films sont comprises entre 28 et 85 nm avec des écart-types importants sur les mesures (jusqu'à 20 nm). L'expérience de reproductibilité (**Essai 1 repro**) nous confirme cette observation avec des épaisseurs comprises entre 22 et 95 nm et un écart-type maximal de 30 nm. Cependant, la phase SiCO riche en oxygène a pratiquement disparu de la surface des fibres mais plus efficacement à l'extérieur qu'à l'intérieur du tissu. Egalement, la surface s'est enrichie en C avec des taux qui peuvent atteindre 81 %at. En effet, lorsque l'eau entre en contact avec le tissu, la réaction d'hydrolyse génère des espèces silylées hydrosolubles. Cependant la quantité d'eau à l'intérieur du tissu est plus faible qu'à l'extérieur. Par conséquent, le rapport eau/atomes de Si est faible pour les fibres situées à l'intérieur et la réaction d'hydrolyse est moins rapide par rapport aux fibres situées à l'extérieur du tissu. Dans le but de diminuer cette hétérogénéité, nous avons augmenté le rapport eau/atomes de Si en doublant le débit du milieu réactif (**Essai 2**).

Lors de cet essai, l'analyse de la surface du tissu montre une hydrolyse plus importante des atomes de Si avec des taux minimaux de 4 %at. associés à une complète disparition de la phase SiCO riche en oxygène. De plus, les écart-types des épaisseurs sont divisés de moitié, signe que le traitement est plus homogène localement. Cependant, les épaisseurs des couches formées s'étendent de 15 à 115 nm. Il semblerait donc que le traitement à plus haut débit accentue les hétérogénéités sur l'ensemble du tissu. Même si un débit élevé permet de maintenir un rapport eau/atomes Si suffisant pour éviter le ralentissement de la vitesse d'hydrolyse des fibres situées à l'intérieur du tissu, il a pour conséquence d'accentuer les phénomènes de cinétique à l'échelle du tissu. Puisque le flux d'eau entre parallèlement au tissu, les fibres en haut (proche de l'arrivée de l'eau) sont plus efficacement traitées que les fibres en bas du tissu (en sortie) car au fur et à mesure que le flux d'eau se charge en espèces Si(OH)_4 , la cinétique d'hydrolyse ralentit.

Ce phénomène est responsable du gradient d'épaisseurs du revêtement C le long du tissu, avec des valeurs élevées pour les fibres situées en haut (112 nm) et des valeurs plus faibles pour les fibres du

bas (15 nm). Il est intéressant de noter que ce gradient n'est visible que pour les fibres situées en surface du tissu, qui sont plus exposées au milieu réactif, alors que le traitement est relativement homogène à l'intérieur du tissu, mais aussi moins efficace (épaisseur de C d'environ 30 nm).

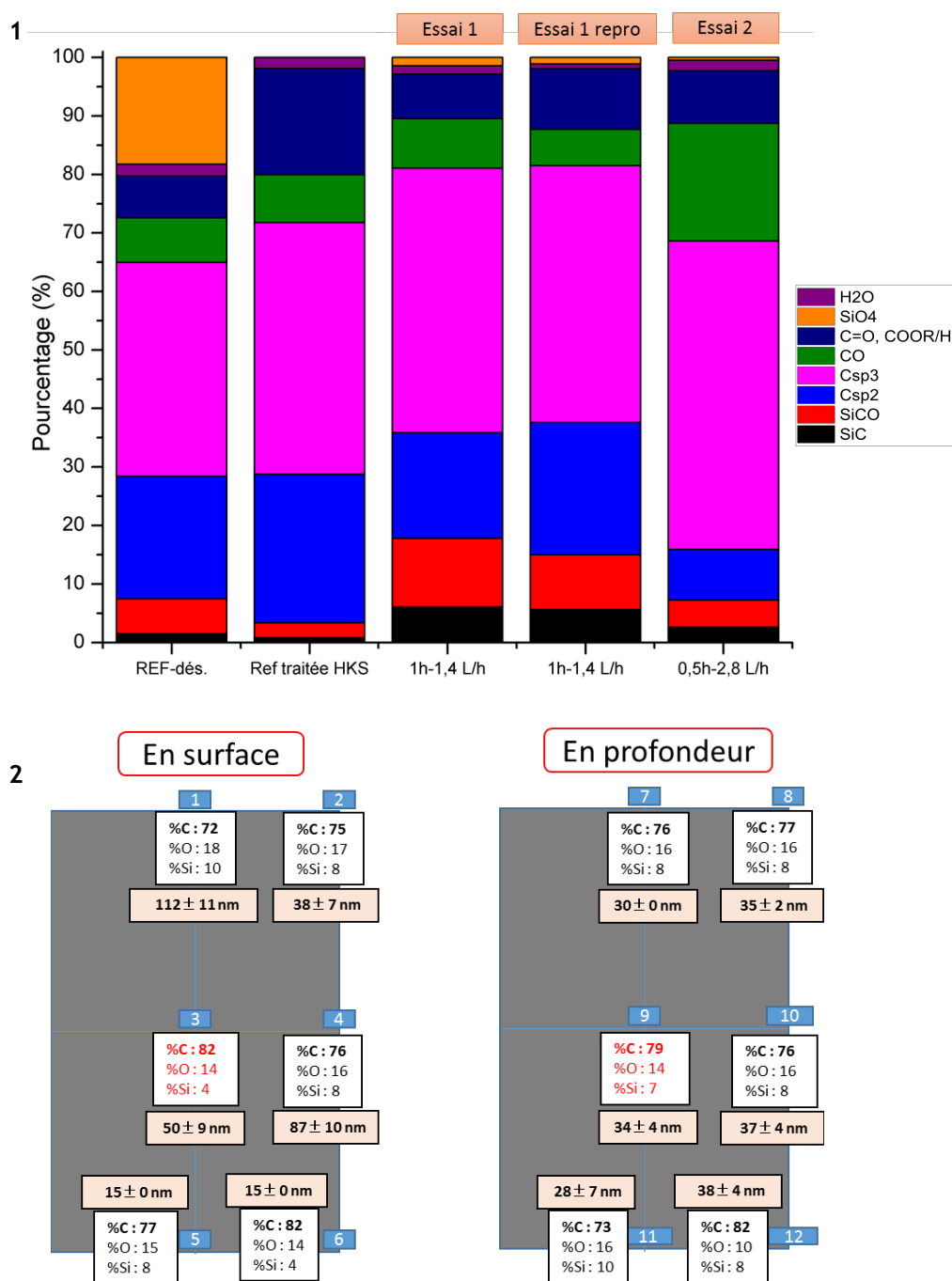


Figure V.2.2 : 1) Evolution des fonctions chimiques de surface des fibres de référence et des fibres traitées en mode semi-continu au point 3 de mesure et 2) représentation schématique des 12 points de mesures du tissu de l'essai 2 avec les compositions atomiques en C, O et Si et l'épaisseur de la couche de C.

En conclusion, il est nécessaire d'améliorer l'homogénéité du traitement sans pour autant diminuer son efficacité. Pour cela, nous avons étudié deux approches qui vont être décrites dans le paragraphe suivant.

2.2. Optimisation du traitement hydrothermal sur tissus en mode semi-continu

Deux solutions ont été proposées pour optimiser l'efficacité et l'homogénéité de notre traitement :

- **Approche chimique** : d'après les résultats du chapitre IV, l'utilisation d'un mélange eau/éthanol permet de diminuer la cinétique de la réaction d'hydrolyse et de contrôler l'épaisseur de la couche de C en fonction du rapport volumique eau/éthanol. Un milieu solvothermal (50/50) a donc été employé pour le traitement de plusieurs tissus (**Essais 3 a et 3 b**). En effet, nous pensons pouvoir améliorer l'homogénéité du traitement, notamment vis-à-vis de l'épaisseur de la couche de C. Mais qu'en est-il de l'efficacité du traitement ?
- **Approche physique** : d'après les phénomènes observés lors de l'augmentation du débit en mode semi-continu, nous pensons que l'homogénéité du traitement peut-être améliorée si le flux du milieu réactif est mieux réparti sur le tissu. Un tube percé a par conséquent été placé dans le réacteur parallèlement au tissu, permettant une diffusion du milieu réactif de façon homogène à la surface du celui-ci (**Essais 4 a, 4 b, 4 c et 4 d**).

2.2.1. Optimisation du traitement sur tissus par l'approche chimique

Tout d'abord, concernant l'approche chimique, des traitements ont été réalisés pendant une heure à un débit de 1,1 (**Essai 3 a**) et 1,4 L/h (**Essai 3 b**). Dans les deux cas, une très nette amélioration de l'homogénéité du traitement est notée. En effet, les épaisseurs des couches s'étalent de 23 à 60 nm (**Essai 3 a**) et sont caractérisées par des écart-types très faibles dont la valeur maximale est de 5 nm. La faible augmentation du débit permet de diminuer l'écart entre les épaisseurs qui s'étend alors de 23 à 30 nm (**Essai 3 b**). Cependant, le taux de C à la surface des fibres n'augmente pas et reste légèrement inférieur à 70 %at. De même, la phase SiCO riche en oxygène est encore présente à la surface des fibres comme nous le confirme le schéma 1 de la Figure V.2.3.

Tableau V.2.3 : Récapitulatif de la composition atomique de surface et de l'épaisseur de la couche de C au point 3 de mesure (milieu de la face avant du tissu) des fibres traitées en mode semi-continu dans un milieu eau/éthanol en fonction du débit et du temps.

Fibres	Conditions : temps (h) / débit (L/h)	C (%at.)	O (%at.)	Si (%at.)	Epaisseur de couche de C (nm)
Ref désensimée	/	51	31	18	0
Ref Traitée HKS	/	79	19	2	70 ± 9
Essai 3 a	1 / 1,1	66	19	15	25 ± 0
Essai 3 b	1 / 1,4	67	17	16	28 ± 5

Les résultats obtenus sur les tissus à partir du mélange eau/éthanol sont en accord avec ceux issus du traitement sur mèches.

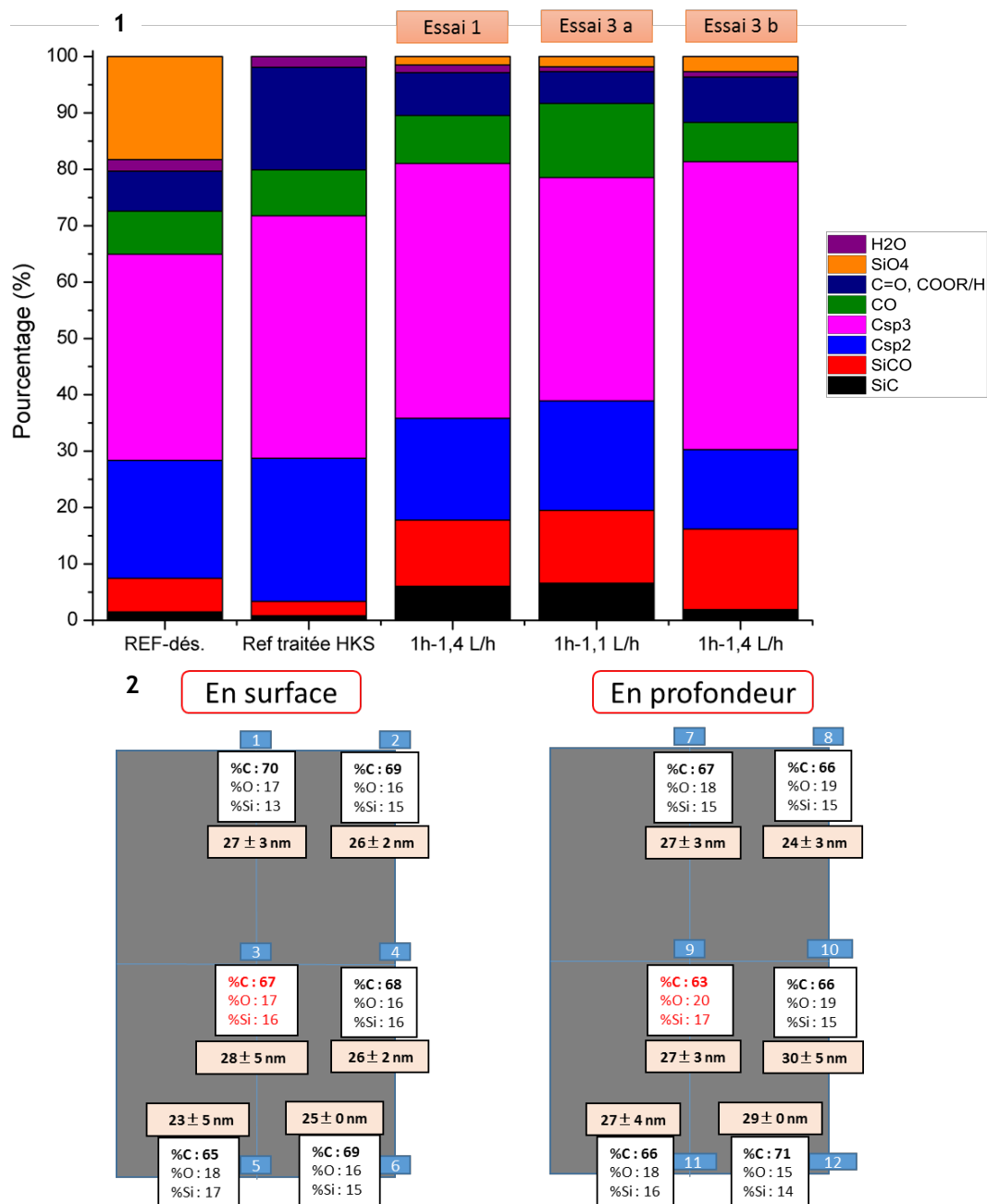


Figure V.2.3 : 1) Evolution des fonctions chimiques de surface des fibres de référence et des fibres traitées en mode semi-continu en fonction du débit et de la nature du milieu et 2) représentation schématique des 12 points de mesures du tissu de l'essai 3 b avec les compositions atomiques en C, O et Si et l'épaisseur de la couche de C.

En effet, l'efficacité du traitement en milieu solvothermal est moindre que lors d'un traitement dans un milieu purement hydrothermal de part les valeurs faibles obtenues pour les épaisseurs de couches et les taux de C. Etant donné que l'éthanol ne participe pas à la réaction d'hydrolyse, son ajout permet le ralentissement de la vitesse d'hydrolyse de la fibre, par dilution du réactif, tout en gardant une bonne capacité de dissolution de la silice dans le milieu. Néanmoins, on s'aperçoit que le traitement est très homogène dans les trois dimensions du tissu. En effet, les cinétiques étant abaissées, les écarts de cinétiques liés aux hétérogénéités du matériau et du procédé sont également diminués.

2.2.2. Optimisation du traitement sur tissus par l'approche physique

Concernant cette seconde approche, le flux du milieu réactif est orienté de façon centrée et perpendiculaire à la surface du tissu lors du traitement grâce à l'intégration d'un diffuseur dans le réacteur, comme schématisé sur la Figure V.2.4. On espère que cette modification permettra un traitement homogène sur la globalité du tissu et le maintien de son efficacité.

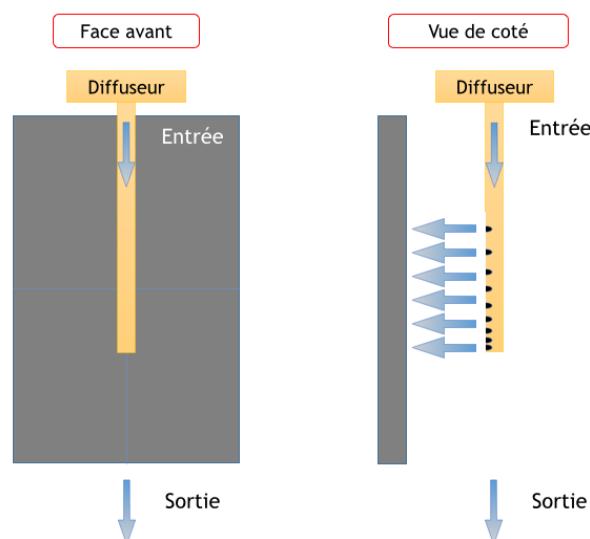


Figure V.2.4 : Représentation schématisque du positionnement du tissu de fibres par rapport au diffuseur à l'intérieur du réacteur de 2,3 L.

Les débits et les temps de traitement des tissus avec le diffuseur ont été de 0,7 L/h et une heure pour l'essai 4 a, de 1,4 L/h et une heure pour l'essai 4 b, de 2,8 L/h et 0,75 h pour l'essai 4 c, et enfin, de 1,4 L/h pendant 2 h pour l'essai 4 d.

Les résultats de ces 4 essais sont détaillés dans le Tableau V.2.4.

Tableau V.2.4 : Récapitulatif de la composition atomique de surface et de l'épaisseur de la couche de C au point 3 de mesure (milieu de la face avant du tissu) des fibres traitées en mode semi-continu en fonction du débit et du temps avec l'ajout d'un diffuseur.

Fibres	Conditions : temps (h) / débit (L/h)	C (%at.)	O (%at.)	Si (%at.)	Epaisseur de couche de C (nm)
Ref désensimée	/	51	31	18	0
Ref Traitée HKS	/	79	19	2	70 ± 9
Essai 4 a	1 / 0,7	79	16	5	42 ± 3
Essai 4 b	1 / 1,4	73	17	10	26 ± 2
Essai 4 c	0,75 / 2,8	71	15	14	25 ± 5
Essai 4 d	2 / 1,4	76	15	9	35 ± 3

Tout d'abord, les mêmes conditions opératoires ont été appliquées pour les essais 4 b et 4 d sauf que le traitement a été maintenu sur une durée deux fois plus importante (2 h) lors de l'essai 4 d. On remarque alors que les épaisseurs de revêtement et les taux atomiques en C et Si obtenus pour ces deux essais sont satisfaisants par rapport aux objectifs. En effet, les épaisseurs des couches de C des essais 4 b et 4 d sont comprises entre 13 - 29 nm et 25 - 35 nm, respectivement.

Par rapport à l'essai 3 b, l'essai 4 b a été réalisé dans un milieu hydrothermal avec un diffuseur dans le réacteur. On observe alors que les propriétés du tissu de l'essai 4 b sont sensiblement équivalentes à celles de l'essai 3 b. La grande différence entre ces deux traitements étant la disparition plus importante de la phase SiCO riche en oxygène à la surface des fibres et un taux de C légèrement supérieur à 70 %at. pour l'essai 4 b. Bien que l'intervalle des épaisseurs soient légèrement plus étendue que celle de l'essai 3 b (23 - 30 nm), les écarts-types sur les valeurs sont identiques.

En conclusion, l'ajout du diffuseur permet une très bonne homogénéité de traitement sur l'ensemble du tissu qui est comparable à ce que l'on peut obtenir avec le mélange eau/éthanol.

Ainsi, les objectifs par rapport au cahier des charges sont atteints, ce qui prouve le maintien d'une haute efficacité de traitement de par l'utilisation de ce dispositif. Est-il possible d'augmenter cette efficacité en jouant sur les paramètres opératoires ? Quant est-il de l'homogénéité ?

L'augmentation du temps de traitement (essai 4 d) est bénéfique à la croissance de la couche de C, puisque les épaisseurs s'étendent de 25 à 35 nm et que les taux de C sont compris entre 72 et 77 %at. De plus, peu de phase SiCO riche en oxygène est présente à la surface des fibres. En conclusion, cet essai a permis d'augmenter légèrement l'efficacité du traitement, tout en diminuant les hétérogénéités.

Pour l'essai 4 c, le débit est doublé par rapport à l'essai 4 b et le traitement n'est maintenu que sur une durée de 0,75 h. Il en résulte des épaisseurs et un taux de C à la surface des fibres similaires à ceux de l'essai 4 b. Une différence apparaît néanmoins au niveau du taux de SiCO riche en oxygène. En effet, les fibres de la surface du tissu bénéficient directement de l'augmentation du débit puisque l'on observe la disparition presque complète de cette phase à leur surface. Cependant, les fibres à l'intérieur du tissu sont moins accessibles et il apparaît une différence de traitement légèrement plus importante que lors de l'essai 4 b pour lequel les taux de SiCO riche en oxygène des fibres à l'intérieur comme à l'extérieur étaient plus homogènes. Une seconde remarque d'importance est que l'augmentation du débit lors de l'essai 4 c a permis d'obtenir une efficacité satisfaisante tout en maintenant une très bonne homogénéité de traitement contrairement à ce qui avait été observé en l'absence du diffuseur (essai 2). En effet, le traitement de l'essai 2 était légèrement plus efficace que l'essai 4 c mais en contre-partie, les hétérogénéités de traitement étaient accentuées.

En conclusion, le diffuseur est un outil simple et efficace qui permet une meilleure répartition du milieu réactif par rapport à la géométrie du tissu. La prochaine étape pourrait porter sur l'optimisation de son design afin de maximiser l'efficacité et l'homogénéité du traitement, notamment dans des conditions où le débit est élevé.

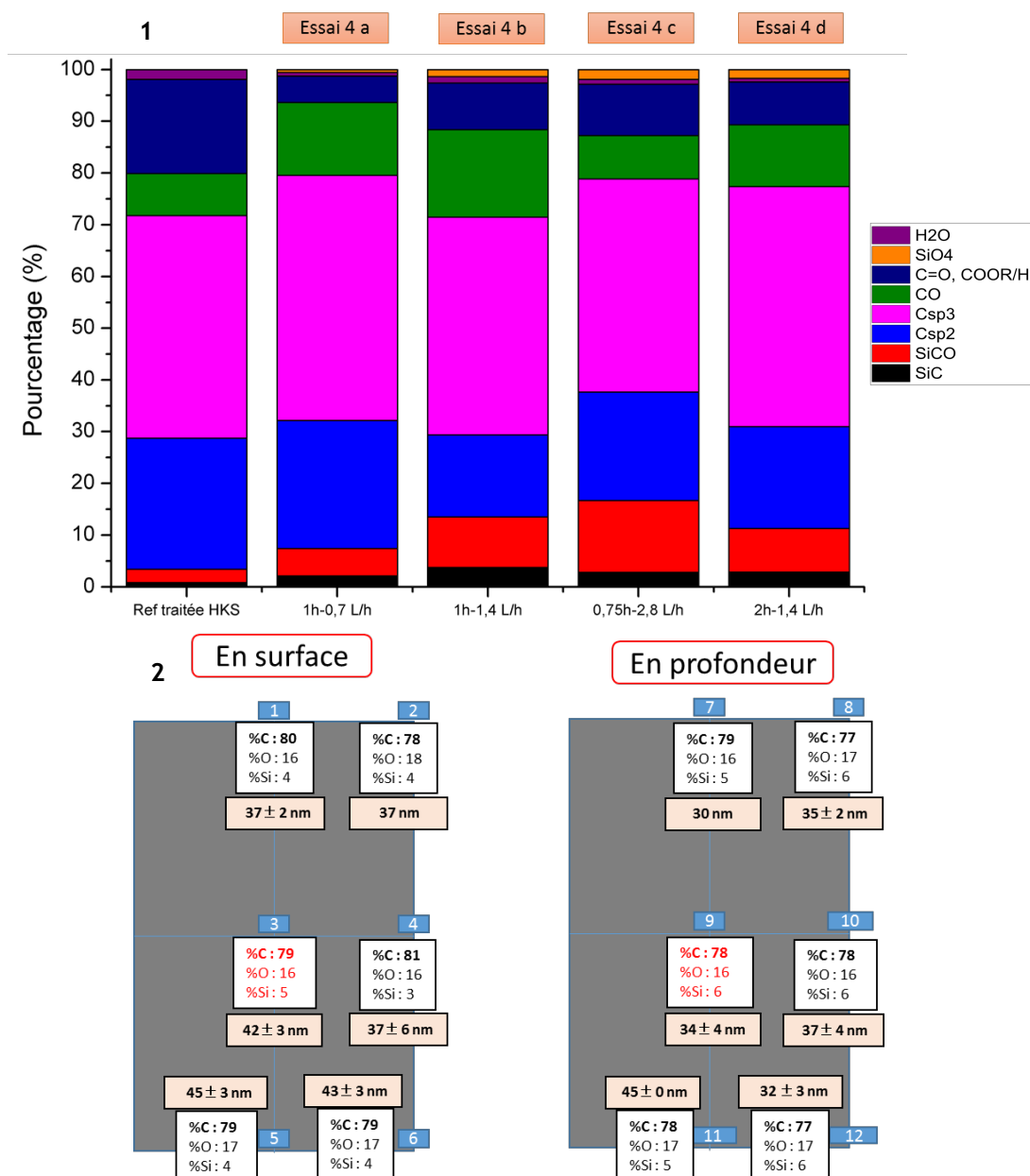


Figure V.2.5 : 1) Nature des fonctions chimiques de surface (H₂O, SiO₄, C=O et COOR et COOH, C-O, Csp₃, Csp₂, SiCO et SiC) de la fibre traitée par Safran Ceramics et des fibres issues des essais avec le diffuseur (4 a, b, c et d), 2) évolution de la quantité de Si récupérée dans le milieu au cours du temps et 3) représentation schématique des 12 points de mesure du tissu de l'essai 4 a avec l'indication de la composition chimique et de l'épaisseur de la couche de C.

En conclusion, d'après le graphe 1 de la Figure V.2.5, les conditions optimales sont atteintes pour de faibles débits (essai 4 a). Cela peut s'expliquer à partir de deux effets significatifs apparaissant simultanément lorsque le débit est égal à 0,7 L/h. En premier, le temps de contact entre l'eau et le tissu est suffisant et l'on peut considérer que le système tend vers l'équilibre. En second, 30% de la

quantité d'eau présente dans le réacteur est régénérée; ainsi, la quantité de produits issus de la réaction est extraite ce qui permet de jouer sur l'aspect cinétique de la réaction. Ces conditions sont particulièrement favorables à l'hydrolyse et ne peut être maintenue pour des débits supérieurs.

Aux plus haut débits, le temps de contact entre le milieu réactif et le tissu est abaissé. Il en convient d'augmenter soit le débit (**essai 4 c**) soit le temps de traitement (**essai 4 d**) puisque la croissance de la couche de C évolue linéairement avec ces deux paramètres. Ainsi, l'épaisseur de la couche de C et le taux de C en surface augmente avec le temps de réaction (**essai 4 d**).

Finalement, nous avons remis à Safran Ceramics les tissus issus des **essais 3 b, 4 a, 4 c et 4 d** afin d'élaborer des composites à matrice céramique afin de pouvoir tester leurs propriétés mécaniques.

2.3. Conclusion

En conclusion, la conformité des traitements réalisés a été évaluée selon deux critères :

- i) **l'homogénéité** : pour laquelle les propriétés chimiques et les épaisseurs de couches des fibres doivent être les plus proches sur les 12 points de mesure répartis à la surface et à l'intérieur du tissu (homogénéité globale),
- ii) **l'efficacité** : pour laquelle les propriétés chimiques des fibres sont en accord avec le cahier des charges fixé, à savoir, $C > 70 \text{ \%at.}$ et la disparition totale de la phase SiCO riche en oxygène à la surface des fibres.

Tout d'abord, les propriétés du tissu de l'**essai 1** ont atteint les objectifs fixés, ainsi, le traitement est qualifié d'**efficace**. Cependant, les épaisseurs des couches s'étendent sur un intervalle de 70 nm et il apparaît que le traitement est peu **homogène** mais **reproductible (essai 1 repro)**. De même, l'augmentation du débit (**essai 2**) n'a pas permis d'améliorer l'homogénéité du traitement.

Deux approches ont donc été mises au point pour résoudre ce souci d'hétérogénéité.

La première approche, représentée par l'**essai 3 b**, a consisté à ralentir la cinétique de la réaction par l'ajout d'éthanol à une fraction volumique de 50% dans le milieu réactif. D'après les études réalisées dans le chapitre IV, l'éthanol n'intervenant pas directement dans la réaction d'hydrolyse, son rôle consiste à diluer le réactif (eau) tout en maintenant une bonne solubilisation des espèces silylées générées au cours de la réaction. Il en résulte, un ralentissement de l'hydrolyse du fait de la diminution de la quantité de réactif et la réduction des écarts des propriétés du tissu qui sont essentiellement liés à une hétérogénéité soit de composition de la fibre, soit de concentration locale du réactif ou du produit. En réalité, le traitement est nettement plus **homogène** et moins **efficace** et nos objectifs ne sont pas atteints.

La seconde approche se focalise sur le faible recouvrement de la surface du tissu par le flux du milieu réactif. En effet, le problème majeur est que notre installation ne possède qu'un seul point d'entrée et sortie du milieu réactif. Il en résulte un faible balayage de la surface puisque le milieu

circule du haut vers le bas du tissu. Une seconde conséquence est que ce flux se charge progressivement en espèces silylées. Cela constitue un véritable frein cinétique, puisque la réaction ralentie et qu'un gradient au niveau des propriétés de surface des fibres apparaît dans la longueur du tissu. Notre solution est de permettre une arrivée perpendiculaire du flux sur une zone centrée à la surface du tissu à partir d'un outil diffusant (tube percé).

De manière globale, les essais réalisés avec le diffuseur (**essais 4 a, 4 b et 4 d**) sont caractéristiques d'un traitement **homogène** et **efficace**. En particulier, l'**essai 4 a** réalisé à un débit de 0,7 L/h est le traitement le plus **efficace** avec un taux de C élevé qui est compris entre 77 et 81 %at. et un taux de Si inférieur à 6 %at. en surface des fibres. Les épaisseurs des couches sont **homogènes** à l'extérieur des tissus comme à l'intérieur et la phase SiCO riche en oxygène a complètement disparue de la surface des fibres. Ce traitement remplit entièrement les objectifs fixés et l'ajout d'un diffuseur est la solution pour augmenter l'homogénéité sans amoindrir l'efficacité de notre traitement hydrothermal.

En conclusion, les conditions optimales sont atteintes pour de faibles débits (**essai 4 a**). En effet, un temps de contact minimum est assuré entre le milieu et le tissu (aspect thermodynamique) et une régénération minimale de la quantité d'eau dans le réacteur (aspect cinétique) est achevée. L'optimisation simultanée de ces deux paramètres conduit à un effet de synergie expliquant les très bons résultats obtenus.

Notons qu'un tel phénomène n'a pas été observé lors de l'étude du procédé sur mèches s'expliquant par des conditions opératoires peu reproductibles à petite échelle.

Les prochains essais pourront concerner la synergie de ces deux techniques : l'utilisation d'un mélange eau/éthanol dans des proportions optimisées, et d'un diffuseur dans le réacteur.

3. Propriétés mécaniques et morphologiques des CMCs

3.1. Rappels bibliographiques

Les composites à matrice fragile se caractérisent par une résistance supérieure des fibres par rapport à la matrice. Il en résulte un allongement à la rupture de la matrice qui est inférieure à celui des fibres : $\epsilon_f^R > \epsilon_m^R$. Le comportement du matériau à l'endommagement est alors caractéristique de plusieurs phénomènes apparaissant à différents niveaux : la fissuration de la matrice, la décohésion des fibres, puis la rupture de la matrice.

Cet endommagement est mis en avant lors de la sollicitation mécanique du composite.

3.1.1. Comportement mécanique des composites SiC/SiC

Le comportement en traction reflète l'apparition de différents phénomènes dans le matériau. Tout d'abord, lorsque le composite n'est pas endommagé, son module élastique dépend de celui des fibres et de la matrice, d'après l'expression (3.1) extraite de la loi des mélanges et pour des composites unidirectionnels [Lamon, 2001] :

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad 3.1$$

Avec E_c , le module d'élasticité du composite, E_m , celui de la matrice avec V_m , sa fraction volumique et E_f , le module d'élasticité des fibres avec V_f , la fraction volumique des fibres. E_c est alors dépendant du module d'élasticité de la matrice et est affecté lors de sa fissuration et rupture, comme illustré sur le schéma 1 de la Figure V.3.1.

En effet, une fois que des fissures apparaissent dans la matrice, E_m est équivalent au module élastique de la matrice fissurée. Le comportement mécanique du composite n'est plus linéaire et E_c diminue avec E_m jusqu'à atteindre une valeur minimale $E_f V_f$, qui correspond au moment où la matrice ne supporte plus aucune contrainte (i.e. E_m est négligeable). Consécutivement à l'apparition de la première fissure, le composite exprime un comportement qui est « tolérant à la déformation » du fait de la fissuration multiple de la matrice jusqu'à sa saturation.

La contrainte qui s'applique aux fibres σ_f prend la forme de l'équation (3.2) qui est déterminée dans des conditions de chargement où la déformation est contrôlée [Lamon, 2001].

$$\sigma_f = (\sigma_c / V_f) [1 - (E_m V_m) / E_c] \quad 3.2$$

On en conclut que l'apparition de fissures fragilise fortement la matrice qui participe de moins en moins à la répartition des charges au sein du composite. Il s'en suit un phénomène de surcharge des fibres au fur et à mesure de la perte mécanique de la matrice. Aussi, ce phénomène de répartition des charges entre les fibres et la matrice dépend de leurs forces d'adhésion.

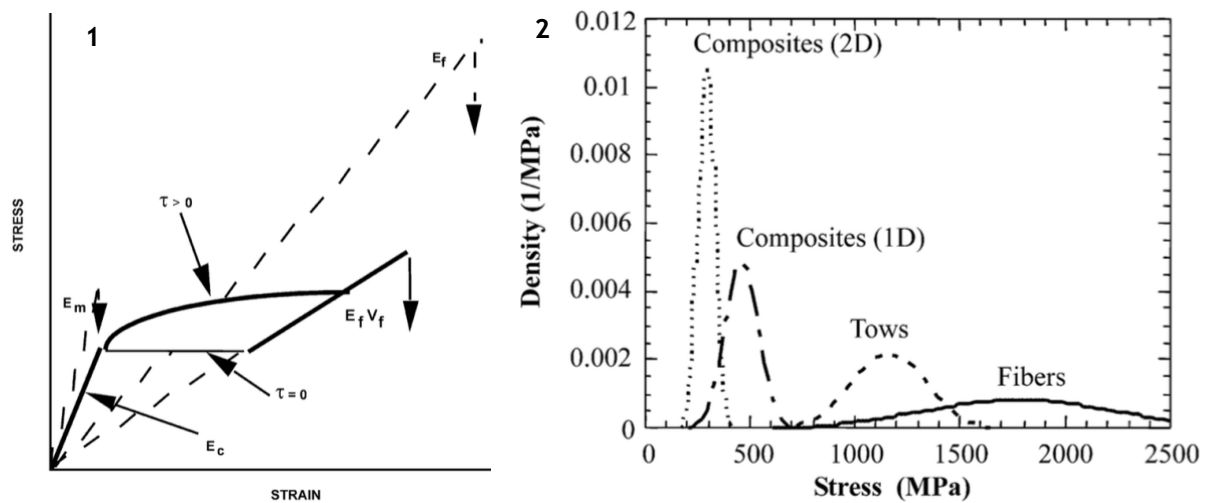


Figure V.3.1 : 1) Représentation schématisée de l'influence du module d'élasticité de la fibre et de la matrice, respectivement, sur le comportement de type « endommageable » du composite à matrice fragile (avec des renforts unidirectionnels) sous traction. Avec τ , la résistance au cisaillement interfacial du composite. 2) Distribution des valeurs de la contrainte à la rupture de monofilaments (NLM 202) et mèches de fibres SiC, de minicomposites (1D) et composites 2D SiC/SiC. Extrait de [Lamon, 2001].

Cette adhésion peut-être appréhendée au travers de la résistance au cisaillement interfacial du composite, τ . En effet, lorsque l'interphase située à l'interface fibre/matrice possède une épaisseur importante, τ diminue, ce qui signifie que les capacités de transfert de charge de l'interphase sont faibles (i.e. faible force adhésive) [Igawa, 2005]. En opposition, τ augmente lorsque le transfert de charge s'effectue efficacement à l'interface, donc si l'épaisseur de l'interphase est faible. Au moment où la matrice se fissure, le phénomène de surcharge des fibres est alors progressif si le transfert de charge de la matrice vers la fibre est efficace (cas où $\tau > 0$). Dans le cas où ce transfert est relativement faible, le phénomène de surcharge est donc instantané (cas où $\tau = 0$).

L'optimisation des forces d'adhésion à l'interface est complexe puisque pour réduire la propagation des fissures et éviter la fracture de la matrice, ces forces doivent être faibles afin de favoriser le déchaussement de la fibre. Au contraire, le maintien des propriétés de traction du composite est augmenté si l'interface est très adhésive du fait d'un transfert de charge plus important [Lamon, 2005]. Pour les composites à matrice SiC obtenue par CVI avec des fibres SiC NL 200, il est courant d'obtenir un rapport de module élastique entre la matrice et la fibre de l'ordre de 2.

Egalement, l'architecture ou la microstructure des fibres influence la propagation des fissures qui s'effectue perpendiculairement à la contrainte appliquée. D'après le schéma 2 de la figure V.3.1, les mesures de contrainte à la rupture des matériaux SiC montrent une certaine dispersion liée à la nature fragile de ces fibres. En effet, ces derniers sont très sensibles à la présence de défauts comme des pores, et en particulier aux zones où se concentrent les contraintes. Cela a pour conséquence une dispersion des propriétés en traction (avec une distribution en largeur et en intensité) en fonction de la nature et l'architecture du SiC. En effet, les essais de traction sur

monofilament et mèche de fibres, puis sur composite SiC/SiC 1D et 2D montrent une augmentation de l'intensité et une diminution de la largeur de la distribution de leurs propriétés mécaniques [Lamon, 2001].

Ceci explique l'intérêt grandissant des CMCs possédant des architectures complexes. En effet, il est possible d'utiliser des renforts avec une orientation des fils dans différentes directions (2,5, 3 et 4D) ainsi que des matrices et/ou des fibres et/ou des interphases multiphasées pour obtenir des composites avec une meilleure résistance à l'oxydation [Lamoureux, 1999], [Sato, 1999] une faible conductivité électrique et thermique [Zhao, 2013] et, finalement, des propriétés mécaniques en cisaillement améliorées [Hsueh, 1993].

3.1.2. Corrélation avec l'étude du faciès de rupture

Pour un composite CMC fabriqué à partir de tissus 2,5D, la structure fibreuse observée au microscope sera plus complexe du fait de l'enchevêtrement des mèches de fils lors du tissage dans plusieurs directions, comme illustré par le schéma 1 de la Figure V.3.2.

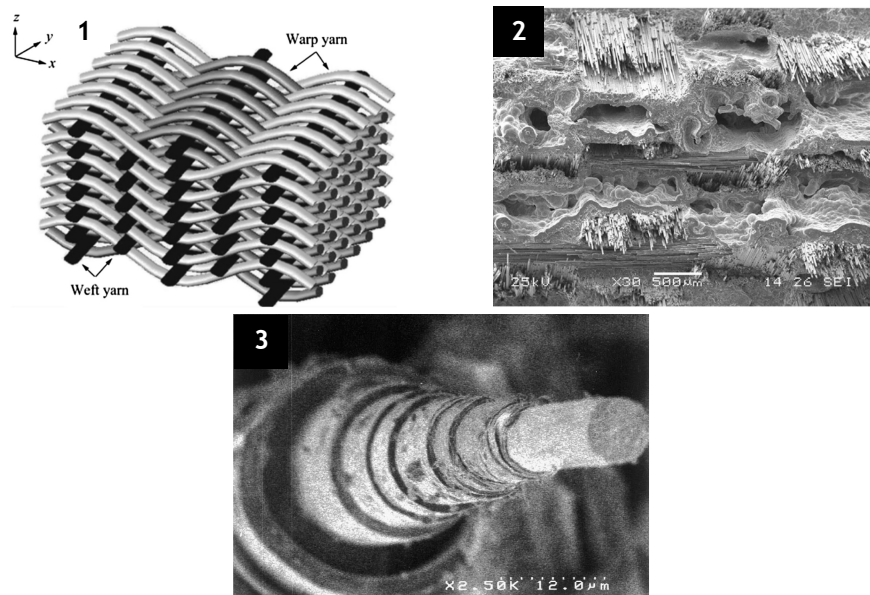


Figure V.3.2 : 1) Représentation du tissage d'un renfort fibreux 2,5D. Extrait de [Zhang, 2014]. Morphologie de la fracture d'un composite SiC/SiC-2,5D avec soit 2) des fibres possédant un revêtement SiC (CVD) de 2 µm et extrait de [Zhao, 2013], soit 3) une matrice multiphasée (et extrait de [Lamoureux, 1999].

D'après le cliché MEB 2 de la Figure V.3.2, il apparaît que l'interphase SiC déposée par CVD sur le renfort fibreux avant l'élaboration de la matrice permet de combler leur porosité ouverte. De plus, les fibres se sont déchaussées lors de l'endommagement du CMC, en accord avec les tests de traction qui révèlent un comportement pseudo-ductile de celui-ci [Zhao, 2013]. Egalement, il est possible d'étudier le faciès de rupture d'un monofilament. D'après le cliché 3 de la Figure V.3.2, l'extraction des couches céramiques successives de la matrice est significative des multiples phénomènes de déviation des fissures se déroulant dans la matrice [Lamoureux, 1999].

3.2. Caractérisation des propriétés des CMCs élaborés à partir des tissus traités avec notre procédé

Les composites étudiés se composent de fibres NL 200 dont la surface a été modifiée soit par traitement hydrothermal soit par traitement acide (pour le composite de référence) et recouverte d'une interphase de 100 nm de PyC avant de déposer la matrice SiC par CVI. Nous avons seulement participé à la modification de l'interface des fibres NL 200 du tissu puisque toutes les autres étapes du processus d'élaboration des CMCs ont été effectuées par la société Safran Ceramics, de même que la caractérisation mécanique et microscopique.

Dans un premier temps, les résultats des tests de traction seront exposés, puis, dans un second temps, les micrographies du faciès de rupture des éprouvettes seront étudiées.

3.2.1. Propriétés mécaniques

Tout d'abord, une traction cyclée des éprouvettes est réalisée avec une alternance des cycles de charge et de décharge. Chaque cycle apparaît sur les courbes lorsque la déformation est incrémentée de 0,1% jusqu'à la rupture et sous la forme d'une boucle d'hystérèse. La création de ces boucles s'explique par des effets de dissipation de l'énergie par frottement qui prennent place préférentiellement à l'interface fibre/matrice lors du déchaussement de la fibre hors de la matrice [Longbiao, 2015]. Les courbes de toutes les éprouvettes ainsi obtenues possèdent la même allure et sont représentées sur la Figure V.3.3.

Egalement, on remarque que pour chaque cycle, des pentes similaires sont obtenues tout au long de l'essai sauf au début où elles sont plus abruptes. Cela semble indiquer un processus d'endommagement régulier. Ainsi, le module d'élasticité peut être calculé à partir de la pente du premier cycle.

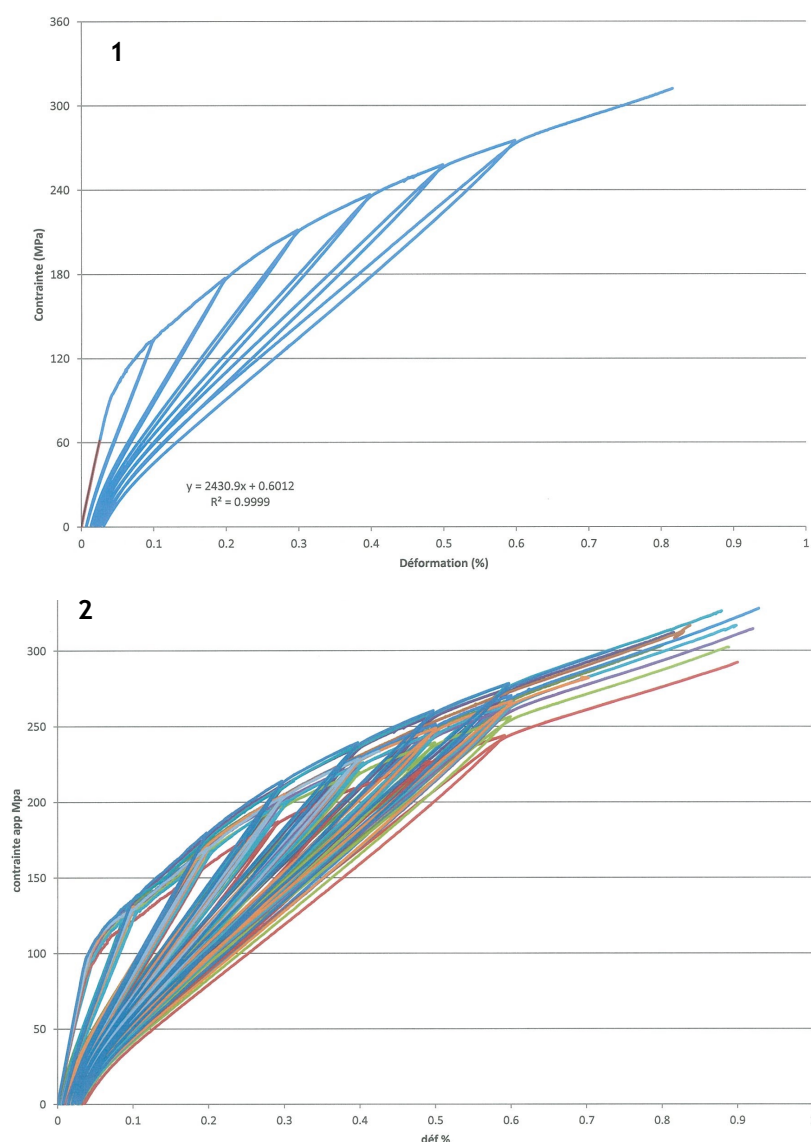


Figure V.3.3 : Courbes de contrainte-déformation de la traction cyclée des CMCs fabriqués à partir des tissus traités selon le procédé 1) Safran Ceramics et 2) en conditions hydrothermales.

Puis, pour chacune des éprouvettes fabriquées à partir de différents tissus, dont les propriétés sont décrites dans le Tableau V.3.1, les propriétés mécaniques sont déterminées et détaillées dans le Tableau V.3.2.

D'après les résultats mécaniques, l'écart-type obtenu à partir des deux essais réalisés par échantillon varie de 0 jusqu'à 31 GPa. Il en résulte un pourcentage d'erreur sur les propriétés mécaniques compris entre 0 et 10%.

En comparaison, les résultats des essais 4 c semblent montrer une très bonne reproductibilité de notre procédé de traitement. La différence entre ces deux essais est de 11 et 4 GPa sur les valeurs de la contrainte à la rupture et du module d'élasticité, respectivement. Ainsi, il en résulte une erreur de 2 et 4% dont la valeur est plus faible que l'erreur sur la mesure en elle-même. Il est alors difficile de discriminer l'erreur liée à la reproductibilité de celle sur la mesure des propriétés mécaniques.

Tableau V.3.1 : Paramètres expérimentaux utilisés pour le traitement des tissus (débit, temps, mode de procédé et conditions particulières) et étendues de la composition atomique en C et SiCO riche en oxygène de surface et de l'épaisseur de la couche de C à partir des 12 points de mesure.

Essais	Paramètres opératoires			Etendue des propriétés de surface			
	Temps (h)	Débit (L/h)	Conditions particulières	C (%at.)	Couche de C (nm)	% SiOC riche en O	% (SiOC +SiC)
REF Traitée HKS	/	/	/	79	70	0	2
Essai 3 b	1	1,4	eau/ethanol	63-71	23-30	2-4	15-20
Essai 4 a	1	0,7	diffuseur	77-81	30-45	0-2	5-8
Essai 4 c	0,75	2,8	diffuseur	66-71	17-32	1-4	14-22
Essai 4 d	2	1,4	diffuseur	72-77	25-35	1-2	9-17

Tableau V.3.2 : Récapitulatif des essais de traction sur deux éprouvettes CMCs fabriquées à partir de différents tissus avec les valeurs moyennes et l'étendue du module d'élasticité E, la contrainte à la rupture σ_c^R , le maximum de déformation ε_c^R et le seuil d'endommagement EA.

Tissu utilisé	σ_c^R (GPa)	Etendue	E (GPa)	Etendue	ε_c^R (%)	Etendue	EA (MPa)	Etendue
REF Traitée HKS	307	301-312	256	243-269	0,78	0,74-0,82	78	/
Essai 3 b	317	0	250	0	0,87	0,84-0,90	68	54-81
Essai 4 a	304	282-326	239	231-247	0,79	0,69-0,88	80	74-86
Essai 4 c	298	292-303	248	236-259	0,85	0,80-0,90	76	74-77
Essai 4 c repro	309	302-315	252	251-252	0,91	0,89-0,92	91	84-97
Essai 4 d	328	/	251	/	0,93	/	78	/

En conclusion, nous avons réussi à optimiser notre traitement à la fois au niveau de sa performance (efficacité) et de son homogénéité. En effet, les propriétés mécaniques des composites sont similaires ce qui montre une faible influence du traitement des fibres et de leurs propriétés de surface, dans la gamme de propriétés obtenues avec les traitements effectués. De même, les valeurs du seuil d'endommagement sont comprises dans la même fourchette, entre 70 et 90 MPa.

Ainsi, la variation de l'épaisseur de la couche de C entre 17 et 45 nm, un taux de SiCO riche en oxygène jusqu'à 4% ainsi qu'un taux compris entre 5 et 22% pour les phases SiOC et SiC présentes à la surface de la fibre SiC NL 200 traitée par voie hydrothermale ne semblent pas avoir de conséquences sur les propriétés mécaniques des CMCs à température ambiante. Cependant, nous espérons que l'observation du faciès de rupture des éprouvettes (toutes en forme de biseau) nous permettra une meilleure compréhension du phénomène de fissuration de la matrice et de déchaussement des fibres en fonction du traitement des tissus utilisés pour la fabrication des CMCs.

3.2.2. Propriétés morphologiques

Suite à l'observation des faciès de rupture des éprouvettes fabriquées à partir des tissus **REF traité HKS** et de l'**essai 4 a**, leur micrographie de fracture peut être reconstruite et analysée, d'après les schémas 1 et 2 de la Figure V.3.4.

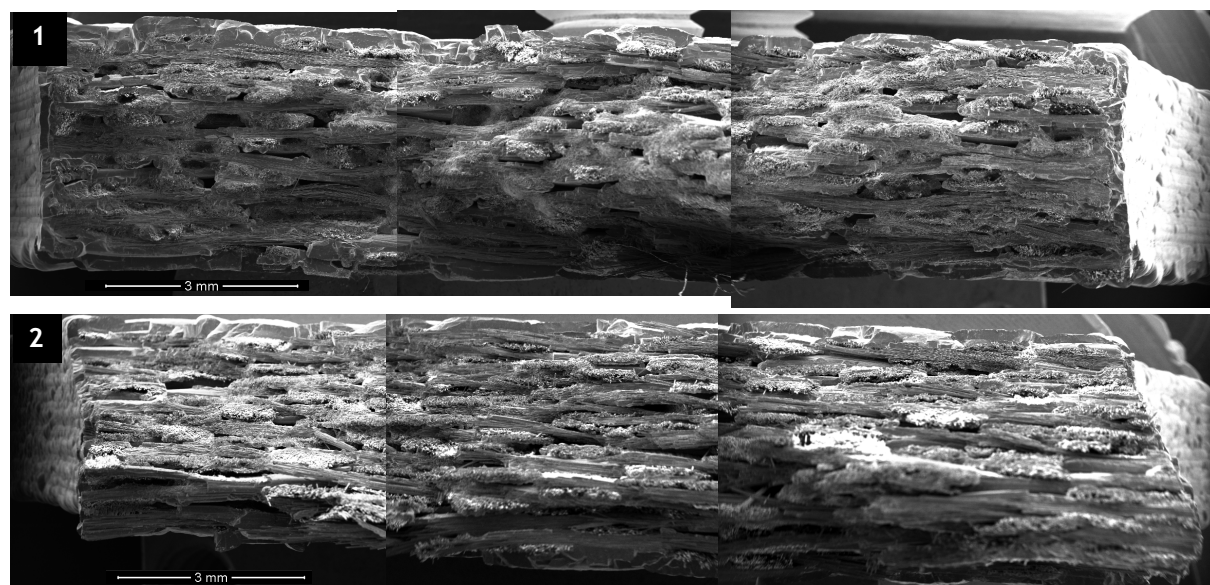


Figure V.3.4 : Reconstruction de la micrographie de fracture de l'éprouvette CMC fabriquée à partir des tissus 1) REF traité HKS 2) et de l'essai 4 a.

D'après le cliché 1 de la Figure V.3.5, les fibres se sont déchaussées lors de la rupture du composite sous contraintes. D'après le cliché 2 de la Figure V.3.5, leur surface est polluée par de multiples débris appartenant à la matrice.

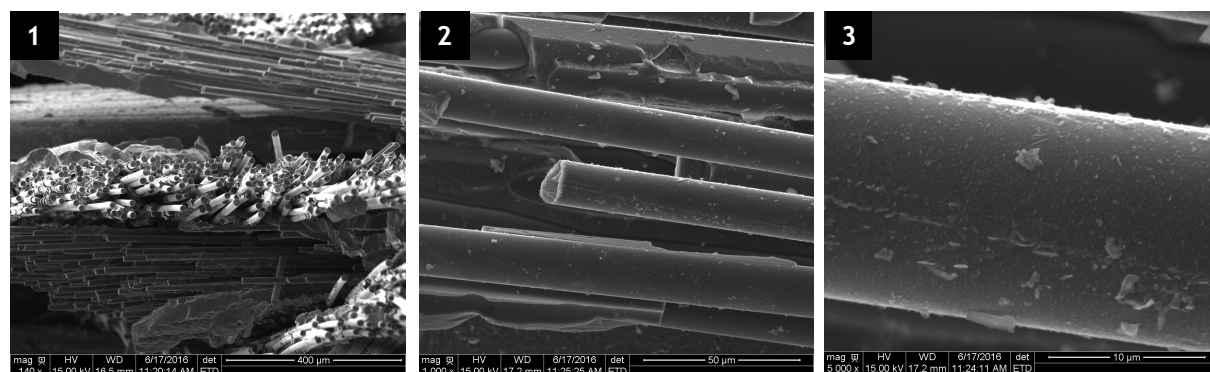


Figure V.3.5 : Clichés MEB de l'éprouvette fabriquée à partir du tissu de l'essai 4 a au niveau 1) de plusieurs mèches, 2) de la surface d'une fibre déchaussée avec 3) zoom.

De plus, il semblerait que la décohésion fibre/matrice se soit effectuée au niveau du revêtement de C qui comprend l'interphase en pyC et l'interface de C amorphe, puisque des « trainées » apparaissent à la surface des fibres qui sont caractéristiques de la présence d'un revêtement (plus ou moins épais), d'après le cliché 3 de la Figure V.3.5.

Egalement, il est possible d'étudier le contraste chimique des fibres au travers de l'analyse des électrons rétrodiffusés pour laquelle les éléments légers apparaissent en gris foncé. Ainsi, d'après les images MEB de la Figure V.3.6, la section de la fibre, majoritairement composée d'atomes de Si, possède un contraste clair en opposition à sa surface. On en conclut alors qu'un film riche en C et pauvre en Si est présent et recouvre toute sa surface. De plus, on remarque que le contraste des débris présents dans le revêtement de la fibre est aussi clair que celui de la section de la fibre. On peut donc en conclure que ces inclusions proviennent d'un matériau riche en Si, qui pourrait être la matrice SiC. Cette observation confirme :

- i) que le contraste foncé de la surface de la fibre ne résulte pas d'une orientation du détecteur, et
- ii) que la présence des petits morceaux de matrice et du revêtement C (pic + couche de C amorphe) à la surface de nos fibres, en accord avec l'observation des fibres déchaussées sur les premiers clichés MEB.

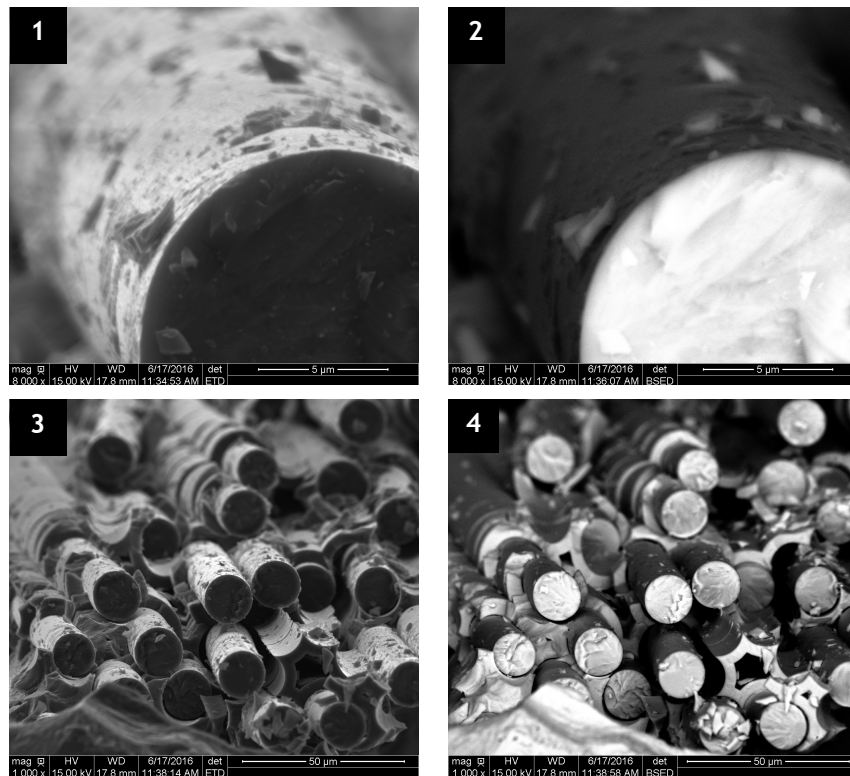


Figure V.3.6 : Clichés MEB de l'éprouvette CMC à partir du tissu de l'essai 4 a au niveau d'un monofilament et d'une mèche par analyse des électrons 1), 3) secondaires et 2),4) rétrodiffusés.

D'après les plans d'observations plus larges des clichés 3 et 4 de la Figure V.3.6, nous sommes capables de confirmer la présence du revêtement C à la surface de l'ensemble des fibres d'une même mèche (et d'une manière globale, de toutes les fibres du renfort). On aperçoit également, que le revêtement C recouvre la surface de la matrice à l'endroit où une fibre a déchaussé. En conclusion, le mécanisme de décohésion des fibres semble conforme au comportement mécanique observé pour les éprouvettes CMCs de référence HKS.

Finalement, les clichés MEB de l'éprouvette CMC à partir des tissus traités par Safran Ceramics ont été observés. D'après la Figure V.3.7, les fibres se sont déchaussées de la matrice par un phénomène similaire à ce qui est observé pour le tissu traité par voie hydrothermale. En effet, le contraste chimique met en évidence la présence du revêtement C à la surface des fibres et d'autres images MEB montrent également qu'il est présent sur la matrice aux endroits où les fibres se trouvaient avant la rupture du composite.

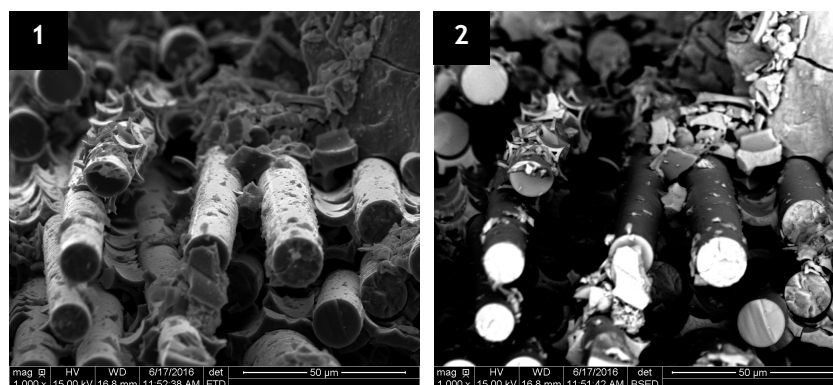


Figure V.3.7 : Clichés MEB de l'éprouvette CMC à partir du tissu **REF traitée HKS** au niveau d'un monofilament et d'une mèche par analyse des électrons 1) secondaires et 2) rétrodiffusés.

En conclusion, les images MEB corrélient avec les résultats des essais mécaniques. D'après l'observation de deux éprouvettes CMC dont les renforts fibreux ont subi un traitement différent, il semblerait que le phénomène de décohésion des fibres se soit déroulé d'une manière très similaire dans les deux cas du fait d'une interface possédant des propriétés physico-chimiques proches.

De plus, la décohésion de la fibre démontre un transfert de charge efficace de la matrice vers la fibre qui est confirmé par le comportement pseudo-ductile du CMC en traction. Un fois de plus, cette étude ne permet pas de différencier ces deux matériaux.

Finalement, la Figure V.3.8 démontre un phénomène de microfissuration de la matrice cohérent avec le comportement mécanique du CMC que ce soit pour le composite de référence ou celui fabriqué à partir des tissus de l'essai 4 a.



Figure V.3.8 : Clichés MEB de l'éprouvette CMC à partir du tissu de l'essai 4 a.

3.3. Conclusion

A température ambiante, les propriétés mécaniques des CMCs fabriqués à partir de différents tissus, dont un traité selon le procédé Safran Ceramics, sont très proches. Les écarts observés au niveau de leur module d'élasticité et de leur contrainte à la rupture sont du même ordre de grandeur que l'erreur sur la mesure (environ 10%). Ainsi, il est possible d'obtenir une interface carbonée par voie hydrothermale avec des propriétés physico-chimiques similaires à celle obtenue par traitement acide à la surface de la fibre Nicalon et qui, de surcroît, joue correctement son rôle lors de la sollicitation mécanique du CMC. En effet, les petits tronçons de matrice autour de la fibre (Figure V. 3.8) atteste de la microfissuration de la matrice qui est caractéristique du transfert multiple des charges qui s'effectue de la matrice vers la fibre. Ce phénomène est alors significatif d'une interface ayant de fortes propriétés d'adhésion.

Pour les deux éprouvettes analysées (qui ont été fabriquées à partir de tissus référence et de tissus issus de l'essai 4 a), l'interface semble donc suffisamment compatible avec les deux autres phases pour éviter la propagation des fissures à travers la matrice.

De même, d'après l'étude des faciès de rupture, nous avons une très bonne certitude quant à la présence du film C à la fois sur la surface de la fibre déchaussée et sur la matrice, à l'endroit de la décohésion. Par conséquent, la rupture entre la fibre et la matrice a bien eu lieu à l'interface, permettant ainsi d'éviter la rupture prématurée du matériau.

4. Conclusion

Pour permettre la fabrication des CMCs, le procédé de traitement sur mèches a donc été adapté au traitement des fibres sous forme de tissus 2,5D. Outre les modifications techniques mises en place, il a été nécessaire d'étudier l'efficacité et l'homogénéité du traitement des fibres présentes en surface comme en profondeur des tissus. Pour cela, la réalisation de nos premiers essais s'est appuyée sur les résultats de l'étude paramétrique sur mèche de fibres.

Des résultats satisfaisants ont été obtenus, mais un manque d'homogénéité du traitement est à l'origine de la réalisation de plusieurs autres essais. En plus de la modification des paramètres opératoires classiques (temps de contact et débit), l'optimisation du procédé a nécessité la mise en place de deux nouvelles stratégies. Tout d'abord, l'utilisation d'un milieu solvothermal permet de diminuer l'efficacité de la réaction et d'améliorer l'homogénéité du traitement des fibres. Cependant, le taux de SiCO riche en oxygène et de C à la surface du tissu n'étant pas dans les spécifications, une seconde stratégie a été développée. Cette approche consiste en l'utilisation d'un diffuseur du milieu réactif dans le réacteur. Cela a alors permis d'augmenter et d'homogénéiser la zone de contact entre l'eau et le tissu. Ainsi, l'efficacité et l'homogénéité du procédé ont été améliorées. Cependant, il est noté un cas très particulier pour lequel les propriétés des tissus sont très supérieures aux autres traitements. En effet, dans le cas d'un très faible débit (et l'utilisation du diffuseur), un temps de contact prolongé associé à une régénération minimale du milieu de réaction ont fortement favorisé l'hydrolyse des atomes Si. Il en résulte des épaisseurs de C très homogènes du fait d'un plus faible impact des facteurs cinétiques sur l'hydrolyse. Enfin, l'étude des propriétés mécaniques des composites possédant une interphase légèrement différente mais optimisée d'après les caractéristiques des propriétés de surface de la fibre de référence (traitée selon le procédé Safran Ceramics), a permis de valider l'intérêt et l'efficacité de notre procédé hydrothermal. Egalement, il ne peut remplacer celui déjà existant que s'il est industriellement processable et économiquement viable. Ce sont donc de futurs développements à considérer pour la poursuite du projet.

Pour terminer, ni les essais mécaniques ni l'étude du faciès de rupture de certaines éprouvettes n'ont pu aider à la discrimination des CMCs en fonction de leur compatibilité fibre/matrice. Ainsi, les propriétés physico-chimiques de l'interface (telles que la composition chimique, la rugosité, l'épaisseur de la couche de C et l'homogénéité de traitement) semble peu disparates pour pouvoir générer de réelles différences en terme de compatibilité fibre/matrice. Ceci laisse également entrevoir une interdépendance de tous ces paramètres. L'intérêt de prochains essais pourrait se porter sur l'étude d'interphases complexes et de natures très différentes afin d'identifier au mieux les paramètres les plus influents à l'échelle du composite puisque, désormais, l'homogénéité et l'efficacité de notre procédé ont été démontrées.

Conclusion Générale

Cette thèse a porté sur l'étude et le développement d'un procédé propre et innovant du traitement de surface de fibres céramiques en conditions hydrothermales.

Le contexte de l'étude était de modifier les propriétés physico-chimiques de la surface de la fibre SiC en vue de la compatibiliser avec l'interphase de pyrocarbone et permettre, ainsi, une intégration optimale de ces fibres dans une matrice SiC. Cette fonctionnalisation, suivie par le dépôt de l'interphase, permet d'assurer d'excellentes propriétés thermomécaniques du composite à matrice céramique (CMC).

Ce traitement de surface des fibres SiC de première génération a été développé par la société Safran Ceramics. Plus précisément, la modification des propriétés chimiques de la surface de la fibre est réalisée par trempage dans des bains d'acide et se déroule en trois étapes.

Cependant, une réglementation de plus en plus stricte concernant le respect de l'environnement amène les entreprises à développer des technologies propres pour répondre à de nouveaux besoins. Par exemple, il est intéressant de pouvoir substituer le procédé de fonctionnalisation par voie acide par un nouveau plus propre et plus rapide permettant d'obtenir des propriétés de surface semblables. C'est ainsi qu'une étude conjointe avec le groupe Fluides Supercritiques de l'ICMCB a été réalisée et a pu vérifier la possibilité de modifier la surface de ces fibres en conditions hydrothermales suite à l'attaque des atomes de Si (entre 200 et 350°C et de 10 à 25 MPa).

Ces travaux de thèse ont donc permis de répondre à plusieurs objectifs : un aspect *chimie*, avec une étude mécanistique et cinétique de la réaction d'hydrolyse, un aspect *procédé*, avec une étude paramétrique pour optimiser les propriétés physico-chimiques des fibres et, un aspect *matériaux*, avec l'étude des propriétés mécaniques de CMCs fabriqués à partir de tissus 2,5D traités par voie hydrothermale.

Pour répondre à ces attentes, nous avons tout d'abord étudié la littérature. Dans l'état de l'art, nous avons pu souligner l'intérêt grandissant des matériaux à base de SiC et, plus particulièrement, les CMCs à base de fibres et de matrices SiC, qui possèdent une bonne tenue mécanique à haute température et pour des temps d'utilisation qui sont amenés à augmenter au fur et à mesure des avancées technologiques. De plus, du fait de leur légèreté et de leur haute performance, les CMCs ont des applications en tant que matériaux thermostrostructuraux pour l'aéronautique.

D'après la littérature, différents modèles ont été proposés pour expliquer la réactivité du SiC dans des milieux hydrothermaux. D'après Yoshimura et al., à partir de 500°C et 10 MPa, l'oxydation du matériau fait croître une couche de silice à sa surface [Yoshimura, 1986]. Cette couche est protectrice envers le matériau puisqu'elle permet de ralentir la diffusion de l'eau.

D'après Hirayama et al., lorsque le SiC est en contact avec de la vapeur d'eau à 290°C, il subit une forte dégradation du fait de la formation d'une silice hydrosoluble peu adhérente et peu protectrice [Hirayama, 1989]. Il met en évidence que dans cette gamme de température, la vitesse de la réaction dépend du pH du milieu. Ainsi, les réactions chimiques de ce dernier modèle sont des réactions d'hydrolyses. Cette observation est en accord avec le modèle développé par Allongue pour la dissolution de cristaux de Si dans une solution basique à température et pression ambiantes [Allongue, 1992]. Finalement, quelques années plus tard, Gogotsi et al. [Gogotsi, 1994c] ont découvert la possibilité de générer un film de C par interaction d'une fibre SiC avec un milieu haute température et haute pression (de 400 à 800°C et de 10 à 100 MPa). Ils ont montré que le rapport $H_2O:SiC$ déterminait les produits de réaction. En effet, pour un rapport spécifique de 2:1, du C et de la silice se forment mais la silice se dissout dans l'eau. Ceci n'est plus favorable dès lors que le rapport molaire est différent.

En conclusion, plusieurs gammes de températures et de pressions ont été étudiées dans la littérature. Egalement, toutes les expériences ont été réalisées dans un système fermé de petit volume et pour des temps de contact longs (entre 24 et 72 h) en opposition avec notre procédé qui fonctionne selon un mode semi-continu. Dans ce dernier cas, les temps de contact sont abaissés à la dizaine de minutes du fait d'une cinétique accélérée.

De plus, notre traitement hydrothermal permet la croissance d'une couche de C dans des conditions de température et pression très modérées (de 200 à 350°C et de 10 à 25 MPa). Au travers de l'étude paramétrique, nous avons démontré l'influence quasi-linéaire du débit et du temps de réaction sur la croissance de la couche de C et l'influence significative de la température. L'avantage majeur d'un tel procédé est d'avoir accès à un fin niveau de contrôle de l'épaisseur de la couche de C. De plus, les conditions de traitement permettent d'envisager une possible industrialisation du procédé.

L'efficacité du traitement dans des conditions modérées par rapport au procédé proposé par Gogotsi et al. est liée aux propriétés physico-chimiques de l'eau dans ces conditions. Plus précisément, le produit ionique de l'eau étant maximal dans ce domaine, la forte concentration des ions HO^- et H^+ va favoriser les réactions d'hydrolyse. Nous avons donc proposé que le traitement de la surface des fibres SiC de première génération s'effectue selon le mécanisme suivant : tout d'abord, les réactions d'hydrolyse successives des atomes de Si par l'eau mènent à la formation d'espèces silylées solubles dans le milieu de réaction. Suite à l'appauvrissement de la surface en atome de Si, elle s'enrichit en atome de C sur une certaine épaisseur. Egalement, nous nous sommes intéressés à la structure et à l'hybridation des atomes de C. Pour cela, une étude a été réalisée sur différents matériaux C et à partir de trois techniques : EELS, XPS et spectroscopie Raman afin de valider leur justesse et l'interprétation des résultats. Après avoir validé la technique XPS, il apparaît que les C de la couche sont amorphes et possèdent une hybridation mixte sp^2/sp^3 avec une majorité de sp^3 (60%). D'après la littérature, cela serait induit par la structure des phases SiOC et SiC. Ainsi, la

couche de C fait partie du groupe des carbones amorphes tétraédriques hydrogénés dans la classification des « Diamond-Like-Carbon ».

Finalement, ce mécanisme corrèle avec les résultats des analyses du milieu de réaction après traitement puisque l'acide silicique a été identifié en faible concentration par RMN ^{29}Si . Suite au traitement des fibres avec de l'éthanol comme solvant, aucune modification de leur surface n'a été possible. En effet, seul l'ajout d'eau dans ce milieu a permis la croissance d'une couche de C. Ceci montre le rôle essentiel de l'eau dans le mécanisme de formation du C et l'influence de la nature du milieu sur l'efficacité du traitement.

Afin de valider le mécanisme, une étude thermodynamique des phases présentes dans la fibre (SiC , C, SiO_2) a été conduite en milieu hydrothermal. Ces essais préliminaires ont révélé que la silice était extrêmement stable dans des conditions théoriques au plus proches de nos conditions expérimentales. En effet, le mode de fonctionnement en semi-continu implique que le temps de contact entre les réactifs est très court et que la régénération du milieu réactif est importante. Ainsi, les cinétiques des réactions sont accélérées et notre système suit un régime cinétique plutôt que thermodynamique. De plus, la silice recouvrant la surface de la fibre avant traitement et le C créé après traitement sont de nature amorphe. Or, uniquement les phases cristallines ont pu être utilisées lors des simulations thermodynamiques. Ceci peut donc expliquer, à la fois, l'attaque de la phase SiCO riche en oxygène qui comporte des tétraèdres SiO_4 et la formation de C lors du traitement hydrothermal de nos fibres bien que cela n'ait pas été confirmé lors de l'étude théorique.

Nous avons finalement complété ces études mécanistique et thermodynamique par un suivi cinétique de la réaction d'hydrolyse. Etant donné le mode de fonctionnement de notre procédé, le suivi de la réaction a été réalisé en fonction de la quantité d'eau utilisée plutôt que le temps de réaction car nous possédons un paramètre supplémentaire lors de nos expériences qui est le débit. Pour cela, la quantité de Si totale extraite a été déterminée à chaque fin d'expériences et pour différentes températures. Son évolution est quasi linéaire avec la quantité d'eau utilisée. En effet, l'eau est présent en large excès dans le système car il joue un double rôle, celui de solvant et de réactif. De même, la quantité totale de Si présente initialement dans le système a été considérée comme abondante du fait de la régénération de l'interface où se déroule les réactions chimiques. De ce fait, la concentration des réactifs (eau et Si) n'influe pas sur la vitesse de réaction de l'hydrolyse. De même, la croissance de la couche de C a montré un comportement linéaire avec la quantité d'eau utilisée. Ceci confirme que les phénomènes de diffusion de l'eau à travers la couche de C pour atteindre l'interface SiC/C ne limitent pas notre procédé. Ce dernier est limité par la réaction chimique ayant lieu à l'interface, en accord avec le suivi cinétique de la réaction d'hydrolyse. Egalement, la valeur de l'énergie d'activation globale a été calculée. Elle est de l'ordre de celle de la dissolution de la silice amorphe dans un milieu aqueux, à la fois dans des conditions de température et pression ambiantes et dans le domaine supercritique de l'eau.

En conclusion, il est apparu que l'étape cinétiquement limitante du procédé pouvait être les réactions de hydratation/dissolution de la silice amorphe dans le milieu réactif.

Suite à la compréhension de ces phénomènes, le procédé a été développé dans le but de réaliser le traitement des fibres sous forme de tissus. Pour cela, plusieurs expériences dans un réacteur d'une capacité de 2,3 L ont été nécessaires à l'optimisation du traitement tant au niveau de son efficacité que de son homogénéité. En effet, pour cette dernière étude, les objectifs étaient d'obtenir des fibres possédant des propriétés de surface semblables à celles obtenues suite au traitement effectué par Safran Ceramics. C'est-à-dire, un taux de C supérieur à 70 %at. et une élimination complète de la phase SiCO riche en oxygène à leur surface avec une couche de C d'une épaisseur inférieure à 50 nm. Ces propriétés doivent également être homogènes sur toute la surface des tissus et à l'intérieur de celui-ci car composé d'une dizaine de plis. Deux méthodes ont donc permis d'atteindre ces objectifs : l'utilisation d'un milieu réactif composé d'un mélange eau/éthanol pour diminuer la cinétique de la réaction d'hydrolyse et l'utilisation d'un diffuseur avec un milieu 100% eau afin d'optimiser et d'homogénéiser le contact des fibres avec le flux d'eau. Finalement, les CMCs fabriqués à partir de quelques uns des tissus traités par voie hydrothermale ont révélé des propriétés mécaniques identiques à celle du matériau de référence fabriqué à partir des tissus traités par Safran Ceramics.

D'après l'énoncé des résultats, tous les objectifs de la thèse ont été atteints et le procédé hydrothermal a pu être qualifié.

Quant aux perspectives de ce travail, nous pouvons citer le développement d'un dispositif expérimental pour le suivi *in situ* de la réaction en conditions hydrothermales via spectroscopie Raman. Puisque la spectroscopie Raman rend accessible des informations concernant la structure du C au travers des rapports d'intensités et des largeurs des bandes D, G et G', il serait intéressant de suivre leur évolution lors de la création de la couche de C. Pour cela, un dispositif expérimental a été développé afin de réaliser des analyses optiques *in situ* dans des conditions élevées de pression et de température. La cellule saphir faisant office de réacteur transparent peut résister à une température de 300°C sous une pression de 15 MPa. Elle permet la mise en œuvre de réactifs liquides, gazeux et solides sous différentes formes (poudres et fibres). De plus, le dispositif est simple, peu coûteux, facile d'utilisation et le saphir possède une grande inertie chimique avec la plupart des composés. Aussi, l'efficacité du dispositif à suivre l'évolution et la formation d'une couche de C en conditions hydrothermales a été testée lors d'une étude préliminaire détaillée en Annexe 12. Cet outil de diagnostic optique *in situ* est en cours de développement pour le suivi de la croissance de différent types de matériaux, par spectroscopie Raman ou microscopie optique.

Pour terminer, des travaux dans le cadre de l'Institut de Recherche Technologique (IRT) localisé à Bordeaux vont permettre d'augmenter la maturité du procédé de traitement des fibres SiC par voie hydrothermale.

Références Bibliographiques

- [Acheson, 1892] Acheson, E. G. (1892). British patent, 17:911.
- [Acheson, 1896] Acheson, E. G. (1896). *Manufacture of graphite*. US patent, n°568,323.
- [Adachi, 1983] Adachi, Y., & Lu, B. C. -Y. (1983). Supercritical fluid extraction with carbon dioxide and ethylene. *Fluid Phase Equilibria*, 14, 147-156.
- [Adamsky, 1959] Adamsky, R. F. (1959). Oxidation of silicon carbide in the temperature range 1200 to 1500°C. *The Journal of Physical Chemistry*, 63(2), 305-307.
- [Ahn, 2001] Ahn, H. -S., Chizhik, S. A., Dubravin, A. M., Kazachenko, V. P., & Popov, V. V. (2001). Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings. *Wear*, 249(7), 617-625.
- [Ainger, 1966] Ainger, F. W. (1966). The formation and devitrification of oxides on silicon. *Journal of Materials Science*, 1(1), 1-13.
- [Akaishi, 2001] Akaishi, M., Kumar, M. D. S., Kanda, H., & Yamaoka, S. (2001). Reactions between carbon and a reduced C-O-H fluid under diamond-stable HP-HT condition. *Diamond and Related Materials*, 10(12), 2125-2130.
- [Akerlof, 1932] Akerlof, G. (1932). Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, 54(11), 4125-4139.
- [Akhavan, 2010] Akhavan, O. (2010). The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets. *Carbon*, 48(2), 509-519.
- [Akita, 2001] Akita, N., Konishi, Y., Ogura, S., Imamura, M., Hu, Y. H., & Shi, X. (2001). Comparison of deposition methods for ultra thin DLC overcoat film for MR head. *Diamond and Related Materials*, 10(3), 1017-1023.
- [Akiya, 2002] Akiya, N., & Savage, P. E. (2002). Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical Reviews*, 102(8), 2725-50.
- [Albright, 1946] Albright, P. S., & Gosting, L. J. (1946). Dielectric constants of the methanol-water system from 5 to 55° 1. *Journal of the American Chemical Society*, 68(6), 1061-1063.
- [Alben, 1975] Alben, R., Weaire, D., Smith Jr, J. E., & Brodsky, M. H. (1975). Vibrational properties of amorphous si and ge. *Physical Review B*, 11(6), 2271.
- [Allongue, 1992] Allongue, P., Brune, H., & Gerischer, H. (1992). In situ STM observations of the etching of n-Si (111) in NaOH solutions. *Surface Science*, 275(3), 414-423.
- [Allongue, 1993] Allongue, P., Costa-Kieling, V. and Gerischer, H. (1993). Etching of Silicon in NaOH Solutions, Part II. Electrochemical studies of n-Si(111) and (100) and mechanism of the dissolution. *Journal of Electrochemical Society*, 140(4), 1018-1026.
- [Antill, 1970] Antill, J. E., & Warburton, J. B. (1970). Oxidation of silicon and silicon carbide in gaseous atmospheres at 1000-1300 °C. *Advisory Group for Aerospace Research and Development (Hrsg.): Reactions Between Solids and Gases, Paris*.
- [Aveston, 1971] Aveston, J., Cooper, G. A. & Kelly, A. (1971). Single and multiple fracture. In *The Properties of Fibre Composites*, Conference Proceedings, National physical Laboratory. IPC Science and Technology Press Ltd.
- [Badzian, 1993] Badzian, A., & Badzian, T. (1993). Diamond homoepitaxy by chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 2(2), 147-157.
- [Bandura, 2006] Bandura, A.V. & Lvov, S.N., 2006, The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density, *Journal of physical and chemical reference data*, 35(1), pp. 15-30.
- [Barabási, 1995] Barabási, A. -L., & Stanley, H. E. (1995). *Fractal concepts in surface growth*. New York, NY, USA: Press Syndicate of the University of Cambridge.
- [Barbillat, 1999] Barbillat, J., Bougeard, D., Buntinx, G., Delhay, M., Dhamelincourt, P., & Fillaux, F. (1999). Spéctrométrie Raman. *Technique De L'Ingénieur, Référence P2865*.

- [Barringer, 2007] Barringer, E., Faiztompkins, Z., Feinroth, H., Allen, T., Lance, M., Meyer, H., Lara-Curzio, E. (2007). Corrosion of CVD Silicon Carbide in 500°C Supercritical Water. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(1), 315-318.
- [Bart, 2006] Bart, J. C. J. (2006). *Plastics additives : Advanced industrial analysis*. Amsterdam ; Washington, DC: IOS Press.
- [Basavalingu, 2001] Basavalingu, B., Calderon-Moreno, J. M., Byrappa, K., Gogotsi, Y. G., & Yoshimura, M. (2001). Decomposition of silicon carbide in the presence of organic compounds under hydrothermal conditions. *Carbon*, 39(11), 1763-1767.
- [Bazaev, 2007] Bazaev, A. R., Abdulagatov, I. M., Bazaev, E. A., & Abdurashidova, A. (2007). (P, v, T, x) measurements of $\{(1-x)\text{H}_2\text{O} + x\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}$ mixtures in the near-critical and supercritical regions. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39(3), 385-411.
- [Bény, 1985] Beny, C., & Rouzaud, J. N. (1985). Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy. In *Scanning Electronic Microscopy* (Vol. 12, p. 119-132). AMF O'Hare, Chicago : S. E. M., Inc.
- [Berger, 1988] Berger, S. D., McKenzie, D. R., & Martin, P. J. (1988). EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films. *Philosophical Magazine Letters*, 57(6), 285-290.
- [Bertoni, 2008] Bertoni, G., & Verbeeck, J. (2008). Accuracy and precision in model based EELS quantification. *Ultramicroscopy*, 108(8), 782-90.
- [Bertrand, 2001] Bertrand, S., Pailler, R., & Lamon, J. (2001). Influence of strong fiber/coating interfaces on the mechanical behavior and lifetime of hi-nicalon/(pyc/sic) n/sic minicomposites. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(4), 787-794.
- [Bhatia, 1999] Bhatia, C. S., Fong, W., Chen, C. -Y., Wei, J., Bogy, D. B., Anders, S. & Tammler, Stöhr, J. (1999). Tribo-chemistry at the head/disk interface. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 35(2), 910-915.
- [Bhatt, 1989] Bhatt, R. T. (1989). *Oxidation effects on the mechanical properties of sic fiber-reinforced reaction-bonded silicon nitride matrix composites* (Technical Report 89-C-018). NASA Technical Memorandum 102360.
- [Biernacki, 1997] Biernacki, J. & Venkateswaran, V. (1997). Scaling technology for production of continuous ceramic fiber. *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 18(3), 73-85.
- [Bodet, 1995] Bodet, R., Jia, N., & Tressler, R. E. (1995). Thermomechanical stability of Nicalon fibres in a carbon monoxide environment. *Journal of the European Ceramic Society*, 15(10), 997-1006.
- [Bock, 1970] Bock, J. A. N., & Su, G. -J. (1970). Interpretation of the infrared spectra of fused silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(2), 69-73.
- [Briggs, 1990] Briggs, D., & Seah, M. P. (1990). *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy: Practical surface analysis* (second ed., Vol. 1, p. 207). New York: John Wiley & Sons.
- [Bröll, 1999] Bröll, D., Kaul, C., Krämer, A., Krammer, P., Richter, T., Jung, M., . . . Zehner, P. (1999). Chemistry in supercritical water. *Angewandte Chemie International Edition*, 38(20), 2998-3014.
- [Brückner, 1971] Brückner, R. (1971). Metastable equilibrium density of hydroxyl-free synthetic vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 5(4), 281-285.
- [Bruley, 1995] Bruley, J., Williams, D. B., Cuomo, J. J., & Pappas, D. P. (1995). Quantitative near-edge structure analysis of diamond-like carbon in the electron microscope using a two-window method. *Journal of Microscopy*, 180(1), 22-32.
- [Brunauer, 1938] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- [Bundy, 1980] Bundy, F. P. (1980). The P, T phase and reaction diagram for elemental carbon, 1979. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 85(B12), 6930-6936.
- [Bunsell, 2000] Bunsell, A. R., & Berger, M. -H. (2000). Fine diameter ceramic fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(13), 2249-2260.
- [Bunsell, 2006] Bunsell, A. R., & Piant, A. (2006). A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres. *Journal of Materials Science*, 41(3), 823-839.

- [Byrappa, 2013] Byrappa, K., & Yoshimura, M. (2013). 1 - Hydrothermal Technology—Principles and Applications, In *Handbook of Hydrothermal Technology* (second ed., pp. 1-49). Oxford: William Andrew Publishing.
- [Calderon-Moreno, 2000] Calderon-Moreno, J. M., Swamy, S. S., Fujino, T., & Yoshimura, M. (2000). Carbon nanocells and nanotubes grown in hydrothermal fluids. *Chemical Physics Letters*, 329(3), 317-322.
- [Calderon-Moreno, 2006] Calderon-Moreno, J. M. (2006). Stability of diamond-like carbon in hydrothermal conditions. *Diamond and Related Materials*, 15(4), 958-961.
- [Cambaz, 2006] Cambaz, Z. G., Yushin, G. N., Gogotsi, Y., Vyshnyakova, K. L., & Pereselentseva, L. N. (2006). Formation of carbide-derived carbon on B-silicon carbide whiskers. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2), 509-514.
- [Cappelen, 1981] Cappelen, H., Johansen, K. H., & Motzfeldt, K. (1981). Oxidation of silicon carbide in oxygen and water vapor at 1500 °C. *Acta Chemica Scandinavia A*, 35(4).
- [Carroll, 2003] Carroll, B., Gogotsi, Y., Kovalchenko, A., Erdemir, A., & McNallan, M. J. (2003). Effect of humidity on the tribological properties of carbide-derived carbon (CDC) films on silicon carbide. *Tribology Letters*, 15(1), 51-55.
- [Casiraghi, 2003] Casiraghi, C., Ferrari, A. C., Ohr, R., Flewitt, A. J., Chu, D. P., & Robertson, J. (2003). Dynamic roughening of tetrahedral amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 91(22), 226104.
- [Casiraghi, 2005] Casiraghi, C., Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2005). The smoothness of tetrahedral amorphous carbon. *Diamond and Related Materials*, 14(3), 913-920.
- [Chan, 1989] Chan, S. H. (1989). A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics*, 18(1-2), 49-56.
- [Chang, 2000] Chang, K. C., Nuhfer, N. T., Porter, L. M., & Wahab, Q. (2000). High-carbon concentrations at the silicon dioxide-silicon carbide interface identified by electron energy loss spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 77, 2186.
- [Chaudhry, 1989] Chaudhry, M. I. (1989). A study of native oxides of B-SiC using auger electron spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 4(2), 404-407.
- [Chen, 2003] Chen, L., Behlau, G., & McNallan, Y. G. M. (2003). Carbide Derived Carbon (CDC) coatings for tyranno ZMI SiC fibers. In *27th annual cocoa beach conference on advanced ceramics and composites: A: Ceramic engineering and science proceedings* (W. M. Kriven and H.-T. Lin ed., Vol. 24, Issue 3, p. 57). Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc.
- [Childs, 1995] Childs, K. D., Carlson, B. A., LaVanier, L. A., Moulder, J. F., Paul, D. F., Stickle, W. F., & Watson, D. G. (1995). In C. L. Hedberg (Ed.), *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (third ed.). MN, USA : Physical Electronics
- [Corman, 2005] Corman, G. S., & Luthra, K. L. (2005). Silicon melt infiltrated ceramic composites (hipercomp). In *Handbook of ceramic composites* (pp. 99-115). Springer.
- [Costello, 1981] Costello, J. A., & Tressler, R. E. (1981). Oxidation kinetics of hot-pressed and sintered α -sic. *Journal of the American Ceramic Society*, 64(6), 327-331.
- [Costello, 1986] Costello, J. A., & Tressler, R. E. (1986). Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I, in dry oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(9), 674-681.
- [Cuesta, 1994] Cuesta, A., Dhamelinourt, P., Laureyns, J., Martinez-Alonso, A., & Tascón, J. M. D. (1994). Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 32(8), 1523-1532.
- [Cui, 2010] Cui, W. G., Lai, Q. B., Zhang, L., & Wang, F. M. (2010). Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy. *Surface and Coatings Technology*, 205(7), 1995-1999.
- [Davis, 1998] Davis, C. A., Amaratunga, G. A. J., & Knowles, K. M. (1998). Growth mechanism and cross-sectional structure of tetrahedral amorphous carbon thin films. *Physical Review Letters*, 80(15), 3280.
- [Deal, 1965] Deal, B. E., & Grove, A. S. (1965). General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12), 3770-3778.

- [Delcamp, 2012] Delcamp, A., Maillé, L., Rufino, B., Mazerat, S., Pailler, R., Guette, A., Weisbecker, P., Plaisantin, H., Philippe, E. and Loison, S. (2010). In-situ processing of carbon coatings on the surface of SiC-based fibers. *Surface and Coatings Technology*, 205(3), 703 - 709.
- [Delverdier, 1993] Delverdier, O., Monthieux, M., Mocaer, D., & Pailler, R. (1993). Thermal behavior of polymer-derived ceramics. I. Si-C and Si-C-O systems both commercial and new polycarbosilane (PCS) precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 12(1), 27-41.
- [Devries, 1990] Devries, R. C. (1990). Hydrothermal carbon: A review from carbon in herkimer diamonds to that in real diamonds. In *Advanced Ceramics III* (pp. 181-205). Springer.
- [Diaz, 1996] Diaz, J., Paolicelli, G., Ferrer, S., & Comin, F. (1996). Separation of the sp³ and sp² components in the c1s photoemission spectra of amorphous carbon films. *Physical Review B*, 54(11), 8064.
- [Dicarlo, 1998] DiCarlo, J. A., & Yun, H. M. (1998). Microstructural factors affecting creep-rupture failure of ceramic fibers and composites. *Ceramic Transactions*, 99, 119-134.
- [Dicarlo, 2005a] DiCarlo, J. A., & Yun, H. -M. (2005). Non-oxide (silicon carbide) fibers. In *Handbook of ceramic composites* (pp. 33-52). Springer.
- [Dicarlo, 2005b] DiCarlo, J. A., Yun, H. -M., Morscher, G. N., & Bhatt, R. T. (2005). SiC/SiC composites for 1200 °C and above. In *Handbook of ceramic composites* (pp. 77-98). Springer.
- [Dietze, 1994] Dietze, P. E., & Xu, Y. (1994). Mechanism for the general base catalyzed solvolysis of silyl ethers. *The Journal of Organic Chemistry*, 59(17), 5010-5016.
- [Dietzel, 2000] Dietzel, M. (2000). Dissolution of silicates and the stabilité of polysilicic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19), 3275-3281.
- [Distefano, 1980] Distefano, G., Guerra, M., Jones, D., Modelli, A., & Colonna, F. P. (1980). Experimental and theoretical study of intense shake-up structures in the XPS spectra of nitrobenzenes and nitrosobenzenes. *Chemical Physics*, 52(3), 389-398.
- [Donnet, 2007] Donnet, C., & Erdemir, A. (2007). Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications. Springer Science & Business Media.
- [Doremus, 1969] Doremus, R. H. (1969). The diffusion of water in fused silica in reactivity of solids. In J. W. Mitchell & R. C. Devries (Eds.), *Reactivity of Solids* (pp. 667-673). Wiley, New York.
- [Eck, 2008] Eck, J., Balat-Pichelin, M., Charpentier, L., Bêche, E., & Audubert, F. (2008). Behavior of SiC at high temperature under helium with low oxygen partial pressure. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(15), 2995-3004.
- [Egerton, 1996] Egerton, R. F. (1996). Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope. New York: Plenum Press.
- [Ervin, 1958] Ervin, G. (1958). Oxidation behavior of silicon carbide, *Journal of American Ceramic Society*, 41(9), 347-352.
- [Fallon, 1993] Fallon, P. J., & Brown, L. M. (1993). Analysis of chemical-vapour-deposited diamond grain boundaries using transmission electron microscopy and parallel electron energy loss spectroscopy in a scanning transmission electron microscope. *Diamond and Related Materials*, 2(5), 1004-1011.
- [Family, 1985] Family, F., & Vicsek, V. (1985). Scaling of the active zone in the eden process on percolation networks and the ballistic deposition model. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 18(2), L75.
- [Faure, 2013] Faure, C., Teulé-Gay, L., & Poulon-Quintin, A. (2013). Mechanisms of time-modulated polarized nano-crystalline diamond growth. *Surface & Coatings Technology*, 222, 97-103.
- [Fernández, 1995] Fernández, D. P., Mulev, Y., Goodwin, A. R. H., & Sengers, J. M. H. L. (1995). A database for the static dielectric constant of water and steam. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24(1), 33-70.
- [Ferrari, 1999] Ferrari, A. C., Kleinsorge, B., Morrison, N. A., Hart, A., Stolojan, V., & Robertson, J. (1999). Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon. *Journal of Applied Physics*, 85(10), 7191-7197.
- [Ferrari, 2000] Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095.

- [Ferrari, 2006] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., . . . Roth, S. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 187401.
- [Fleming, 1986] Fleming, B. A. (1986). Kinetics of reaction between silicic acid and amorphous silica surfaces in nacl solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 110(1), 40-64.
- [Fileti, 2004] Fileti, E. E., Chaudhuri, P., & Canuto, S. (2004). Relative strength of hydrogen bond interaction in alcohol-water complexes. *Chemical Physics Letters*, 400(4), 494-499.
- [Filik, 2003] Filik, J., May, P. W., Pearce, S. R. J., Wild, R. K., & Hallam, K. R. (2003). XPS and laser raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials*, 12(3), 974-978.
- [Filsinger, 1990] Filsinger, D. H., & Bourrie, D. B. (1990). Silica to silicon: Key carbothermic reactions and kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(6), 1726-1732.
- [Fischer, 1988] Fischer, T. E. (1988). Tribochemistry. *Annual Review of Materials Science*, 18(1), 303-323.
- [Forio, 2001] Forio, P., & Lamon, J. (2001). Fatigue behavior at high temperatures in air of a 2D SiC/Si-B-C composite with a self-healing multilayered matrix. *Advances in Ceramic Matrix Composites VII*, 127-141.
- [Fournier, 1977] Fournier, R. O., & Rowe, J. J. (1977). Solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressure. *American Mineralogist*, 62, 1052-1056.
- [Franks, 1985] Franks, F., & Cambridge, U. U. (1985). *Water science reviews* (Vol. 1). Cambridge: Cambridge University Press.
- [Fuller, 1964] C. R. Fuller & F. J. Strieter. Silicon Oxidation. Paper presented at the Spring Meeting of The Electrochemical Society, Abstract No. 74, Toronto, 3-7 May 1964.
- [Futatsuki, 2010a] Futatsuki, T., Oe, T., Aoki, H., Komatsu, N., Kimura, C., & Sugino, T. (2010). Very smooth SiO₂/SiC interface formed by supercritical water oxidation at low temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(4S), 04DF18.
- [Futatsuki, 2010b] Futatsuki, T., Oe, T., Aoki, H., Komatsu, N., Kimura, C., & Sugino, T. (2010). Low-temperature oxidation of SiC surfaces by supercritical water oxidation. *Applied Surface Science*, 256(22), 6512-6517.
- [Galkin, 2005] Galkin, A. A., & Lunin, V. (2005). Subcritical and supercritical water: A universal medium for chemical reactions. *Russian Chemical Reviews*, 74(1), 21-35.
- [Galuska, 1988] Galuska, A. A., Madden, H. H., & Allred, R. E. (1988). Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon. *Applied Surface Science*, 32(3), 253-272.
- [Galvan, 2005] Galvan, D., Pei, Y. T., De Hosson, J. T. M., & Cavaleiro, A. (2005). Determination of the sp³ C content of ac films through EELS analysis in the TEM. *Surface and Coatings Technology*, 200(1), 739-743.
- [Gavrikov, 2008] Gavrikov, A., Knizhnik, A., Safonov, A., Scherbinin, A., Bagaturyants, A., Potapkin, B., Chatterjee, A., & Matocha, K. (2008). First-principles-based investigation of kinetic mechanism of sic (0001) dry oxidation including defect generation and passivation. *Journal of Applied Physics*, 104(9), 093508.
- [Gilkes, 1997] Gilkes, K. W., Sands, H. S., Batchelder, D. N., Robertson, J., & Milne, W. I. (1997). Direct observation of sp³ bonding in tetrahedral amorphous carbon using ultraviolet raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 70(15).
- [Gilkes, 1998] Gilkes, K. W. R., Sands, H. S., Batchelder, D. N., Milne, W. I., & Robertson, J. (1998). Direct observation of sp³ bonding in tetrahedral amorphous carbon UV raman spectroscopy. *Journal of Non-crystalline Solids*, 227, 612-616.
- [Gilkes, 2000] Gilkes, K. W. R., Praver, S., Nugent, K. W., Robertson, J., Sands, H. S., Lifshitz, Y., & Shi, X. (2000). Direct quantitative detection of the sp³ bonding in diamond-like carbon films using ultraviolet and visible raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 87(10), 7283-7289.
- [Glaser, 1989] Glaser, R. H., & Wilkes, G. (1989). Solid-state ²⁹Si NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 113, 73-87.

- [Gogotsi, 1992b] Gogotsi, Y. & Lavrenko, V. Corrosion of High-Performance Ceramics. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [Gogotsi, 1994a] Gogotsi, Y., & Yoshimura, M. (1994). Water effects on corrosion behavior of SiC ceramics. *MRS Bulletin*, XIX(10), 39-45.
- [Gogotsi, 1994b] Gogotsi, Y., & Yoshimura, M. (1994). Oxidation and properties degradation of SiC fibres below 850°C. *Journal of Materials Science Letters*, 13, 680-683.
- [Gogotsi, 1994c] Gogotsi, Y., & Yoshimura, M. (1994). Formation of carbon films on carbides under hydrothermal conditions. *Nature*, 367, 638-630.
- [Gogotsi, 1994d] Gogotsi, Y., & Yoshimura, M. (1994). Degradation of SiC-based fibres in high-temperature, high pressure. *Journal of Materials Science Letters*, 13(6), 395-399.
- [Gogotsi, 1995a] Gogotsi, Y.G. & Yoshimura, M. (1995). Low-temperature oxidation, hydrothermal corrosion, and their effects on properties of SiC (tyranno) fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(6), 1439-1450.
- [Gogotsi, 1995b] Gogotsi, Y., Yoshimura, M., Kakihana, M., Kanno, Y., & Shibuya, M. (1995). Hydrothermal synthesis of carbon films on SiC fibers and particles. *Ceramic Processing Science and Technology*, 243-247.
- [Gogotsi, 1995c] Gogotsi, Y. & Yoshimura, M. (1995). Degradation of SiC (Tyranno) fibres in high-temperature, high-pressure water. *Journal of materials science letters*, 14(10), pp. 755-9.
- [Gogotsi, 1996a] Gogotsi, Y., Kofstad, P., Yoshimura, M., & Nickel, K.G. (1996). Formation of sp³-bonded carbon upon hydrothermal treatment of SiC. *Diamond and Related Materials*, 5(2), 151-162.
- [Gogotsi, 1996b] Gogotsi, Y., Nickel, K.G., Bahloul-Hourlier, D., Merle-Mejean, T., Khomenko, G.E., Skjerlie, K.P. (1996). Structure of carbon produced hydrothermal treatment of β -SiC powder. *Journal of Materials Chemistry*, 6(4), 595-604.
- [Gogotsi, 1997a] Gogotsi, Y. G., Jeon, I. -D., & McNallan, M. J. (1997). Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases. *Journal of Materials Chemistry*, 7(9), 1841-1848.
- [Gogotsi, 1997b] Gogotsi, Y., & Nickel, K.G. (1997). Hydrothermal synthesis of diamond: challenges and opportunities. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 18(4), 747-754.
- [Gogotsi, 1998] Gogotsi, Y., Kraft, T., Nickel, K. G., & Zvanut, M. E. (1998). Hydrothermal behavior of diamond. *Diamond and Related Materials*, 7(10), 1459-1465.
- [Gogotsi, 2000] Gogotsi, Y. (2000). Nanostructure Carbon Coatings. *NATO Advanced Research Workshop on Nanostructured Films and Coating. Series 3: High Technology, Volume 78*, 25-40.
- [Gogotsi, 2001] Gogotsi, Y., Welz, S., Ersoy, D. A., & McNallan, M. J. (2001). Conversion of silicon carbide to crystalline diamond-structured carbon at ambient pressure. *Nature*, 411(6835), 283-7.
- [Gogotsi, 2003] Gogotsi, Y., Nikitin, A., Ye, H., Zhou, W., Fischer, J. E., Yi, B., Foley, H. C., Barsoum, M. W. (2003). Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nature Materials*, 2(9), 591-4.
- [Gouadec, 2007] Gouadec, G., & Colomban, P. (2007). Raman spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53(1), 1-56.
- [Goudarzi, 2012] Goudarzi, N. (2012). Silicon-29 NMR spectroscopy study of the effect of tetraphenylammonium (TPA) as a template on distribution of silicate species on alkaline aqueous and alcoholic silicate solutions. *Applied Magnetic Resonance*, 44(4), 469-478.
- [Greenler, 1962] Greenler, R. G. (1962). Infrared study of the adsorption of methanol and ethanol on aluminum oxide. *The Journal of Chemical Physics*, 37(9), 2094-2100.
- [Greil, 1990] Greil, P. (1990). Thermodynamic calculations of si-co fiber stability in ceramic matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 6(1), 53-64.
- [Gulbransen, 1966] Gulbransen, E. A., Andrew, K. F., & Brassart, F. A. (1966). The oxidation of silicon carbide at 1150 to 1400°C and at 9×10^{-3} to 5×10^{-1} torr oxygen pressure. *Journal of the Electrochemical Society*, 113(12), 1311-1314.

- [Gulbransen, 1972] Gulbransen, E. A., & Jansson, S. A. (1972). The high-temperature oxidation, reduction, and volatilization reactions of silicon and silicon carbide. *Oxidation of Metals*, 4(3), 181-201.
- [Gupta, 1995] Gupta, B. K., & Bhushan, B. (1995). Micromechanical properties of amorphous carbon coatings deposited by different deposition techniques. *Thin Solid Films*, 270(1), 391-398.
- [Hallum, 1988] Hallum, G. W., & Herbell, T. P. (1988). Effect of high-temperature hydrogen exposure on sintered alpha-SiC. *Advanced Ceramic Materials*, 3(2), 171-175.
- [Haenel, 1992] Haenel, M. W. (1992). Recent progress in coal structure research. *Fuel*, 71(11), 1211-1223.
- [Harris, 1975] Harris, R. C. A. (1975). Oxidation of 6h- α silicon carbide platelets. *Journal of the American Ceramic Society*, 58(1-2), 7-9.
- [Hasegawa, 1983] Hasegawa, Y., & Okamura, K. (1983). Synthesis of continuous silicon carbide fibre. *Journal of Materials Science*, 18(12), 3633-3648.
- [Hasegawa, 1986] Hasegawa, Y., & Okamura, K. (1986). Synthesis of continuous silicon carbide fibre. *Journal of Materials Science*, 21(1), 321-328.
- [Heiserman, 1992] Heiserman, D. L. (1992). Exploring chemical elements and their compounds. Blue Ridge Summit, PA: Tab Books.
- [Henager, 2008] Henager, C. H., Schemer-Kohn, A. L., Pitman, S. G., Senor, D. J., Geelhood, K. J., & Painter, C. L. (2008). Pitting corrosion in CVD SiC at 300°C in deoxygenated high-purity water. *Journal of Nuclear Materials*, 378(1), 9-16.
- [Henry, 2016] Henry, L., Schneller, A., Doerfler, J., Mueller, W. M., Aymonier, C., & Horn, S. (2016). Semi-continuous flow recycling method for carbon fibre reinforced thermoset polymers by near- and supercritical solvolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 133, 264-274.
- [Hetherington, 1962] Hetherington, G., & Jack, K. H. (1962). Water in vitreous silica-part I: Influence of the water content on the properties of vitreous silica. *Physics and Chemistry of Glasses*, 3, 129-133.
- [Hijikata, 2001] Hijikata, Y., Yaguchi, H., Yoshikawa, M., & Yoshida, S. (2001). Composition analysis of SiO₂/SiC interfaces by electron spectroscopic measurements using slope-shaped oxide films. *Applied Surface Science*, 184(1), 161-166.
- [Hinze, 1975] Hinze, J. W., Tripp, W. C., & Graham, H. C. (1975). The high-temperature oxidation of hot-pressed silicon carbide. In A. R. Cooper & A. H. Heuer (Eds.), *Mass transport phenomena in ceramics* (Vol. 9, pp. 409-419). Springer.
- [Hirano, 1989] Hirano, S. -I., Nakamura, K., & Somiya, S. (1989). Graphitization of carbon in presence of calcium compounds under hydrothermal condition by use of high gas pressure apparatus. In S. Somiya (Ed.), *Hydrothermal Reactions for Materials Science and Engineering* (Vol. 6, pp. 331-336). Springer Netherlands.
- [Hirayama, 1989] Hirayama, H., Kawakubo, T., & Goto, A. (1989). Corrosion behavior of silicon carbide in 290°C water. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(11), 2049-2053.
- [Hontoria-Lucas, 1995] Hontoria-Lucas, C., Lopez-Peinado, A. J., de López-González, J. D., Rojas-Cervantes, M. L., & Martin-Aranda, R. M. (1995). Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. *Carbon*, 33(11), 1585-1592.
- [Hunt, 2011] Hunt, J. D., Kavner, A., Schauble, E. A., Snyder, D. & Manning, C. E. 2011. Polymerization of aqueous silica in H₂O-K₂O solutions at 25-200 °C and 1 bar to 20 kbar. *Chemical Geology*, 283(3), 161-170.
- [Hunt, 2012] Hunt, J. D., & Manning, C. E. (2012). A thermodynamic model for the system SiO₂-H₂O near the upper critical end point based on quartz solubility experiments at 500-1100° C and 5-20 kbar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 86, 196-213.
- [Huong, 1991] Huong, P. V. (1991). Structural studies of diamond films and ultrahard materials by raman and micro-raman spectroscopies. *Diamond and Related Materials*, 1(1), 33-41.
- [IATA, 2016] International Air Transport Association (IATA). (2016). Annual Review 2016 released for IATA's General Meeting.

- [Igawa, 2005] Igawa, N., Taguchi, T., Nozawa, T., Snead, L.L., Hinoki, J.C., McLaughlin, T., Katoh, Y., Jitsukawa, S. & Kohyama, A. (2005) Fabrication of SiC fiber reinforced SiC composite by chemical vapor infiltration for excellent mechanical properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(2-4), 551-554.
- [Iler, 1955] Iler, R. K. (1955). The colloid chemistry of silica and silicates. Ithaca, N.Y.: Cornell University Press.
- [Iler, 1979] Iler, R. K. (1979). The chemistry of silica : Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry (Plenum Press ed.). New York: Wiley.
- [Imhoff, 1995] Imhoff, D., Mozdierz, N., & Backhaus-Ricoult, M. (1995). Quantitative analysis of Nicalonf fibres in TEM by EDXS and EELS. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, 6(2), 205-228.
- [Ingri, 1978] Ingri, N. (1978). Biochemistry of silicon and related problems. G. Bendz & I. Lindqvist (Eds.), in *Proceedings of the 40th nobel symposium held in Lindingo, Sweden, August 23-26, 1977* (Vol. 40).
- [Irene, 1977] Irene, E. A., & Ghez, R. (1977). Silicon oxidation studies: The role of H₂O. *Journal of the Electrochemical Society*, 124(11), 1757-1761.
- [Ishikawa, 1992] Ishikawa, T., Yamamura, T., & Okamura, K. (1992). Production mechanism of polytitanocarbosilane and its conversion of the polymer into inorganic materials. *Journal of Materials Science*, 27(24), 6627-6634.
- [Jacobson, 1992] Jacobson, N. S., Lee, K. N., & Fox, D. S. (1992). Reactions of silicon carbide and silicon (IV) oxide at elevated temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(6), 1603-1611.
- [Jacobson, 1993] Jacobson, N. S. (1993). Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(1), 3-28.
- [Jacobson, 1995] Jacobson, N., Gogotsi, Y., & Yoshimura, M. (1995). Thermodynamic and experimental study of carbon formation on carbides under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Chemistry*, 5(4), 595-601.
- [Jackson, 1995] Jackson, S. T., & Nuzzo, R. G. (1995). Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope. *Applied Surface Science*, 90(2), 195-203.
- [Jeynes, 2012] Jeynes, C., & Grime, G. W. (2012). Atomic excitation exploited by energetic-beam characterization methods. In *Characterization of materials*. Wiley Online Library.
- [Jorgensen, 1959] Jorgensen, P. J., Wadsworth, M. E., & Cutler, I. B. (1959). Oxidation of silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 42(12), 613-616.
- [Jorgensen, 1961] Jorgensen, P. J., Wadsworth, M. E., & Cutler, I. B. (1961). Effects of water vapor on oxidation of silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 44(6), 258-261.
- [Jorgensen, 1962] Jorgensen, P. J. (1962). Effect of an electric field on silicon oxidation. *The Journal of Chemical Physics*, 37(4), 874-877.
- [Kajihara, 2005] Kajihara, K., Kamioka, H., Hirano, M., Miura, T., Skuja, L., & Hosono, H. (2005). Interstitial oxygen molecules in amorphous SiO₂ . III. Measurements of dissolution kinetics, diffusion coefficient, and solubility by infrared photoluminescence. *Journal of Applied Physics*, 98(013529), 1-7.
- [Karásek, 2013] Karásek, P., St'áviková, L., Planeta, J., Hohnová, B., & Roth, M. (2013). Solubility of fused silica in sub-and supercritical water: Estimation from a thermodynamic model. *The Journal of Supercritical Fluids*, 83, 72-77.
- [Karaskova, 1993] Karaskova, E., & Mollin, J. (1993). Calculation of alkoxide and hydroxide ion activity ratios in the water-ethanol system. *Chemical Papers*, 47(3), 156-159.
- [Kase, 1987] Kase, J. (1987) Master Thesis, Tokyo Institute of Technology, 189-190.
- [Kieffer, 1963] Kieffer, R., & Benesovsky, F. (1963). *Hartstoffe*. Springer, Wien.
- [Kim, 2002] Kim, W. -J., Hwang, H. S., & Park, J. Y. (2002). Corrosion behavior of reaction-bonded silicon carbide ceramics in high-temperature water. *Journal of Materials Science Letters*, 21(9), 733-735.

- [Kim, 2003] Kim, W. -J., Hwang, H. S., Park, J. Y., & Ryu, W.-S. (2003). Corrosion behaviors of sintered and chemically vapor deposited silicon carbide ceramics in water at 360°C. *Journal of Materials Science Letters*, 22(8), 581-584.
- [Kim, 2015] Kim, D., Lee, H. -G., Park, J. Y., Park, J. -Y., & Kim, W. -J. (2015) Effect of dissolved hydrogen on the corrosion behavior of chemically vapor deposited SiC in a simulated pressurized water reactor environment. *Corrosion Science*, 98, 304-309.
- [Klaus, 2008] Klaus, N. G., Hans, L. L., & Gunter, P. (2008). High temperature corrosion of SiC in hydrogen-oxygen environments. In K. Hack (Ed.), *The SGTE casebook-thermodynamics at work* (second ed., pp. 200-211). Boca Raton: CRC Press.
- [Klinger, 1966] Klinger, N., Strauss, E. L., & Komarek, K. L. (1966). Reactions between silica and graphite. *Journal of the American Ceramic Society*, 49(7), 369-375.
- [Koskinen, 1998a] Koskinen, J., Schneider, D., Ronkainen, H., Muukkonen, T., Varjus, S., Burck, P., Holmberg, K. & Scheibe, H. -J. (1998). Microstructural changes in DLC films due to tribological contact. *Surface and Coatings Technology*, 108, 385-390.
- [Koskinen, 1998b] Koskinen, J., Hirvonen, J. P., & Keranen, J. (1998). Relaxation of sp³ bonds in hydrogen free carbon films during growth. In S. R. P. Silva, J. Robertson, W. I. Milne, & G. A. J. Amarutunga (Eds.), *Amorphous carbon: State of the art*. Singapore: World Scientific.
- [Kraft, 1998] Kraft, T., Nickel, K. G., & Gogotsi, Y. (1998). Hydrothermal degradation of chemical vapour deposited SiC fibres. *Journal of Materials Science*, 33(17), 4357-4364.
- [Krenkel, 2005] Krenkel, W. (2005). Carbon fibre reinforced silicon carbide composites (C/SiC, C/C-SiC). In *Handbook of ceramic composites* (pp. 117-148). Springer.
- [Kritzer, 1999] Kritzer, P., Boukis, N., & Dinjus, E. (1999). Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: A contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 15(3), 205-227.
- [Kroto, 1985] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162-163.
- [Kulik, 1994] Kulik, J., Lifshitz, Y., Lempert, G. D., Rabalais, J. W., & Marton, D. (1994). Electron-energy-loss spectroscopy of mass-selected ion-beam-deposited diamondlike carbon. *Journal of Applied Physics*, 76(9), 5063-5069.
- [Laffon, 1989] Laffon, C., Flank, A. M., Lagarde, P., Laridjani, M., Hagege, R., Olry, P., Cotteret, J., Dimier, J., Miquel, J. L. & Hommel, H. (1989). Study of nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, x-ray diffractometry and some additional methods. *Journal of Materials Science*, 24(4), 1503-1512.
- [Laidler, 1984] Laidler, K. J. (1984). The development of the arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, 61(6), 494.
- [Lamon, 2001] Lamon, J. (2001). A micromechanics-based approach to the mechanical behavior of brittle-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 61(15), 2259-2272.
- [Lamon, 2005] Lamon, J. (2005). Chemical Vapor Infiltrated SiC/SiC composites (CVI SiC/SiC). In *Handbook of ceramic composites* (pp. 55-76). Springer.
- [Lamoureux, 1999] Lamoureux, F., Bertrand, S., Pailler, R., Naslain, R. & Cataldi, M. (1999). Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites. *Composites Science and Technology*, 59(7), 1073-1085.
- [Lascovich, 1991] Lascovich, J. C., Giorgi, R., & Scaglione, S. (1991). Evaluation of the sp²/sp³ ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES. *Applied Surface Science*, 47(1), 17-21.
- [Lavoisier, 1789] Lavoisier, A. L. (1789). *Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*. Chez Cuchet, Paris.
- [Leapman, 1983] Leapman, R. D., & Swyt, C. R. (1983). Electron energy-loss imaging in the stem-systematic and statistical errors. *Microbeam Analysis*, 163-167.
- [Le Coustumer, 1993] Le Coustumer, P., Monthieux, M., & Oberlin, A. (1993). Understanding Nicalon® fibre. *Journal of the European Ceramic Society*, 11(2), 95-103.

- [Lenardi, 2005] Lenardi, C., Marino, M., Barborini, E., Piseri, P., & Milani, P. (2005). Evaluation of hydrogen chemisorption in nanostructured carbon films by near edge x-ray absorption spectroscopy. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 46(3), 441-447.
- [Leonardelli 1992] Leonardelli, S., Facchini, L., Fretigny, C., Tougne, P., & Legrand, A. P. (1992). Silicon-29 NMR study of silica. *Journal of the American Chemical Society*, 114(16), 6412-6418.
- [Leung, 1999] Leung, T. Y., Man, W. F., Lim, P. K., Chan, W. C., Gaspari, F., & Zukotynski, S. (1999). Determination of the sp³/sp² ratio of ac: H by XPS and XAES. *Journal of Non-crystalline Solids*, 254(1), 156-160.
- [Li, 1990] Li, J., Eveno, P., & Huntz, A. M. (1990). Oxidation of sic. *Materials and Corrosion*, 41(12), 716-725.
- [Lifshitz, 1994] Lifshitz, Y., Lempert, G. D., & Grossman, E. (1994). Substantiation of subplantation model for diamondlike film growth by atomic force microscopy. *Physical Review Letters*, 72(17), 2753-2756.
- [Lipowitz, 1987] Lipowitz, J., Freeman, H. A., Chen, R. T., & Prack, E. R. (1987). Composition and structure of ceramic fibers prepared from polymer precursors. *Advanced Ceramic Materials;(USA)*, 2(2).
- [Lipowitz, 1991] Lipowitz, J. (1991). Polymer-derived ceramic fibers. *American Ceramic Society Bulletin*, 70(12), 1888-1894.
- [Long, 1977] Long, D. A. (1977). *Raman spectroscopy* (McGraw-Hill International Book Compagny ed.). New York.
- [Longbiao, 2015] Longbiao, L. (2015) A hysteresis dissipated energy-based damage parameter for life prediction of carbon fiber-reinforced ceramic-matrix composites under fatigue loading. *Composites Part B: Engineering*, 82(1), 108-128.
- [Loppinet-Serani, 2008] Loppinet-Serani, A., Aymonier, C., & Cansell, F. (2008). Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment. *ChemSusChem*, 1(6), 486-503.
- [Lurie, 1977] Lurie, P. G., & Wilson, J. M. (1977). The diamond surface: II. Secondary electron emission. *Surface Science*, 65(2), 476-498.
- [Luthra, 1986] Luthra, K. L. (1986). Thermochemical analysis of the stability of continuous sic fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(10).
- [Luthra, 1988] Luthra, K. L. (1988). Chemical interactions in high-temperature ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(12), 1114-1120.
- [Maeda, 1988] Maeda, M., Nakamura, K., & Ohkubo, T. (1988). Oxidation of silicon carbide in a wet atmosphere. *Journal of Materials Science*, 23(11), 3933-3938.
- [Mah, 1984] Mah, T., Hecht, N. L., McCullum, D. E., Hoenigman, J. R., Kim, H. M., Katz, A. P., & Lipsitt, H. A. (1984). Thermal stability of SiC fibres (Nicalon®). *Journal of Materials Science*, 19(4), 1191-1201.
- [Maniette, 1989] Maniette, Y., & Oberlin, A. (1989). TEM characterization of some crude or air heat-treated SiC Nicalon fibres. *Journal of Materials Science*, 24(9), 3361-3370.
- [Mattevi, 2009] Mattevi, C., Eda, G., Agnoli, S., Miller, S., Mkhoyan, K. A., Celik, O., . . . Chhowalla, M. (2009). Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials*, 19(16), 2577-2583.
- [McFeely, 1974] McFeely, F. R., Kowalczyk, S. P., Ley, L., Cavell, R. G., Pollak, R. A., & Shirley, D. A. (1974). X-ray photoemission studies of diamond, graphite, and glassy carbon valence bands. *Physical Review B*, 9(12), 5268.
- [Mckenzie, 1996] McKenzie, D. R. (1996). Tetrahedral bonding in amorphous carbon. *Reports on Progress in Physics*, 59(12), 1611.
- [Mizokawa, 1987] Mizokawa, Y., Miyasato, T., Nakamura, S., Geib, K. M., & Wilmsen, C. W. (1987). Comparison of the CKLL first-derivative auger spectra from XPS and AES using diamond, graphite, sic and diamond-like-carbon films. *Surface Science*, 182(3), 431-438.
- [Modell, 1982] Modell, M. (1982). Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water. US Patent 4,338,199.

- [More, 2000] More, K. L., Tortorelli, P. F., Ferber, M. K., & Keiser, J. R. (2000). Observations of accelerated silicon carbide recession by oxidation at high water-vapor pressures. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(1), 211-13.
- [Morin, 2012] Morin, C., Loppinet-Serani, A., Cansell, F., & Aymonier, C. (2012). Near-and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (cfrps) for recycling carbon fibers as a valuable resource: State of the art. *The Journal of Supercritical Fluids*, 66, 232-240.
- [Moulder, 1995] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1995). In J. Chastain (Ed.), *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (second ed., p.10). Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.
- [Moulson, 1961] Moulson, A. J., & Roberts, J. P. (1961). Water in silica glass. *Transactions of the Faraday Society*, 57, 1208-1216.
- [Nagamori, 1995] Nagamori, M., Boivin, J. -A., & Claveau, A. (1995). Thermodynamic stability of silicon oxycarbide $\text{Si}_5\text{C}_6\text{O}_2$ (Nicalon). *Journal of Materials Science*, 30(21), 5449-5456.
- [Nakatogawa, 1954] Nakatogawa, T. (1954). Silicon carbide non-ohmic resistors. II. Oxidation rates of silicon carbide. *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, 57(5), 348-350.
- [Narushima, 1989] Narushima, T., Goto, T., & Hirai, T. (1989). High-temperature passive oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(8), 1386-1390.
- [Narushima, 1990] Narushima, T., Goto, T., Iguchi, Y., & Hirai, T. (1990). High-temperature oxidation of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen at 1823 to 1923 K. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(12), 3580-3584.
- [Negishi, 2002] Negishi, E. -I., & de Meijere, A. (2002). Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis (Vol. 1). New York: Wiley-Interscience.
- [Neuville, 2014] Neuville, S. (2014). New application perspective for tetrahedral amorphous carbon coatings. *QScience Connect*.
- [Norton, 1961] Norton, F. J. (1961). Permeation of gaseous oxygen through vitreous silica. *Nature*, 191(4789), 701.
- [Ogbuji, 1995] Ogbuji, L. U., & Opila, E. J. (1995). A comparison of the oxidation kinetics of sic and Si_3N_4 . *Journal of the Electrochemical Society*, 142(3), 925-930.
- [Ogbuji, 1997] Ogbuji, L. U. (1997). Effect of oxide devitrification on oxidation kinetics of sic. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(6), 1544-1550.
- [Önneby, 1997] Önneby, C., & Pantano, C. G. (1997). Silicon oxycarbide formation on sic surfaces and at the SiC/SiO_2 interface. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15(3), 1597-1602.
- [Onodera, 1991] Onodera, A., Irie, Y., Higashi, K., Umemura, J., & Takenaka, T. (1991). Graphitization of amorphous carbon at high pressures to 15 Gpa. *Journal of Applied Physics*, 69(4), 2611-2617.
- [Opila, 1997a] Opila, E. J., Fox, D. S., & Jacobson, N. S. (1997). Mass spectrometric identification of Si-OH (g) species from the reaction of silica with water vapor at atmospheric pressure. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(4), 1009-1012.
- [Opila, 1997b] Opila, E. J., & Hann, R. E. (1997). Paralineer oxidation of CVD SiC in water vapor. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(1), 197-205.
- [Opila, 1999] Opila, E. J. (1999). Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), 625-636.
- [Opila, 2000] Opila, E. J., & Robinson, R. C. (2000). The oxidation rate of SiC in high pressure water vapor environments. In M. J. McNallan, E. J. Opila, & T. Narita (Eds.), *High temperature corrosion and materials chemistry* (pp. 398-406). Pennington, NJ: The Electrochemical Society.
- [Opila, 2002] Opila, E. J., Robinson, R. C., Cuy, M. D., & Gray, H. R. (2002). High temperature corrosion of silicon carbide and silicon nitride in water vapor. In NASA Glenn Research Center; Cleveland, OH United States.
- [Opila, 2003] Opila, E. J. (2003). Oxidation and volatilization of silica formers in water vapor. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(8), 1238-1248.

- [Padmajan, 2016] Padmajan Sasikala, S., Henry, L., Yesilbag Tonga, G., Huang, K., Das, R., Giroire, B., Marre, S., Rotello, V. M., Pénicaud, A., Poulin, P. & Aymonier, C. (2016). High yield synthesis of aspect ratio controlled graphenic materials from anthracite coal in supercritical fluids. *ACS Nano* 10(5), 5293-5303.
- [Pan, 1991] Pan, H., Pruski, M., Gerstein, B. C., Li, F., & Lannin, J. S. (1991). Local coordination of carbon atoms in amorphous carbon. *Physical Review B*, 44(13), 6741.
- [Papworth, 2000] Papworth, A. J., Kiely, C. J., Burden, A. P., Silva, S. R. P., & Amaratunga, G. A. J. (2000). Electron-energy-loss spectroscopy characterization of the sp² bonding fraction within carbon thin films. *Physical Review B*, 62(19), 12628.
- [Park, 2013] Park, J.-Y., Kim, I.-H., Jung, Y.-I., Kim, H.-G., Park, D.-J., & Kim, W.-J. (2013). Long-term corrosion behavior of CVD SiC in 360°C water and 400°C steam. *Journal of Nuclear Materials*, 443(1-3), 603-607.
- [Pasquier, 1998] Pasquier, S., Lamon, J., & Naslain, R. (1998). Tensile static fatigue of 2D SiC/SiC composites with multilayered (pyc--sic) n interphases at high temperatures in oxidizing atmosphere. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 29(9), 1157-1164.
- [Peng, 2013] Peng, T., Lv, H., He, D., Pan, M., & Mu, S. (2013). Direct transformation of amorphous silicon carbide into graphene under low temperature and ambient pressure. *Scientific Reports*, 3(1148), 1-7.
- [Perdoncin, 1977] Perdoncin, G., & Scorrano, G. (1977). Protonation equilibria in water at several temperatures of alcohols, ethers, acetone, dimethyl sulfide, and dimethyl sulfoxide. *Journal of the American Chemical Society*, 99(21), 6983-6986.
- [Peterson, 2008] Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal Jr, M. J., & Tester, J. W. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub-and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 32-65.
- [Pierson, 1993] Pierson, H. O. (1993). Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : Properties, processing, and applications. Park Ridge, N.J., U.S.A.: Noyes Publications.
- [Pope, 1986] Pope, E. J. A., & Mackenzie, J. D. (1986). Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87(1), 185-198.
- [Poulet, 1976] Poulet, H., & Mathieu, J. P. (1976). Vibration spectra and symmetry of crystals. New York: Gordon & Breach Science Pub.
- [Praver, 1998] Praver, S., Nugent, K. W., & Jamieson, D. N. (1998). The raman spectrum of amorphous diamond. *Diamond and Related Materials*, 7(1), 106-110.
- [Presser, 2009] Presser, V., Krummhauser, O., Nickel, K. G., Kailer, A., Berthold, C., & Raisch, C. (2009). Tribological and hydrothermal behaviour of silicon carbide under water lubrication. *Wear*, 266(7-8), 771-781.
- [Presser, 2011] Presser, V., Heon, M., & Gogotsi, Y. (2011). Carbide-Derived carbons--from porous networks to nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials*, 21(5), 810-833.
- [Prinçaud, 2014] Prinçaud, M., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A., Perry, N., & Sonnemann, G. (2014). Environmental feasibility of the recycling of carbon fibers from CFRPs by solvolysis using supercritical water. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(6), 1498-1502.
- [Pultz, 1967] Pultz, W. W. (1967). Temperature and oxygen pressure dependence of silicon carbide oxidation. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(13), 4556-4558.
- [Puyoo, 2012] Puyoo, G. (2012). Augmentation de la durée de vie de composites à matrice céramique : Rôle des fibres Si-C-O et des interphases B-C-N. N° 4497.
- [Ramberg, 1996] Ramberg, C. E., Cruciani, G., Spear, K. E., Tressler, R. E., & Ramberg, C. F. (1996). Passive-Oxidation kinetics of high-purity silicon carbide from 800° to 1100° C. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(11), 2897-2911.
- [Raposo, 2007] Raposo, M., Ferreira, Q., & Ribeiro, P. A. (2007). A guide for atomic force microscopy analysis of soft-condensed matter. In A. Méndez-Vilas & J. Diaz (Eds.), *Modern Research and Educational Topics in Microscopy* (Vol. 1, pp. 758-769). Formatex Microscopy Series.
- [Reger, 2001] Reger, D. L., Goode, S. R., & Mercer, E. E. (2001). *Chimie des solutions*. Laval, Québec: Éditions Études vivantes.

- [Rey, 2000] Rey, S., Antoni, F., Prevot, B., Fogarassy, E., Arnault, J. C., Hommet, J., Le Normand, F. & Boher, P. (2000). Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation. *Applied Physics A*, 71(4), 433-439.
- [Riedo, 2000] Riedo, E., Comin, F., Chevrier, J., Schmithusen, F., Decossas, S., & Sancrotti, M. (2000). Structural properties and surface morphology of laser-deposited amorphous carbon and carbon nitride films. *Surface and Coatings Technology*, 125(1), 124-128.
- [Robertson, 1987] Robertson, J., & Oreilly, E. P. (1987). Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Physical Review B*, 35(6), 2946.
- [Robertson, 1991] Robertson, J. (1991). Hard amorphous (diamond-like) carbons. *Progress in Solid State Chemistry*, 21(4), 199-333.
- [Robertson, 1997] Robertson, J. (1997). Gap states in diamond-like amorphous carbon. *Philosophical Magazine B*, 76(3), 335-350.
- [Robertson, 2002] Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4), 129-281.
- [Rochester, 1972] Rochester, C. H. (1972). The ionic products of water and methanol in methanol-water mixtures. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (1), 5-8.
- [Roewer, 2002] Roewer, G., Herzog, U., Trommer, K., Müller, E., & Frühauf, S. (2002). Silicon carbide - A survey of synthetic approaches, properties and applications. In M. Jansen (Ed.), *High performance non-oxide ceramics I* (Vol. 12, pp. 59-135). Springer.
- [Roose, 2011] Roose, P., Demuynck, M., De Saegher, S. J., & Rabasse, J. M. (2011). *Stabilized bio-available soluble silicate solution*. Google Patents (WO2011120872-A2).
- [Rosenqvist, 1974] Rosenqvist, T. (1974). Principles of extractive metallurgy. New York, McGraw-Hill.
- [Rosner, 1970] Rosner, D. E., & Allendorf, H. D. (1970). High-temperature kinetics of the oxidation and nitridation of pyrolytic silicon carbide in dissociated gases. *The Journal of Physical Chemistry*, 74(9), 1829-1839.
- [Rother, 1991] Rother, B., Siegel, J., Breuer, K., Mühlhling, I., Deutschmann, S., Vetter, J., . . . Heiser, C. (1991). Characterization of composite carbon coatings deposited by DC cathodic arc technique. *Journal of Materials Research*, 6(01), 101-111.
- [Rouquerol, 2003] Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P., Denoyel, R., & Rouquerol, J. (2003). Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques De L'ingénieur. Analyse Et Caractérisation*, 2(P1050), 1-24.
- [Rodríguez-Viejo, 1993] Rodríguez-Viejo, J., Sibieude, F., Clavaguera-Mora, M. T., & Monty, C. (1993). ¹⁸O diffusion through amorphous sio₂ and cristobalite. *Applied Physics Letters*, 63(14), 1906-1908.
- [Roy, 1996] Roy, R., Ravichandran, D., Badzian, A., & Breval, E. (1996). Attempted hydrothermal synthesis of diamond by hydrolysis of B-sic powder. *Diamond and Related Materials*, 5(9), 973-976.
- [Rumble, 1986] Rumble, D., & Hoering, T. C. (1986). Carbon isotope geochemistry of graphite vein deposits from New Hampshire, USA. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 50(6), 1239-1247.
- [Sato, 1999] Sato, K., Morozumi, H., Funayama, O., & Isoda, T. (1999). Mechanical properties and oxidation resistance of C-B-Si coated silicon nitride fiber reinforced Si-N-C composites with cross-ply structure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(4), 577-581.
- [Sato, 2014] Sato, N., & Shimogaki, Y. (2014). Comparative surface study on silicon dioxide film covered with alcohols. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 3(1), N3001-N3005.
- [Sattel, 1997] Sattel, S., Robertson, J., & Ehrhardt, H. (1997). Effects of deposition temperature on the properties of hydrogenated tetrahedral amorphous carbon. *Journal of Applied Physics*, 82, 4566-4576.
- [Savvides, 1985] Savvides, N. (1985). Fourfold to threefold transition in diamondlike amorphous carbon films: A study of optical and electrical properties. *Journal of Applied Physics*, 58(1), 518-521.
- [Savvides, 1986] Savvides, N. (1986). Optical constants and associated functions of metastable diamondlike amorphous carbon films in the energy range 0.5-7.3 eV. *Journal of Applied Physics*, 59(12), 4133-4145.

- [Schmidt, 1998] Schmidt, I., & Benndorf, C. (1998). Mechanisms of low temperature growth of diamond using halogenated precursor-gases. *Diamond and Related Materials*, 7(2), 266-271.
- [Schreck, 1992] Schreck, Ph., Vix-Guterl, C. & Lahaye, J. (1992). Reactivity and molecular structure of silicon carbide fibres derived from polycarbosilanes - Part II. XPS. *Journal of Materials Science*, 27(15), 4243-4246.
- [Schwan, 1996] Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H., & Silva, S. R. P. (1996). Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 80(1), 440-447.
- [Scofield, 1976] Scofield, J. H. (1976). Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2), 129-137.
- [Seah, 1998] Seah, M. P., & Gilmore, I. S. (1998). Quantitative AES. VIII: Analysis of auger electron intensities from elemental data in a digital auger database. *Surface and Interface Analysis*, 26(12), 908-929.
- [Seah, 2001] Seah, M. P., Gilmore, I. S., & Spencer, S. J. (2001). Quantitative XPS: I. Analysis of x-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 120(1), 93-111.
- [Shirley, 1972] Shirley, D. A. (1972). High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Physical Review B*, 5(12), 4709.
- [Shroder, 1990] Shroder, R. E., Nemanich, R. J., & Glass, J. T. (1990). Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 41(6), 3738.
- [Shiina, 1958] Shiina, K., & Kumada, M. (1958). Notes-Thermal rearrangement of hexamethyldisilane to trimethyl (dimethylsilylmethyl) silane. *The Journal of Organic Chemistry*, 23(1), 139-139.
- [Sigle, 2005] Sigle, W. (2005). Analytical transmission electron microscopy. *Annual Review of Materials Research*, 35, 239-314.
- [Siler, 2011] Siler, A. R., & Walker, R. A. (2011). Effects of solvent structure on interfacial polarity at strongly associating silica/alcohol interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(19), 9637-9643.
- [Silva, 2005] Silva, S. R. P., & Stolojan, V. (2005). Electron energy loss spectroscopy of carbonaceous materials. *Thin Solid Films*, 488(1), 283-290.
- [Singhal 1976a] Singhal, S. C. (1976). Effect of water vapor on the oxidation of hot-pressed silicon nitride and silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 59(1-2), 81-82.
- [Singhal, 1976b] Singhal, S. C. (1976). Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide. *Journal of Materials Science*, 11(7), 1246-1253.
- [Smialek, 1984] Smialek, J. L., & Jacobson, N. S. (1986). Mechanism of strength degradation for hot corrosion of alpha-SiC. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(10), 741-752.
- [Sokol, 2001] Sokol, A. G., Pal'Yanov, Y. N., Pal'Yanova, G. A., Khokhryakov, A. F., & Borzdov, Y. M. (2001). Diamond and graphite crystallization from C—O—H fluids under high pressure and high temperature conditions. *Diamond and Related Materials*, 10(12), 2131-2136.
- [Sōmiya, 1991] Sōmiya, S., & Inomata, Y. (1991). Silicon Carbide Ceramics-1, *Fundamental and Solid Reaction*. London, New York: Elsevier Applied Science.
- [Song, 2004] Song, Y., Dhar, S., Feldman, L. C., Chung, G., & Williams, J. R. (2004). Modified Deal Grove model for the thermal oxidation of silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 95(9), 4953-4957.
- [Soraru, 1990] Soraru, G. D., Babonneau, F., & Mackenzie, J. D. (1990). Structural evolutions from polycarbosilane to SiC ceramic. *Journal of Materials Science*, 25(9), 3886-3893.
- [Sorarù, 1996] Sorarù, G. D., D'Andrea, G., & Glisenti, A. (1996). XPS characterization of gel-derived silicon oxycarbide glasses. *Materials Letters*, 27(1), 1-5.
- [Speranza, 2004] Speranza, G., & Laidani, N. (2004). Measurement of the relative abundance of sp² and sp³ hybridised atoms in carbon-based materials by XPS: A critical approach. Part II. *Diamond and Related Materials*, 13(3), 451-458.
- [Speranza, 2007] Speranza, G., & Minati, L. (2007). Characterization of c-based materials: The evaluation of sp² and sp³ hybrids. *Diamond and Related Materials*, 16(4), 1321-1324.

- [Suchanek, 1999] Suchanek, W. L., Yoshimura, M., & Gogotsi, Y. G. (1999). Stability of fullerenes under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Research*, 14(2), 323-326.
- [Suzuki 1957] Suzuki, H. (1957). A study of the oxidation of pure silicon carbide powders. *Yogyo Kyokai Shi*, 65(736), 88-93.
- [Swamy, 2002] Swamy, S. S., Calderon-Moreno, J. M., & Yoshimura, M. (2002). Stability of single-wall carbon nanotubes under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Research*, 17(04), 734-737.
- [Tallant, 1995] Tallant, D. R., Parmeter, J. E., Siegal, M. P., & Simpson, R. L. (1995). The thermal stability of diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials*, 4(3), 191-199.
- [Tan, 2009] Tan, L., Allen, T. R., & Barringer, E. (2009). Effect of microstructure on the corrosion of CVD-SiC exposed to supercritical water. *Journal of Nuclear Materials*, 394(1), 95-101.
- [Tai, 2006] Tai, F. -C., Lee, S. -C., Wei, C. H., & Tyan, S. L. (2006). Correlation between ID/IG ratio from visible raman spectra and sp²/sp³ ratio from XPS spectra of annealed hydrogenated DLC film. *Materials Transactions*, 47(7), 1847-1852.
- [Tay, 1998] Tay, B. K., Shi, X., Tan, H. S., Yang, H. S., & Sun, Z. (1998). Raman studies of tetrahedral amorphous carbon films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Surface and Coatings Technology*, 105(1), 155-158.
- [Tedmon, 1966] Tedmon, C. S. (1966). The effect of oxide volatilization on the oxidation kinetics of Cr and Fe-Cr alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 113(8), 766-768.
- [Terrani, 2015] Terrani, K. A., Yang, Y., Kim, Y. -J., Rebak, R., Meyer III, H. M., & Gerczak, T. J. (2015). Hydrothermal corrosion of SiC in LWR coolant environments in the absence of irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 465, 488-498.
- [Thermo-Calc®] <http://www.thermocalc.com/>
- [Thomsen, 2000] Thomsen, C., & Reich, S. (2000). Double resonant raman scattering in graphite. *Physical Review Letters*, 85(24), 5214-7.
- [Titantah, 2005] Titantah, J. T., & Lamoén, D. (2005). Sp³/sp² characterization of carbon materials from first-principles calculations: X-ray photoelectron versus high energy electron energy-loss spectroscopy techniques. *Carbon*, 43(6), 1311-1316.
- [Tortorelli, 2003] Tortorelli, P. F., & More, K. L. (2003). Effects of high water-vapor pressure on oxidation of silicon carbide at 1200° C. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(8), 1249-1255.
- [Tougaard, 1989] Tougaard, S. (1989). Practical algorithm for background subtraction. *Surface Science*, 216(3), 343-360.
- [Tuinstra, 1970] Tuinstra, F., & Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126-1130.
- [Turell, 1996] Turell, G., & Corset, J. (1996). Raman microscopy. Development and applications. London: Elsevier Academic Press.
- [Vahlas, 1994] Vahlas, C., Rocabois, P., & Bernard, C. (1994). Thermal degradation mechanisms of nicalon fibre: A thermodynamic simulation. *Journal of Materials Science*, 29(22), 5839-5846.
- [Verma, 1966] Verma, A. R., & Krishna, P. (1966). In W. Kleber (Ed.), *Polymorphism and polytypism in crystals* (Vol. 1, pp. 665-666). John Wiley and Sons Inc.
- [Vidano, 1981] Vidano, R. P., Fischbach, D. B., Willis, L. J., & Loehr, T. M. (1981). Observation of raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications*, 39(2), 341-344.
- [Wagstaff, 1966] Wagstaff, F. E. & Richards, K. J. (1966). Cinétiques of crystallization of stoichiometric SiO₂ glass in H₂O atmospheres. *Journal of the American Ceramic Society*, 49(3), 118-121.
- [Wagstaff, 1968] Wagstaff, F. E. (1968). Crystallization kinetics of internally nucleated vitreous silica. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(8), 449-453.
- [Walls, 1994] Walls, J. M., & Smith, R. (1994). *Surface science techniques*. Oxford, England ; New York: Pergamon.
- [Wang, 1992] Wang, W., Wang, T., & Chen, B. (1992). Primary study on the irradiation effects of high energy C⁺ and H⁺ on diamond-like carbon films. *Journal of Applied Physics*, 72(1), 69-72.

- [Weast, 1982] Weast, R. C. (1982). CRC handbook of chemistry and physics: A ready reference book of chemical and physical data. Chemical Rubber.
- [West, 1983] West, R., Nozue, I., Zhang, X. H. & Trefonas, P. (1984). Polysilane high polymers as precursors to silicon carbide. *Polymer Preprint (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 25(1), 4-5.
- [Wu, 1999] Wu, X., Sacher, E., & Meunier, M. (1999). The effects of hydrogen bonds on the adhesion of inorganic oxide particles on hydrophilic silicon surfaces. *Journal of Applied Physics*, 86(3), 1744.
- [Yajima, 1975] Yajima, S., Hayashi, J., & Omori, M. (1975). Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. *Chemistry Letters*, 4(9), 931-934.
- [Yajima, 1981] Yajima, S., Iwai, T., Yamamura, T., Okamura, K., & Hasegawa, Y. (1981). Synthesis of a polytitanocarbosilane and its conversion into inorganic compounds. *Journal of Materials Science*, 16(5), 1349-1355.
- [Yamamura, 1988] Yamamura, T., Ishikawa, T., Shibuya, M., Hisayuki, T., & Okamura, K. (1988). Development of a new continuous Si-Ti-CO fibre using an organometallic polymer precursor. *Journal of Materials Science*, 23(7), 2589-2594.
- [Yamaoka, 2000] Yamaoka, S., Kumar, M. D. S., Akaishi, M., & Kanda, H. (2000). Reaction between carbon and water under diamond-stable high pressure and high temperature conditions. *Diamond and Related Materials*, 9(8), 1480-1486.
- [Yanagisawa, 1997] Yanagisawa, N., Fujimoto, K., Nakashima, S., Kurata, Y., & Sanada, N. (1997). Micro FT-IR study of the hydration-layer during dissolution of silica glass. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(6), 1165-1170.
- [Yang, 2009] Yang, D., Velamakanni, A., Bozoklu, G., Park, S., Stoller, M., Piner, R. D., . . . Ventrice, C. A. (2009). Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy. *Carbon*, 47(1), 145-152.
- [Yoko, 2013] Yoko, A., & Oshima, Y. (2013). Recovery of silicon from silicon sludge using supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, 75, 1-5.
- [Yoshimura, 1986] Yoshimura, M., Kase, J. & Somiya, S. (1986). Oxidation of SiC powder by high-temperature, high-pressure H₂O. *Journal of Material Research*, 1(1), 100-103.
- [Yoshikawa, 1988] Yoshikawa, M., Katagiri, G., Ishida, H., Ishitani, A., & Akamatsu, T. (1988). Raman spectra of diamondlike amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, 64(11), 6464-6468.
- [Yushin, 2006] Yushin, G., Nikitin, A., & Gogotsi, Y. (2006). Carbide-Derived carbon. In *Carbon nanomaterials* (Yuri Gogotsi ed., Vol. 8, p. 211). Boca Raton: CRC Taylor & Francis Group, LLC.
- [Zhang, 2000] Zhang, S., Zeng, X. T., Xie, H., & Hing, P. (2000). A phenomenological approach for the I_d/I_g ratio and sp³ fraction of magnetron sputtered a-C films. *Surface and Coatings Technology*, 123(2), 256-260.
- [Zhang, 2014] Zhang, C., Gou, J., Qiao, S., Wang, X., & Zhang, J. (2014). Interlaminar shear strength of SiC matrix composites reinforced by continuous fibers at 900°C in air. *Materials & Design*, 53, 93-98.
- [Zhao, 2013] Zhao, S., Zhou, X., Yu, J., & Mummery, P. (2013). Fabrication and characterization of 2.5D and 3D SiCf/SiC composites. *Fusion Engineering and Design*, 88(9-10), 2453-2456.
- [Zheng, 1990] Zheng, Z., Tressler, R. E., & Spear, K. E. (1990). Oxidation of single-crystal silicon carbide: Part I. Experimental studies. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(3), 854-858.
- [Zum Gahr, 2001] Zum Gahr, K.-H., Blattner, R., Hwang, D.-H., & Pöhlmann, K. (2001). Micro- and macro-tribological properties of SiC ceramics in sliding contact. *Wear*, 250(1-12), 299 - 310.

Annexes

Annexe 1 : Généralités sur les fluides supercritiques.....	227
Annexe 2 : Modèle Allongue (T & P ambiantes)	228
Annexe 3 : Principe de la spectroscopie Raman	230
Annexe 4 : Différentes utilisations de la microscopie électronique	232
Annexe 5 : Méthodes de caractérisation du milieu réactif	234
Annexe 6 : Caractérisation des composites CMCs	236
Annexe 7 : Fonctions chimiques de la surface des fibres traitées en mode fermé	238
Annexe 8 : Production d'un film de C par chloration	239
Annexe 9 : Etude du traitement hydrothermal de « boues de Si »	241
Annexe 10 : Quelques notions de thermodynamique	242
Annexe 11 : Résultats des calculs thermodynamiques des cinq systèmes	244
Annexe 12 : Perspectives - Dispositif optique pour la spectroscopie Raman <i>in situ</i>	262

Annexe 1 : Généralités sur les fluides supercritiques

La réactivité des milieux hydrothermaux sous- et supercritiques est donc facilement modulée puisque les propriétés physico-chimiques de l'eau varient avec la température et la pression. Ainsi, l'eau a la capacité de développer un fort pouvoir de dissolution d'espèces organiques, ioniques ou gazeuses en adoptant un comportement proche de son état liquide ou gazeux. L'eau souscritique peut-être utilisée pour ses propriétés d'extraction et de purification [Adachi, 1983] du fait d'une densité élevée alors que dans son domaine supercritique, l'eau provoquera l'oxydation des matières organiques du fait d'une réactivité supérieure. De plus, des réactions d'hydrolyse peuvent avoir lieu et mènent à la rupture de liaisons chimiques avec incorporation de groupements OH et H. En effet, l'attaque de l'eau sur un carbone saturé lié à un hétérotome engagé dans un groupe partant (éthers, esters, amines, amides, nitroalcanes, halogénures d'acyles) est fortement probable [Akiya, 2002]. Ces réactions sont favorisées lorsque le produit ionique et la constante diélectrique sont maximum du fait de la présence et de la stabilisation des ions H^+ et HO^- qui agissent comme promoteur des réactions d'hydrolyse. C'est ainsi que ces milieux sont devenus des choix particulièrement intéressants pour les synthèses chimiques [Bröll, 1999], [Akiya, 2002].

A plus hautes températures, l'eau promeut la décarboxylation des acides carboxyliques et participe aux réactions radicalaires qui sont généralement attendues lors du procédé d'oxydation supercritique (SuperCritical Water Oxidation, SWCO). Dans ce cas, l'eau est capable d'interagir avec des intermédiaires hautement réactifs. Il en résulte soit leur destruction, soit la création de nouvelles espèces réactives telles que des radicaux OH. Depuis la découverte des propriétés oxydantes de milieux hydrothermaux [Modell, 1982], ils trouvent des applications en tant que solutions pour résoudre de problèmes environnementaux telles que le traitement des eaux usées [Loppinet-Serani, 2008], la production de biocarburants [Peterson, 2008] et le développement de procédés de recyclage moins polluants [Morin, 2012], [Prinçaud, 2014], [Henry, 2016].

Annexe 2 : Modèle de Allongue (P & T ambiantes)

Une étude *in situ* par Microscopie à Effet Tunnel (STM) a été menée sur l'érosion du Si (111) dans une solution basique à température et pression ambiantes [Allongue, 1992]. Le cristal démontre une bonne résistance du fait du recouvrement de sa surface par des Si-H. En effet, les auteurs pensent que sa surface est passivée par une érosion chimique. Puis, des piqures de corrosion se forment et le matériau se dégrade. Il subit alors une perte massique à partir de laquelle une vitesse d'érosion peut être calculée.

Afin d'expliquer l'érosion chimique du cristal Si, Allongue a proposé un modèle qui s'appuie sur l'attaque de son réseau atomique au niveau d'un défaut (kink) [Allongue, 1993]. Ce défaut apparaît lorsqu'un atome de Si n'est pas lié à 4 autres atomes de Si. Par exemple, lorsqu'il est localisé dans un coin, l'atome du site établi deux liaisons avec le réseau cristallin et deux liaisons avec des atomes de H [Allongue, 1992]. Un tel défaut est représenté par la structure A du schéma de la Figure A.2.1.

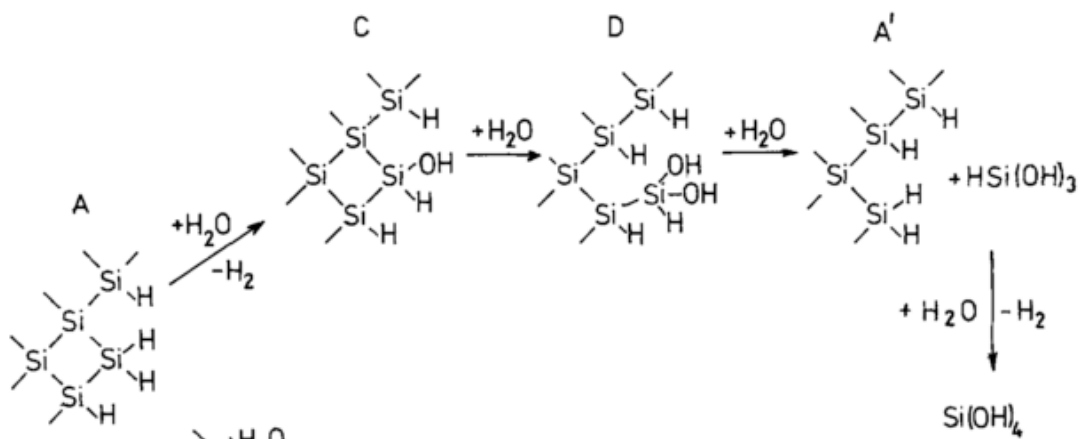
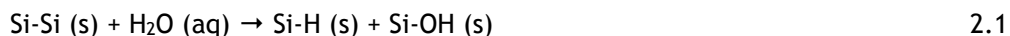


Figure A.2.1 : Représentation du chemin réactionnel pour la dissolution chimique des cristaux de Si dans une solution aqueuse basique. Extraite de [Allongue, 1993].

La structure A évolue vers C, puis D et A' par des réactions d'hydrolyse successives. En fin de réaction, le produit se décompose en acide silicique $Si(OH)_4$ selon différentes étapes :

- i) Un **pré-étape** consiste en l'hydrolyse directe des liaisons Si-Si des atomes possédant un défaut :



- ii) La **première hydrolyse** est à l'origine d'un premier dégagement de H_2 :



- iii) La **seconde hydrolyse** génère des espèces $Si(OH)_2$ d'après la réaction suivante :



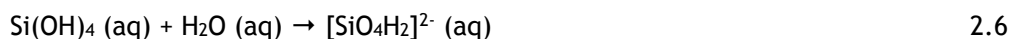
- iv) La **troisième hydrolyse** permet l'obtention d'espèces $HSi(OH)_3$ selon :



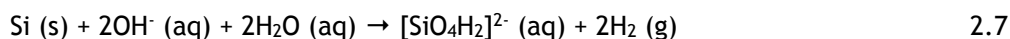
v) La **quatrième étape** est à l'origine d'un second dégagement de H_2 à partir de la décomposition des espèces $HSi(OH)_3$:



Finalement, le produit de l'hydrolyse du cristal de Si est l'espèce $Si(OH)_4$ ou sa forme dissoute :



Et, l'équation globale produit des anions silicates et de l'hydrogène suivant la réaction :



En accord avec la cinétique de dissolution, l'étape limitante est soit la première étape ($A \rightarrow C$) soit les première et deuxième étapes ($A \rightarrow D$).

Le dernier élément qui nous permet de mieux comprendre ce modèle est l'étude de l'état de la surface après hydrolyse. En effet, un phénomène de polarisation du cristal apparaît suite à la création d'une charge positive sur la liaison Si-OH ou Si-H. Il en résulte l'hydrolyse du squelette Si-Si qui conduit à l'incorporation d'un groupement hydroxyle sur l'atome du site de défaut et d'un hydrogène sur l'atome Si situé en dessous. D'après les étapes d'hydrolyse représentées sur la Figure A.2.2, l'addition de OH induit une polarisation de la liaison Si-OH qui fait se disloquer l'atome du site de défaut. C'est pour cela que ce dernier est rapidement éjecté de la surface du réseau.

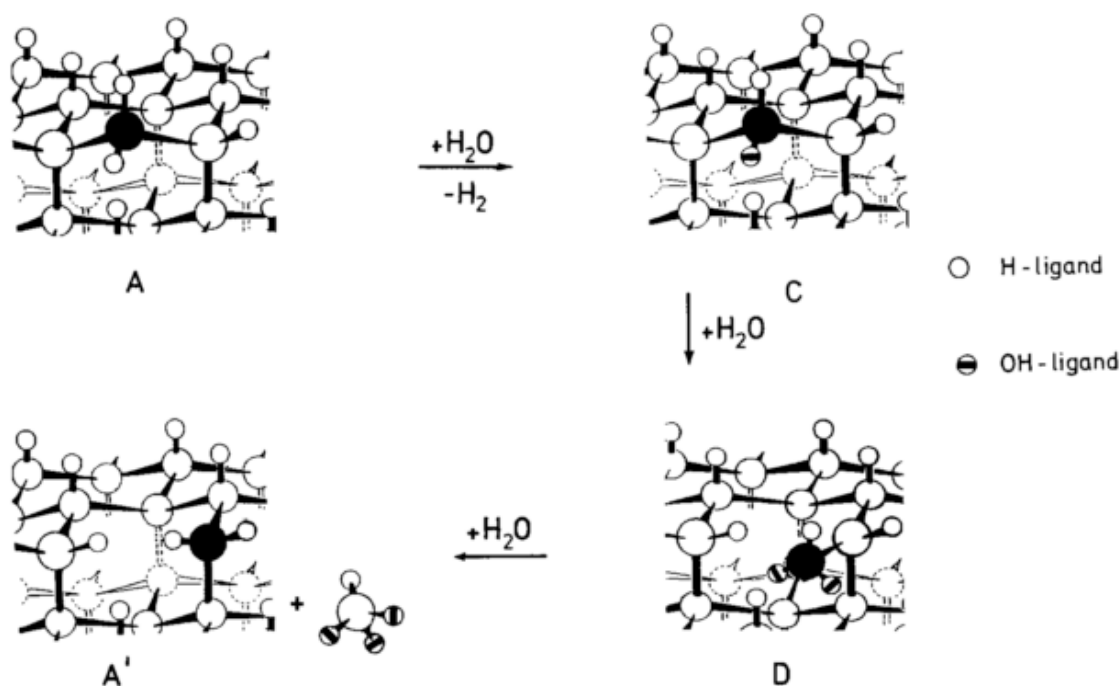


Figure A.2.2 : Modèle en 3 dimensions de la dissolution chimique du cristal Si au niveau de l'atome du site de défaut (noir), de la structure $A \rightarrow A'$). Extrait de [Allongue, 1993].

Finalement, les ions HO^- catalysent à la fois l'hydrolyse des liaisons Si-Si (2.1) et Si-H (2.2), et la dissolution des produits des réactions (2.3), (2.4) et (2.5). Ainsi, ces ions ont tendance à accélérer la réaction d'hydrolyse du cristal Si.

Annexe 3 : Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Infra-Rouge (IR) ainsi que Raman est un outil performant pour l'identification des fonctions chimiques de composants organiques et inorganiques. L'avantage de la spectroscopie Raman est de pouvoir sonder un volume précis de l'échantillon, notamment avec l'ajout d'un microscope confocal qui augmente la résolution en profondeur. Ce qui est particulièrement intéressant pour mesurer l'hétérogénéité des matériaux composites et les épaisseurs de couches de matériaux sandwichs. Le second avantage de la technique est sa haute sensibilité aux matériaux opaques (tel que le carbon et le silicium) par comparaison avec l'IR. Il est donc possible d'analyser une grande variété de matériaux solides tels que les polymères, céramiques et certains métaux mais également, des milieux liquides et gazeux sans destruction ni préparation des échantillons. Néanmoins, les phénomènes de photoluminescence peuvent masquer les signaux Raman.

D'après la description de Robertson, les signaux Raman correspondent à la diffusion inélastique de la lumière suite à un changement de polarisabilité du matériau du fait de la vibration de son réseau cristallin (phonon) [Robertson, 2002]. En effet, l'échange d'énergie entre la lumière et la matière, excite la molécule visée qui va évoluer de son état électronique fondamental vers des états virtuels ou réels. Lorsque un état réel est atteint, on parle d'un effet Raman de résonance, représenté sur la Figure A.3.1 [Turell, 1996]. C'est un cas particulier de l'effet Raman conventionnel pour lequel l'énergie du faisceau incident correspond à une transition énergétique du matériau et qui est à l'origine d'une émission de lumière (la fluorescence) lors du phénomène de relaxation.

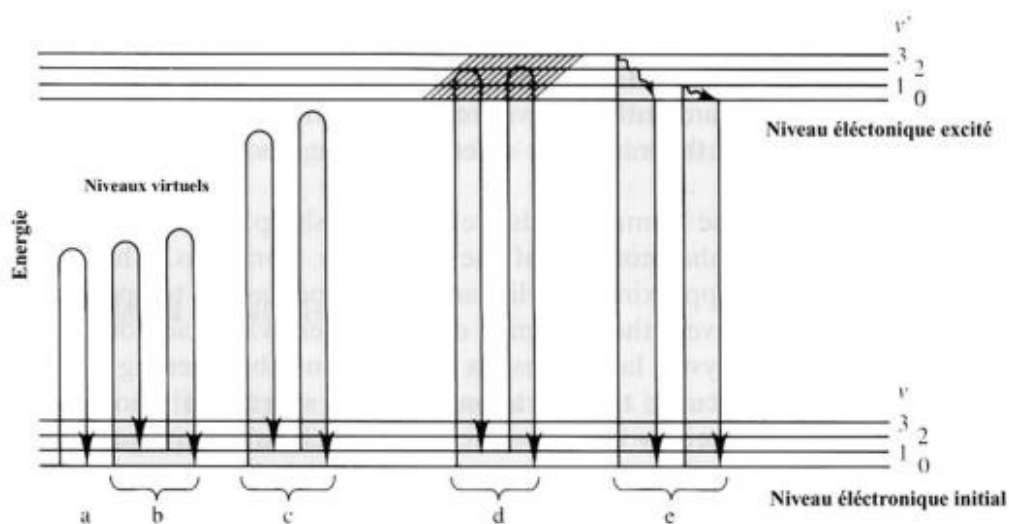


Figure A.3.1 : Représentation schématique des différents mécanismes de diffusion de la lumière a) diffusion Rayleigh, b) effet Raman conventionnel (diffusion non-résonante), c) diffusion pré-résonante et d) effet Raman de résonance. Extrait de [Turell, 1996].

Dans le cas d'un effet Raman conventionnel, le nuage électronique de l'atome visé se polarise après interaction avec le champ électrique oscillant de l'onde électromagnétique incidente.

Il s'en suit un phénomène de désexcitation selon trois modes [Barbillat, 1999] caractéristiques d'un phénomène à deux photons :

- la *diffusion Rayleigh* qui est une interaction élastique (partie majoritaire du signal),
- la *diffusion Raman* qui est une interaction inélastique :
 - avec une énergie libérée inférieure à l'énergie incidente : les raies Stokes,
 - avec une énergie libérée supérieure à l'énergie incidente : les raies Anti-Stokes.

Sachant que cette différence d'énergie correspond à celle d'un niveau de vibration moléculaire, le spectre Raman permet l'identification de groupements chimiques en fonction de la fréquence d'excitation utilisée. Aussi, il est courant de travailler en « déplacement Raman » pour s'affranchir de cette dépendance et d'enregistrer les spectres à partir des raies Stokes qui sont plus intenses que les raies Anti-Stokes, d'après la probabilité de présence des électrons selon la loi de Boltzmann [Long, 1977].

Pour terminer, il est essentiel de rappeler que la variation de la polarisabilité d'une molécule ou d'un milieu cristallin, dépend du couplage des vibrations avec l'onde électromagnétique incidente (photon) et donc de la symétrie de la molécule [Gouadec, 2007]. De ce fait, il est possible de prévoir l'activité spectrale Raman des modes de vibration à partir de la Théorie des Groupes [Poulet, 1976].

Annexe 4 : Différentes utilisations de la microscopie électronique

Nous nous sommes intéressés, en premier, à l'aspect de surface à l'échelle micrométrique des fibres traitées. Puis, nous avons souhaité déterminer la structure et l'hybridation du C de la couche de nos fibres ainsi que son environnement chimique à l'aide du MET. Ces études ont été réalisées à Placamat en collaboration avec Sonia Buffière et Angeline Poulon.

1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet l'obtention d'images relatives soit à la morphologie, soit à l'hétérogénéité de composition ou d'orientation de l'échantillon au travers de l'étude des électrons secondaires et rétrodiffusés émis, respectivement. Le microscope électronique 6700F (de chez JEOL) est dit de haute résolution car il possède un canon à émission par effet de champs (FEG).

2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Des informations concernant la texture et la structure des matériaux peuvent être obtenues à travers la microscopie électronique à transmission (MET). De plus, il est possible de déterminer la répartition spatiale des atomes ou phases présentes dans un échantillon par l'utilisation d'un spectromètre X et d'un module de balayage (STEM). Egalement, un filtre en énergie permet l'analyse en pertes d'énergie (EELS) pour étudier l'environnement chimique des atomes.

Le MET utilisé est de haute résolution puisque des objets sont visibles à une échelle nanométrique. L'appareil 2200FS (de chez JEOL) possède une tension d'accélération de 200 kV et plusieurs caméras de haute résolution (STEM, EDS et EELS). La qualité des images et analyses réalisées avec cette technique dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Du fait d'une forte tension d'accélération, les électrons sont sujets à de nombreux phénomènes qui peuvent parasiter l'analyse des électrons transmis. Ainsi, une fine épaisseur permet de limiter ces phénomènes de diffusion multiple afin de bénéficier de la résolution nanométrique.

Dans ce cadre, l'analyse des fibres nécessite une préparation toute particulière. La technique d'amincissement ionique à l'Ar permet un décapage à l'échelle nanométrique d'un matériau fin. De plus, l'appareil Cryo Ion Slicer EM-09100IS (de chez JEOL) possède l'avantage de pouvoir refroidir le matériau à l'azote liquide afin de minimiser sa cristallisation ou autres transformations lors de cette étape de préparation. Avant cela, un matériau sandwich est fabriqué en intégrant mes échantillons (mèches de fibres) dans une matrice polymère de type époxy; c'est-à-dire que les fibres sont imprégnées dans de la résine liquide puis déposées sur une plaque de Si d'une épaisseur de 0,5 cm (2 x 2 cm). Puis, une plaque de verre de 0,12 cm d'épaisseur (1 x 1 cm) recouvre le tout et le

matériau sandwich est durcit à 80°C pendant une heure. Il est ensuite découpé à la scie à fil dans le sens perpendiculaire à la longueur des fibres (pour une observation en section). Les bâtonnets obtenus (0,8 cm x 0,3 cm x 0,5 cm) sont alors polis jusqu'à ce que leur largeur soit égale à 0,1 cm. Une fois aminci, le bâtonnet est fixé dans une cassette permettant l'abrasion ionique d'une petite zone jusqu'à une épaisseur de quelques nanomètres (Figure A.4.1).

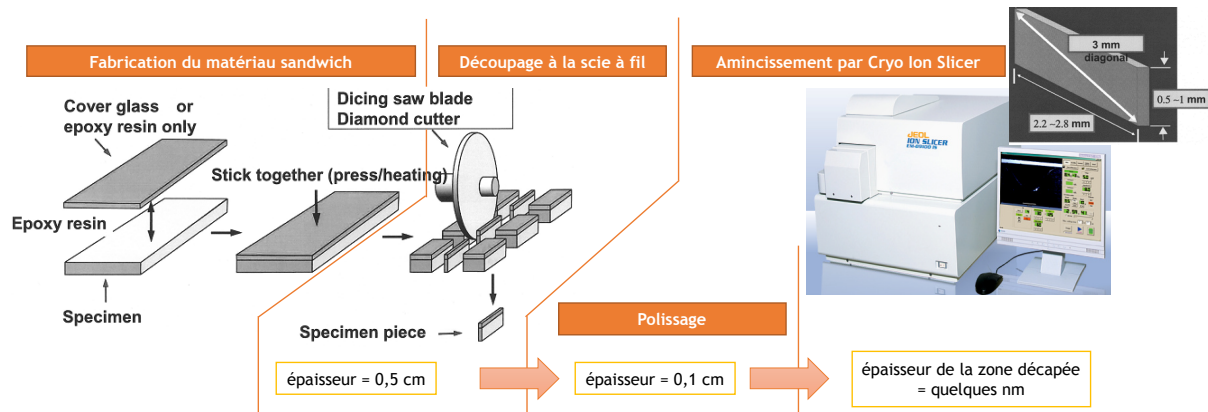


Figure A.4.1 : Représentation des différentes étapes de préparation pour l'amincissement des échantillons pour l'analyse MET.

Lors de l'abrasion, l'échantillon sous vide (10^{-5} Pa) oscille selon un angle de $0,5^\circ$ et le décapage s'effectue avec un faisceau d'Ar sous une tension de 7 kV pendant environ 1h30. Puis, un angle de $2,2^\circ$ est maintenu jusqu'à ce qu'un trou apparaisse dans le milieu du matériau sandwich (environ 30 minutes). L'amincissement se termine par un très léger décapage avec une tension de 2 kV pendant 10 minutes. Enfin, le bâtonnet est enlevé de la cassette, puis fixé sur une grille d'analyse cuivrée pour être visualisé par MET.

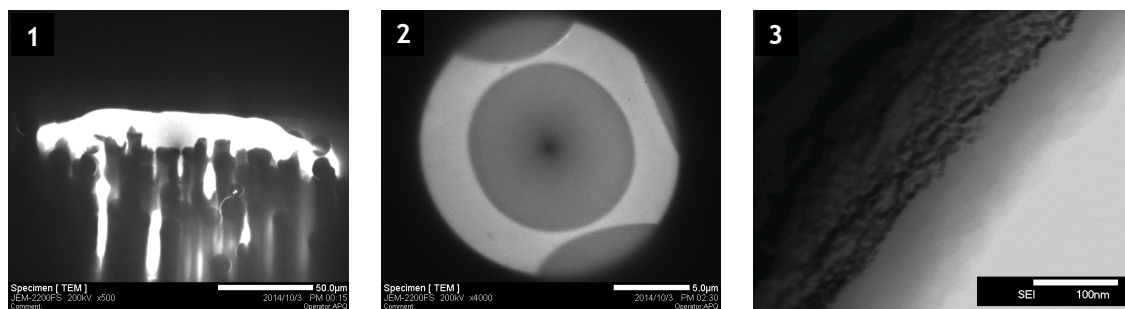


Figure A.4.2 : Clichés MET 1) du trou formé dans le milieu du matériau sandwich (zone où les fibres sont intégrées dans la résine) avec un zoom 2) sur le dessus et 3) à la surface d'une fibre.

Il est possible d'observer à la fois, le trou formé lors de l'abrasion ionique et la section des fibres sur les clichés MET de la lame mince (schéma 1 et 2 de la Figure A.4.2). Le trou délimite notre zone d'analyse MET puisque les épaisseurs du matériau en bordure de celui-ci sont très fines. De plus, les fibres étant métallisées avant leur intégration dans la résine, il devient plus facile de repérer l'interface fibre/colle époxy. En effet, la présence de particules d'or nous indique la position de la fibre dans la résine qui est difficile à déterminer puisque le film de C qui les recouvre est de nature amorphe et possède une structure proche de celle de la résine époxy (schéma 3 de la Figure A.4.2).

Annexe 5 : Méthodes de caractérisation du milieu réactif

Le milieu réactif a été récupéré après nos expériences et a pu être analysé par trois techniques pour déterminer la structure des espèces silylées présentes en solution et la concentration totale en atome de Si, C, H et N.

1. Résonance Magnétique Nucléaire liquide du ^{29}Si (RMN)

Cette étude a été réalisée en collaboration avec François Ribot à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Le spectromètre Bruker 400 Avance III (79.49 MHz pour ^{29}Si) est équipé d'une sonde BBO 10 mm. La solution analysée contient 50 mg de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ pour accélérer la relaxation du silicium grâce au caractère paramagnétique de Cr^{3+} . Un capillaire central ($\varnothing = 3$ mm) contenant du D_2O est positionné dans le tube de 10 mm pour permettre de "locker". La séquence utilisée est un écho "90-tau-180-tau-Acq" avec découplage 1H pendant l'acquisition. L'écho permet de diminuer fortement le signal vers -110 ppm, qui correspond à un signal de type solide (tube RMN) et se caractérise donc par un temps de relaxation transverse (T_2) beaucoup plus rapide que les signaux liquides. Le pulse 90 ^{29}Si est de 13,9 μs et le délai tau, de 10 ms. Le délai total de relaxation (Recyclage + Acquisition) est de 7,5 s, ce qui est suffisant étant donné la concentration de Cr^{3+} utilisée pour laquelle la relaxation longitudinale du silicium est de l'ordre d'une seconde. 30720 transients (~64 h) et 77568 transients (~162 h) sont accumulés pour l'échantillon 1 et 2, respectivement. Le logiciel Bruker Topspin 3.2. permet de référencer les déplacements chimiques par rapport au tétraméthylsilane (TMS) à 0 ppm en utilisant le référencement interne de Bruker.

2. Microanalyse Chimique (C, H, N, S)

Cette analyse a été réalisée par Placamat en collaboration avec Laetitia Etienne. L'analyse des éléments C, H, N et S d'échantillons sous forme solide ou liquide est possible par la microanalyse chimique. En effet, l'échantillon subit une combustion flash à 1800°C ce qui provoque la formation d'espèces volatiles qui sont transformées en espèces simples par passage sur différents réactifs chimiques. Puis, les gaz sont séparés par chromatographie et mesurés par un détecteur à conductibilité thermique. Enfin, les pourcentages massiques de C, H, N et S sont calculés à partir d'étalons. Une microbalance est utilisée pour la préparation des deux capsules (en étain) par échantillon dans lesquelles une masse de 1,5 à 2 mg d'échantillon est disposée. L'appareil FLASH 2000 Series (de chez Thermo Scientific) possède une sensibilité de 100 ppm.

3. Spectroscopie d'Emission Optique avec Plasma à Couplage Inductif (ICP-OES)

Cette analyse a été réalisée par Placamat en collaboration avec Laetitia Etienne. La concentration des espèces dissoutes de 78 éléments (sauf halogènes, He, C, H, O et N) peut être déterminée par la technique ICP-OES. L'appareil utilisé est un ICP-OES 720ES (de chez Varian). Cette technique destructrice est particulièrement adaptée à l'analyse des phases aqueuses. Quant aux échantillons sous forme solide, ils doivent être préalablement minéralisés. Lors de notre étude, le milieu réactif aqueux est filtré et doit être dilué si la concentration des espèces à doser excède 150 mg/L. Dans le cas où des alcools sont présents, le milieu réactif est évaporé dans un évaporateur rotatif afin de diminuer sa teneur en alcool. La sensibilité de l'appareil est de 0,5 mg/L avec une reproductibilité, de 1 à 10% qui dépend de la calibration de la mesure. En effet, l'erreur sur les concentrations des solutions étalons à partir de solutions mono-élémentaires (1 g/L) est à l'origine de l'incertitude sur la concentration ICP.

Annexe 6 : Caractérisation des composites CMCs

Les matériaux composites possèdent l'avantage de pouvoir s'adapter parfaitement à leurs applications. En effet, les matrices et les renforts peuvent être de natures diverses et les renforts, exister sous différentes formes et architectures. De plus, l'élaboration des matrices, des renforts et du composite final peut s'effectuer selon plusieurs procédés. Tous ces paramètres permettent de jouer sur les propriétés mécanique et thermostructurale des composites. Dans le secteur de l'aéronautique, nous avons vu deux types de composites à matrices céramique (CMCs) pour des applications hautes températures avec des temps d'utilisation courts (composites C/C) et des temps longs (composites SiC/SiC).

Pour ces matériaux, la matrice et les renforts ont un comportement fragile sous contrainte et leur association fait que le CMC peut se déformer légèrement de manière plastique. Ce comportement est très intéressant car sous contrainte, le matériau ne rompt pas immédiatement après avoir dépassé son seuil d'endommagement et sa fonction au sein d'une structure peut être maintenue. Il apparaît alors nécessaire de développer des techniques de sollicitation mécanique qui reflètent au mieux le comportement des CMCs et, ce, dans des conditions proches de celle de leur utilisation.

1. Caractérisation mécanique

D'après Aveston et al., la ténacité des CMCs et leurs propriétés mécaniques dépendent de la fissuration de la matrice puisque celle-ci est moins résistante que les fibres [Aveston, 1971]. On peut alors étudier le comportement mécanique des CMCs au travers de l'analyse du phénomène d'endommagement de la matrice et de la propagation des fissures.

De ce fait, des tests de traction uni-axiaux d'éprouvettes normées permettent d'obtenir des courbes de contrainte en fonction de la déformation appliquée et sont réalisés au sein de la société Safran Ceramics. L'appareil de traction, les éprouvettes et l'extensiomètre sont représentés sur les schémas 1, 2 et 3 de la Figure A.6.1, respectivement.



Figure A.6.1 : Photographies de 1) l'appareil de traction des CMCs à température ambiante, 2) des éprouvettes utilisées puis 3) positionnées dans le mord avec l'extensiomètre.

Deux éprouvettes par échantillon sont testées sur l'appareil MTS370-02 (de chez Thermal Analysis) à une vitesse de 0,1 mm/min et une mesure du module entre 0 et 0,025 % de déformation. Leur comportement est ensuite moyenné pour pouvoir obtenir une information sur la reproductibilité de l'analyse. Egalement, deux échantillons traités dans les mêmes conditions sont analysés afin de déterminer la reproductibilité de notre procédé de traitement. Après traction, quelques éprouvettes sont observées par microscopie électronique.

2. Caractérisation des faciès de rupture

L'observation des faciès de rupture des éprouvettes est utile à la compréhension des phénomènes de fissuration de la matrice et de la décohésion, déformation ou rupture des fibres.

Cette analyse est réalisée par le personnel Safran Ceramics au sein du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) de Bordeaux, sur un appareil MEB-HR Quanta400 (de chez FEI).

Annexe 7 : Fonctions chimiques de surface des fibres traitées en mode fermé

Les épaisseurs de couche de C et la composition atomique de la surface des fibres traitées pendant 2 heures selon un mode fermé sont détaillées dans le Tableau A.7.1.

Tableau A.7.1 : Composition atomique et épaisseur des couches de C des fibres traitées par voie hydrothermale en fonction des conditions de température et de pression.

Fibres	C (%at.)	Si (%at.)	O (%at.)	Epaisseur couche de C (nm)
REF-désensimée	51	31	18	0
Traitées à 200 °C, 2,5 MPa	64	13	23	8 ± 1
Traitées à 250 °C, 5 MPa	69	14	17	25 ± 2
Traitées à 300 °C, 10 MPa	78	11	11	80 ± 4
Traitées à 350 °C, 25 MPa	79	9	12	110 ± 12

On observe l'appauvrissement de la surface en atomes de Si et son enrichissement en atome C avec l'augmentation du couple T & P ainsi que l'augmentation de l'épaisseur de la couche. De plus, les résultats XPS nous permettent de déterminer les fonctions chimiques de surface de ces fibres en fonction des conditions T & P, d'après la Figure A.7.1.

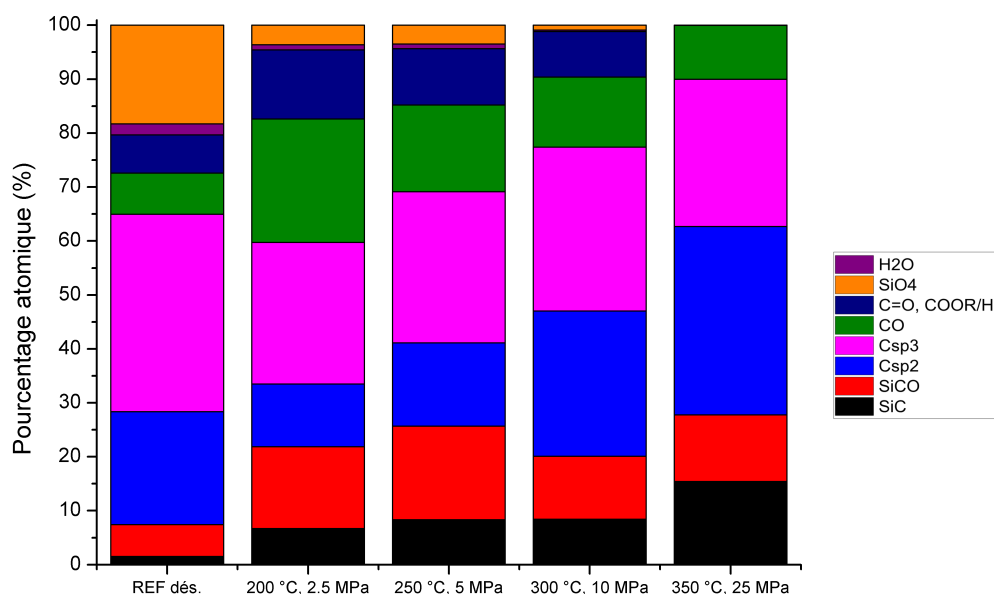


Figure A.7.1 : Evolution des propriétés de surface des fibres REF-désensimée et traitées pendant deux heures dans des conditions T & P proche de la courbe d'équilibre liquide/vapeur de l'eau.

Sachant que les phases à base de Si présentes dans la fibre Nicalon de première génération sont soit amorphes (SiCO) soit cristallines (B-SiC), il semble que la réaction d'hydrolyse des atomes Si en conditions hydrothermales soit sélective. En effet, par comparaison avec la fibre désensimée, l'augmentation du couple T & P permet la dissolution complète de la phase SiCO riche en oxygène (tétraèdresSiO₄) alors que les autres phases sont toujours présentes, avec en parallèle, l'augmentation du taux de C.

Annexe 8 : Production d'un film de C par chloration

Gogotsi et al. ont également développé un traitement à base de chlore pour générer un film de C à la surface de fibres et de particules de SiC [Gogotsi, 1997a]. En effet, cette couche peut être observée sur les clichés MET de la Figure A.8.1.

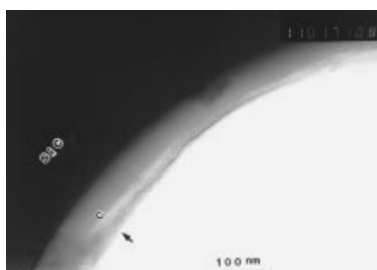


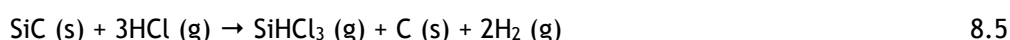
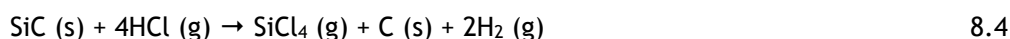
Figure A.8.1 : Clichés MET du film de C sur une particule β -SiC après traitement dans un gaz Ar/Cl₂ à 3,5% de Cl₂ à 600 °C et pendant 27 heures. Extrait de [Gogotsi, 1997a].

Les atomes de Si sont extraits par le chlore sous la forme d'un chlorure volatil. Ainsi, une couche de C amorphe ou de graphite nanocristallin se forme entre 600 et 1000 °C. Les réactions ayant lieu dans le système SiC/Cl₂ peuvent être détaillées de la sorte :



La réaction (8.1) étant très lente, la réaction (8.2) est la plus favorable à haute température. Puis, à partir de 900 °C, la réaction (8.3) domine.

Dans le système SiC/Cl₂-H₂, HCl réagit avec SiC selon :



Du fait de l'instabilité du méthane à haute température, la molécule se décompose et le taux de C à la surface du SiC augmente. Pour le système SiC/Cl₂, l'épaisseur du film augmente avec la température alors que de plus faibles quantités de C sont récupérées dans le système SiC/Cl₂-H₂. En effet, il semblerait que la présence d'hydrogène conduise à la gazéification du C. Dans les deux cas, du C amorphe (sous forme de film), de graphite et du diamant (en très faible quantité), sous forme nanocristalline peuvent être obtenus. Enfin, lorsque le traitement n'est pas réalisé sous atmosphère inerte, la présence d'oxygène à l'état de traces engendre la formation d'espèces oxydées telles que la silice et des espèces volatiles telles que SiO, CO₂ et CO.

Cambaz et al. ont montré également la possibilité de générer un film de C uniforme avec un excellent contrôle de son épaisseur en fonction de la durée de chloration à une température de 700°C [Cambaz, 2006]. La structure du C dépend alors des paramètres opératoires et de la méthode d'extraction. Delcamp et al. ont confirmé l'évolution linéaire de l'épaisseur de la couche de C avec le temps de chloration dans la gamme de température 550-675°C [Delcamp, 2012]. Les auteurs ont pu faire varier la porosité et la surface spécifique de ces films avec la température. En accord avec les observations de Gogotsi et al., la surface spécifique augmente avec la température du fait d'une quantité d'espèces volatiles de plus en plus importante au niveau de l'interface C/SiC. Les films de C possèdent alors une surface spécifique élevée ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) et une porosité nanométrique [Gogotsi, 1997a].

D'après la littérature, d'autres méthodes d'attaque sélective des atomes de Si existent. Par exemple, le traitement de matériaux SiC par du trifluorure de chlore permet l'obtention d'une surface riche en C et peu rugueuse [Habuka, 2012]. L'épaisseur du film dépend alors de la composition du gaz, la concentration, du débit et également de la température du substrat.

Annexe 9 : Etude du traitement hydrothermal de « boues de Si »

Une dernière étude s'est intéressée plus particulièrement aux effets de l'eau souscritique en contact avec du silicium. En effet, Yoko et al. souhaitent mettre en place une méthode de recyclage du Si à partir d'une « boue de Si », par traitement à l'eau supercritique [Yoko, 2013]. Le but est de détruire la couche organique à la surface des grains de Si de manière efficace mais sans détériorer le matériau, comme expliqué sur le schéma 1 de la Figure A.9.1.

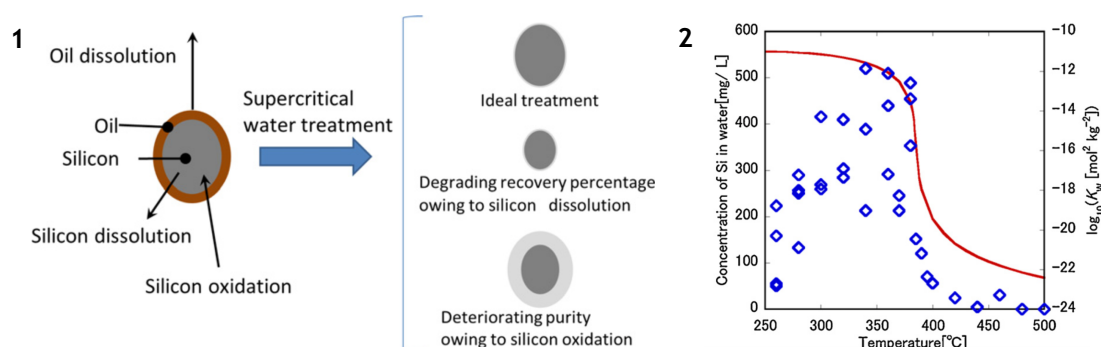


Figure A.9.1 : 1) Représentation schématique des effets du traitement hydrothermal lors du recyclage des « boues de Si » et 2) évolution de la quantité de Si dissout par hydrolyse (losange bleu) et du produit ionique de l'eau (trait rouge) en fonction de la température du traitement pour une pression fixe de 25 MPa. Extrait de [Yoko, 2013].

Les auteurs ont étudié le domaine souscritique car il permet de minimiser l'oxydation du Si et garantir une excellente pureté en fin de traitement. Cependant, une des particularités de ce milieu est la présence d'espèces ioniques en grande quantité qui favorisent les réactions d'hydrolyse, si l'on s'appuie sur le modèle développé par Allongue et al. [Allongue, 1993]. Les paramètres opératoires ont donc été choisis de telle sorte à réduire au maximum les réactions d'hydrolyse tout en étant capable de nettoyer la surface des grains. Les expériences ont été menées dans un réacteur en semi-continu et ont révélées une forte dégradation des grains lorsque la pression était fixée à 25 MPa. D'après le graphe 2 de la Figure A.9.1, les réactions d'hydrolyse dominent entre 260 et 380°C puisque la quantité de Si dissout dans le milieu de réaction augmente avec la température. En opposition, les réactions d'oxydation entrent en compétition avec les réactions d'hydrolyse lorsque la température devient supérieure à 400-500°C, puisque la quantité de Si dissout par le milieu diminue. Finalement, les réactions d'oxydation dominent totalement pour des températures supérieures à 1000°C.

En conclusion, le pouvoir hydrolysant du milieu peut être directement relié à son produit ionique. En effet, la dissolution du Si est maximale dans la gamme T & P où le produit ionique de l'eau est maximal et nulle une fois les coordonnées critiques atteintes, en accord avec la disparition des espèces ioniques de l'eau. En conclusion, le recyclage des « boues de Si » est optimum à 500°C et 25 MPa (99,2% de rendement) du fait d'un pouvoir oxydant suffisant et de la faible probabilité des réactions d'hydrolyse du milieu supercritique.

Annexe 10 : Quelques notions de thermodynamique

Quelques définitions sont rappelées avant d'énoncer les trois principes de la thermodynamique, d'après le livre *Chimie des Solutions* de Reger et al. [Reger, 2001].

- La *thermodynamique* permet de décrire un système à l'équilibre et qui dépend d'un certain nombre de variables appelées variables d'Etats. Le système peut être fermé si seule l'énergie est échangée avec l'extérieur, sinon, il est dit ouvert,
- Les *variables d'état* définissent l'état du système dans son ensemble, soit une phase, soit un composant, soit un composant d'une phase du système. Elles sont classées en deux groupes : les variables extensives qui sont dépendantes du volume du système en opposition avec les variables intensives. Les variables extensives sont énergétiques (enthalpie libre, entropie et énergie interne) ou constitutionnelles (quantité molaire, massique et volumique),
- L'*équilibre thermodynamique* d'un système fermé est atteint si la température est homogène en tout point, si les variables d'état sont constantes dans le temps, si le système est en conditions d'équilibre mécanique et non soumis à des actions extérieures. Pour une température et pression fixées, l'équilibre s'établit pour une valeur d'enthalpie libre minimale du système,
- Le système peut subir des *transformations* lorsqu'il passe d'un état initial à un état final, dont la trajectoire est définie dans l'espace par les variables d'état. Les transformations du système mettent en jeu des *échanges d'énergie* caractérisés par le travail des forces ou les échanges de chaleur. Une transformation peut être *réversible* si elle constitue une suite d'états d'équilibre, sinon elle est *irréversible*,
- Le *potentiel chimique* est une grandeur intensive et relative à un constituant dans un mélange qui dépend soit de la température et de la pression (d'après la relation de Gibbs-Duhem), soit de l'énergie interne et du nombre de moles des constituants. A l'équilibre, la température, la pression et les potentiels chimiques des différentes phases du système sont égaux. De plus, la phase la plus stable est celle qui possède le potentiel le plus bas à l'équilibre,
- Lorsqu'on définit le potentiel chimique, il est nécessaire de rendre compte de la déviation du corps pur à l'idéalité au travers de la notion d'activité chimique. Pour un gaz parfait, cela correspond à sa fraction molaire mais dans le cas d'un corps réel, un *coefficient d'activité* doit être introduit. Celui-ci tient compte des interactions électrostatiques entre les molécules et sa valeur sera égale à un, pour un mélange idéal et inférieure à 1 mais positif, pour un mélange réel. Pour les gaz, l'activité est associée à la *fugacité*,
- L'état de référence est alors défini pour un état dans lequel le coefficient d'activité tend vers 1. Cet état est appelé *état standard*. L'état de référence est l'état standard dans le cas d'un corps pur dont l'activité est égale à 1. L'état de référence adopté dans le cas d'un soluté est une solution infiniment diluée. Ainsi, l'état standard est une concentration hypothétique égale à 1,

- Le *1^{er} principe de la thermodynamique* : la conservation de l'énergie. Au cours d'une transformation, la quantité totale d'énergie est constante. En effet, des échanges d'énergie ont lieu au sein d'un système ou avec l'extérieur sous forme de chaleur ou de travail, mais l'énergie ne peut être créée ou détruite. Ces échanges engendrent une augmentation soit, de l'énergie cinétique, soit de l'énergie interne du système. L'énergie interne est une variable d'état,
- Le *2^{ème} principe de la thermodynamique* : tous les systèmes fermés peuvent être caractérisés par une fonction d'état extensive S , qui est l'entropie. Une transformation appliquée au système entraîne une variation de S du fait de deux contributions. L'une due aux échanges de chaleur avec l'extérieur et l'autre strictement positif lorsque la transformation est réversible. Cette fonction thermodynamique décrit le niveau de désordre du système, ainsi une réaction caractérisée par une augmentation d'entropie est dite spontanée,
- Le *3^{ème} principe de la thermodynamique* : A la température de 0 K (-273,15 °C), l'entropie d'un système cristallin est nulle,
- Le *facteur thermodynamique* ou force motrice de la réaction peut être calculé pour une transformation de phase. Cela représente une quantité d'énergie.

Annexe 11 : Détails des calculs thermodynamiques des cinq systèmes

1. Résultats des calculs

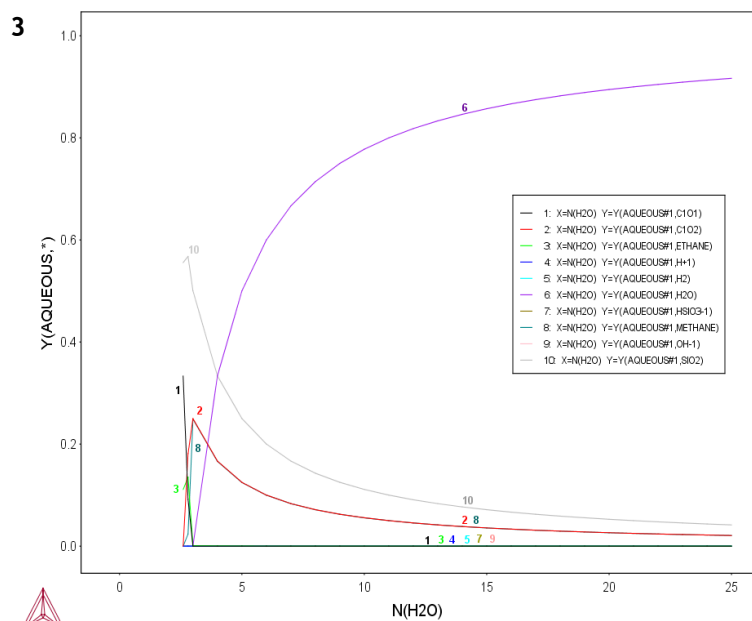
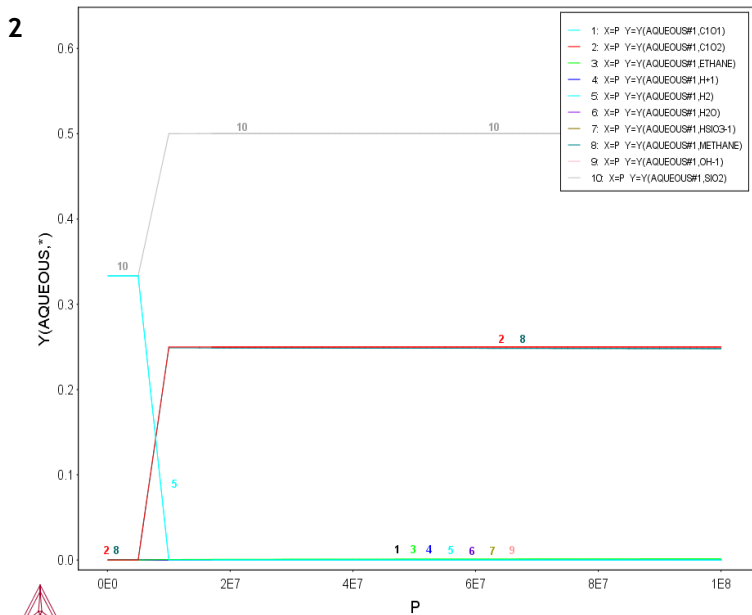
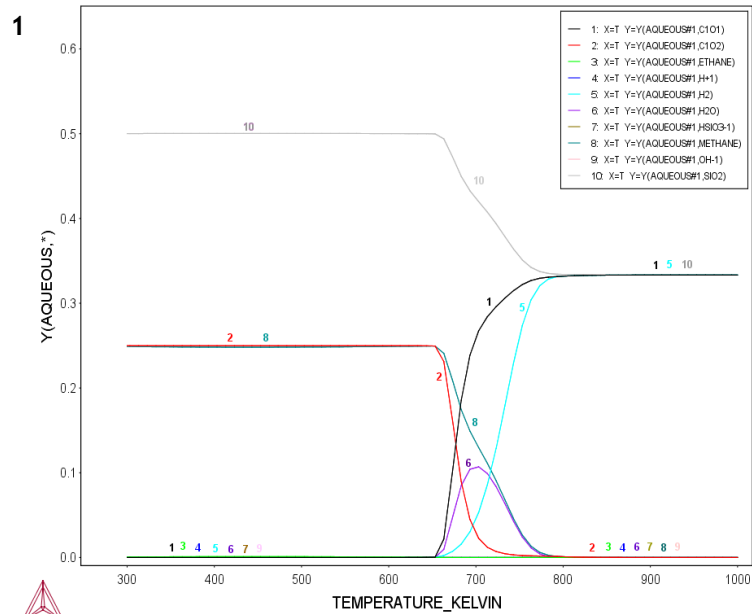
- Premier système : phase aqueuse avec SiO₂ sous forme hydratée et des espèces C (1:1:1)

- i) Base de données AQS2,
- ii) Constituants du système : VA, ZE, H₂O, HO⁻, H⁺, H₂, C, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, SiO₂, HSiO₃⁻,
- iii) Composants du système : H₂O, SiO₂, C, H⁺ et ZE,
- iv) Conditions initiales : T = 300 °C ; P = 25 MPa ; n(H₂O) = n(SiO₂) = n(C) = 1 ; n(ZE) = n(H⁺) = 0,
- v) Trois diagrammes de propriétés du système sont obtenus décrivant l'évolution de la composition molaire de la phase aqueuse pour un système équimolaire en fonction de trois cas :
 - 1^{er} cas : la température de 25 et 727 °C, lorsque la pression est fixée à 25 MPa,
 - 2^{ème} cas : la pression de 0,1 et 100 MPa, lorsque la température est fixée à 300 °C et,
 - 3^{ème} cas : l'évolution de sa composition lorsque la quantité de H₂O varie de 0 à 25 moles et pour des conditions fixées à 300 °C et 25 MPa.

1^{er} cas : D'après le graphe 1 de la Figure A.11.1, à une pression de 25 MPa, la stabilité du système aqueux est maintenue de 25 °C jusqu'à la température critique de l'eau ($T_c = 374^\circ\text{C}$). Dans ces conditions, la composition molaire de la phase aqueuse à l'équilibre est 50% de SiO₂, 25% de CO₂ et 25% de CH₄. Puis, à partir de T_c , la quantité de ces espèces diminue au profit de CO et H₂ lorsque la température augmente. Une fois la température supérieure à 520 °C, la phase se compose de trois espèces équimolaires : SiO₂, CO et H₂. H₂O n'est présente qu'entre 374 et 520 °C, avec un pourcentage molaire qui augmente jusqu'à 10% à 430 °C puis chute avant de devenir nulle à 520 °C.

2^{ème} cas : D'après le graphe 2 de la Figure A.11.1, à une température de 300 °C, la stabilité du système est maintenue de 10 MPa jusqu'à 100 MPa. Dans ces conditions, la composition molaire du système est alors identique à celle calculée lorsque le système est maintenue sous une pression de 25 MPa avec une température comprise entre 25 et 374 °C, à savoir : 50% de SiO₂, 25% de CO₂, et 25% de CH₄. Cependant, la quantité de ces espèces diminue avec la pression au profit de H₂. De 5 à 0,1 MPa, le système est stable et se compose à 33% de SiO₂, CO et H₂.

3^{ème} cas : D'après les graphes 3 et 4 de la Figure A.11.1, pour une température de 300 °C et une pression de 25 MPa, l'équilibre du système dépend de la quantité initiale de H₂O. Tout d'abord, un équilibre thermodynamique n'est calculé que si $n(\text{H}_2\text{O}) > 2,5$ moles. Ensuite, si $2,5 < n(\text{H}_2\text{O}) < 3$ moles, la quantité de SiO₂, CO et C₂H₆ diminue au profit de CO₂ et CH₄, lorsque $n(\text{H}_2\text{O})$ augmente. Puis, lorsque $n(\text{H}_2\text{O}) = 3$ moles, l'espèce H₂O apparaît et sa proportion augmente avec $n(\text{H}_2\text{O})$ au détriment des espèces SiO₂, CH₄ et CO₂.



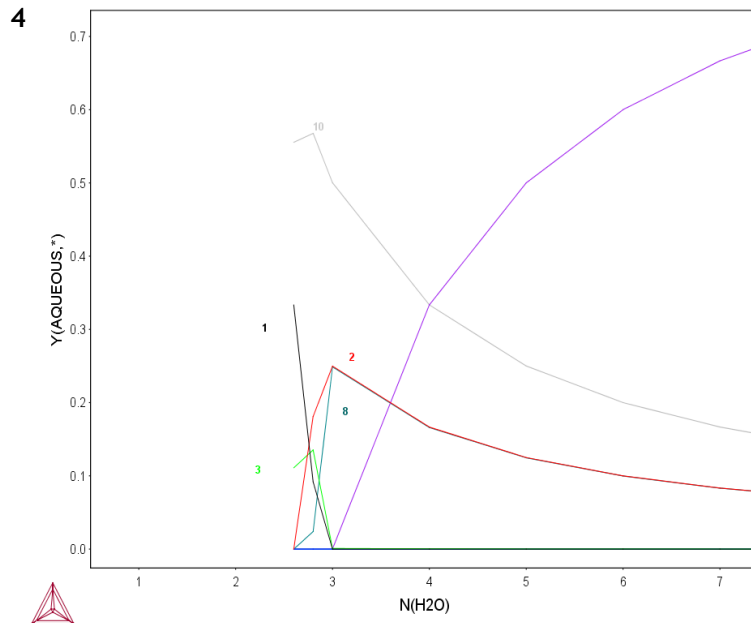
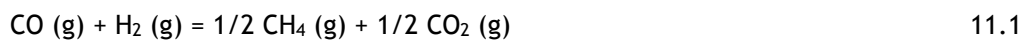


Figure A.11.1 : Diagrammes de la composition de la phase aqueuse (fraction molaire) en fonction de la 1) température, de la 2) pression et du 3) nombre de mole d'eau 4) avec un zoom, pour des paramètres fixés à 300°C, 25 MPa et tel que $n(\text{H}_2\text{O}) = 1$. Le système est à l'équilibre.

En conclusion, il apparaît que les effets de la température et de la pression sur le système $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{C}$ sont antagonistes. En effet, la réaction suivante a lieu :



et est favorisée par une élévation de la pression et une diminution de la température. Ceci s'explique par l'instabilité du méthane à haute température, en accord avec la littérature [Gogotsi, 1998]. Egalement, les quantités de CH_4 et CO_2 produites sont maximales lorsque $n(\text{H}_2\text{O}) = 3$ moles, ce qui est relativement proche des résultats de l'étude bibliographique précédente [Kraft, 1998]. Enfin, lorsque la quantité initiale $n(\text{H}_2\text{O})$ augmente, la quantité de SiO_2 , CH_4 et CO_2 diminue au profit de l'espèce H_2O , comme cela est attendu (lors d'une dilution).

Pour les systèmes suivants, nous intégrons une ou plusieurs phases solides (C , SiC et SiO_2) et une phase gazeuse en équilibre avec la phase aqueuse.

- **Deuxième système : phase aqueuse en équilibre avec $\text{C}_{\text{graphite}}$**

i) Base de données AQS2 et SSUB5,

ii) Constituants du système :

- AQS2 : VA , ZE , H_2O , HO^- , H^+ , H_2 , C , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , SiO_2 , HSiO_3^- ,
- SSUB5 : graphite et phase gazeuse,

iii) Composants du système : H_2O , SiO_2 , C , H^+ et ZE ,

iv) Conditions initiales : $T = 300^\circ\text{C}$; $P = 25 \text{ MPa}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{SiO}_2) = n(\text{C}) = 1$; $n(\text{ZE}) = 0$,

v) Le nombre de moles des constituants pour chaque phase (NP) du système et la composition molaire de la phase aqueuse sont présentés sous forme de trois diagrammes de propriétés :

- 1^{er} cas : en fonction de la température de 25 à 727 °C et à une pression de 25 MPa,
- 2^{ème} cas : en fonction de la pression de 0,1 à 100 MPa et à une température de 300 °C, et,
- 3^{ème} cas : en fonction de la quantité de H₂O entre 0 à 100 moles et à 300 °C et 25 MPa.

Dans ces conditions, la phase gazeuse est métastable. Elle est composée des espèces H₂O, CH₄, CO₂ à 50, 35 et 15 %mol., respectivement, sur tout le diagramme de variation de la quantité $n(\text{H}_2\text{O})$ lorsque $n(\text{H}_2\text{O}) > 2$, celui de la pression, et uniquement en dessous du point critique de l'eau ($P_c = 22,1 \text{ MPa}$), pour le diagramme en fonction de la température. En effet, au dessus de T_c , les espèces CH₄ et CO₂ disparaissent au profit de H₂O. Le NP des phases aqueuse et graphite est constant lors de l'augmentation de la pression, une fois supérieure à 1 MPa et lors de l'augmentation de la température jusqu'à T_c . Le NP de la phase aqueuse initialement de 3 lorsque $T < T_c$ atteint à 4 moles, dans toute la gamme de température lorsque $T > T_c$. Au contraire, le NP du graphite initialement de 1 tend vers 0 aux alentours du point critique. Pour $T > T_c$, le graphite est instable, contrairement à ce qui est observé lorsque la quantité de $n(\text{H}_2\text{O})$ augmente (à 300 °C et 25 MPa).

Quant aux constituants de la phase aqueuse, leur évolution en fonction de la quantité $n(\text{H}_2\text{O})$ est similaire à ce qui est observé pour le premier système et ce, pour toutes les espèces. En fonction de la variation de température et de pression, un comportement similaire au premier système est observé pour SiO₂, CO, H₂. En effet, H₂O (65 %mol.) et SiO₂ (35 %mol.) dominant et sont stables sur tout le diagramme de pression lorsque la température est fixée à 300 °C, au détriment des espèces CO et H₂ qui disparaissent au dessus de 1 MPa. Pour une pression fixe de 25 MPa, CO₂ et CH₄ sont absentes de la phase aqueuse si $T < T_c$, contrairement au premier système étudié. Cela signifie que le C graphite n'est pas attaqué par l'eau souscritique et supercritique lorsque $n(\text{H}_2\text{O}) = 1$, contrairement à ce qui est observé si $n(\text{H}_2\text{O}) > 2$, puisqu'une faible quantité d'espèces carbonées volatiles (CH₄ = 30 %mol., CO₂ = 12 %mol) apparait dans le système. En conclusion, lorsque du C solide est présent dans nos conditions hydrothermales sous la forme de graphite, les calculs thermodynamiques ne prédisent pas son oxydation. Si l'on considère que le C de la couche formée est amorphe, sa stabilité est donc moindre que celle du graphite; une faible oxydation pourrait avoir lieu et serait à prendre en compte.

- Troisième système : phase aqueuse en équilibre avec B-SiC

i) Base de données AQS2 et SSUB5,

ii) Constituants du système :

- AQS2 : VA, ZE, H₂O, HO⁻, H⁺, H₂, C, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, SiO₂, HSiO₃⁻,
- SSUB5 : B-SiC et phase gazeuse,

iii) Composants du système : H₂O, Si, C, H⁺ et ZE,

iv) Conditions initiales : T = 300 °C ; P = 25 MPa ; n(H₂O) = n(SiC) = 1 ; n(ZE) = n(H⁺) = 0.

L'information majeure révélée est la stabilité de la phase cristalline B-SiC sur toute la gamme de température et de pression calculée, contrairement aux phases aqueuse et gazeuse. En effet, le NP de la phase SiC (≈1) reste constant alors que celui de la phase gazeuse (2,5) chute brutalement jusqu'à 0, une fois la T_c atteinte pour une pression fixe de 25 MPa. A l'inverse, le NP de la phase aqueuse (0) augmente très rapidement (jusqu'à 2), une fois au dessus de T_c. Cela s'explique par la faible stabilité du méthane au dessus de T_c (à 25 MPa) et dès que la pression est supérieure à 1 MPa (à 300 °C). En effet, cette espèce est directement en compétition avec la formation d'hydrogène à faible pression et haute température.

Lorsque la pression est fixée à 25 MPa, si T < T_c, la seule espèce en solution est SiO₂ mais CH₄ apparaît dès que T > T_c. La quantité des espèces SiO₂ et CH₄ est alors équimolaire, puis diminue au profit de CO et H₂ lors de l'augmentation de la température. De même, pour une température fixée à 300 °C, la phase aqueuse est stable sur toute la gamme de pression une fois au dessus de 1 MPa et est constituée majoritairement de SiO₂ avec des traces de CH₄.

Finalement, à 300 °C et 25 MPa, l'augmentation de la quantité n(H₂O) conduit à déstabiliser la phase cristalline B-SiC lorsque n(H₂O) > 2 (schéma 1 de la Figure A.11.2) et la phase gaz qui devient métastable à partir de n(H₂O) > 60. Cette dernière est composée de CH₄ (75 %mol.) et H₂O (25 %mol.), puis tend vers un système équimolaire avec l'augmentation de n(H₂O), lorsque n(H₂O) > 60. Quant à la phase aqueuse, plusieurs comportements sont observés avec l'augmentation de n(H₂O) :

- i) lorsque n(H₂O) < 0,5, la quantité de OH⁻ et HSiO₃⁻ diminue au profit de SiO₂, alors que CH₄ est stable sur tout le domaine,
- ii) si 0,5 < n(H₂O) < 2, le système est stable avec 95 %mol. de SiO₂ et 5 %mol. de CH₄, et
- iii) pour n(H₂O) > 2, H₂O apparaît et sa quantité augmente au détriment de SiO₂, d'après le schéma 2 de la Figure A.11.2.

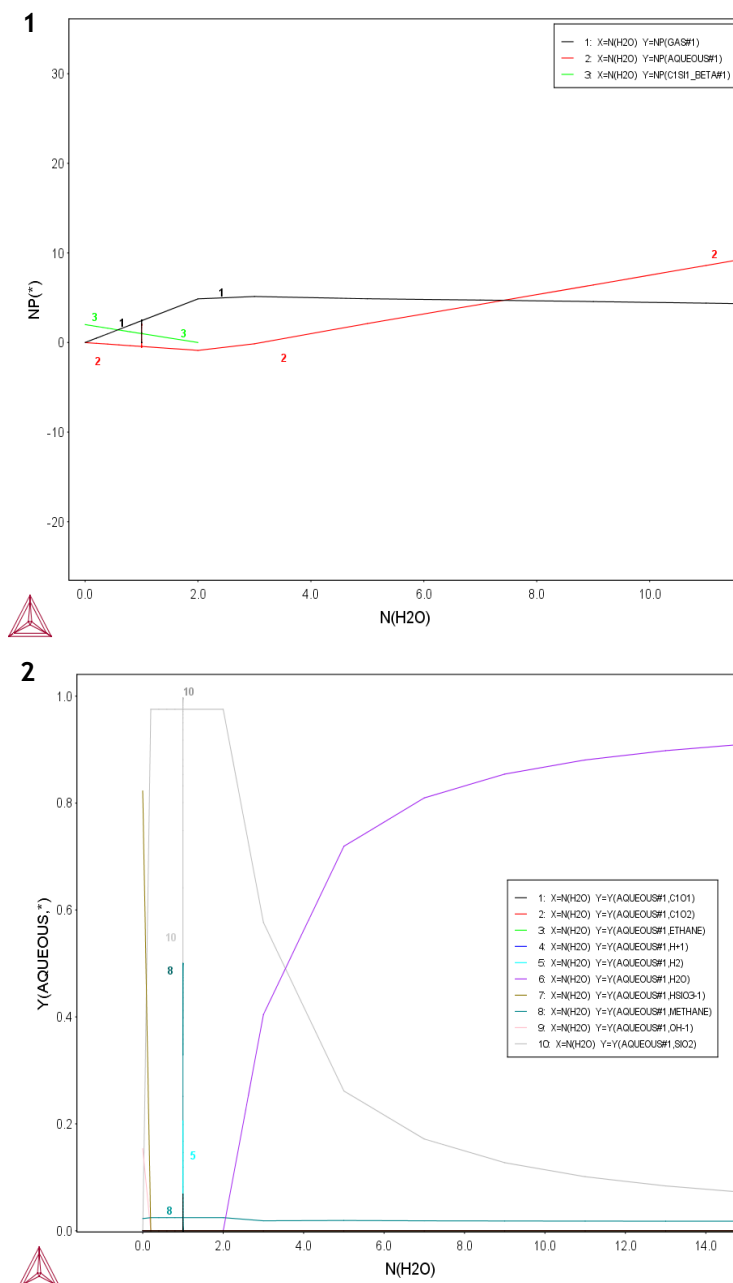


Figure A.11.2 : Diagrammes 1) de la quantité de moles des constituants de chaque phase du système (NP) et 2) de la composition molaire de la phase aqueuse (fraction molaire) en fonction du nombre de moles d'eau à 300°C et 25 MPa. Le système est à l'équilibre.

En conclusion, d'un point de vue thermodynamique, la stabilité des carbures en milieu hydrothermal ne dépend ni de la température ni de la pression. En accord avec la littérature, la quantité d'eau dans le système semble être déterminante.

- Quatrième système : phase aqueuse en équilibre avec SiO₂ quartz

- i) Base de données AQS2 et SSUB5,
- ii) Constituants du système :
 - AQS2 : VA, ZE, H₂O, HO⁻, H⁺, H₂, C, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, SiO₂, HSiO₃⁻,
 - SSUB5 : quartz et phase gazeuse,
- iii) Composants du système : H₂O, Si, C, H⁺ et ZE,
- iv) Conditions initiales : T = 300 °C ; P = 25 MPa ; n(H₂O) = n(SiO₂) = n(C) 1 ; n(ZE) = n(H⁺) = 0.

Tout d'abord, les trois phases (aqueuse, gaz et quartz) ne sont stables que lorsque $T < T_c$, pour une pression fixe de 25 MPa. Le NP du quartz est constant tandis que celui de la phase gaz augmente légèrement et celui de la phase aqueuse diminue faiblement lorsque la température tend vers T_c . Pour une température fixe de 300 °C, ces trois phases sont stables sur toute la gamme de pression. Pour toutes les conditions T & P, la phase gaz est majoritaire (avec un NP de l'ordre de 4-5) par rapport aux phases gaz et quartz (avec un NP compris entre 0 et 1).

Pour une température fixée à 300 °C, la phase gaz est composée uniquement de H₂O à pression ambiante puis à moitié de H₂O et CH₄ jusqu'à P_c , où la quantité de CH₄ augmente avec la pression au détriment de H₂O. A partir de 1,2 MPa à une température fixe de 300 °C, la composition de la phase aqueuse n'évolue plus et contient H₂O et des traces de CH₄. Sous pression atmosphérique, CO (25 %mol.) et H₂ (75 %mol.) dominent puis disparaissent au dessus de 1 MPa en faveur des espèces OH⁻ (66 %mol.) et HSiO₃⁻ (33 %mol.) qui disparaissent à leur tour lorsque la pression est supérieure à 1,2 MPa au profit de H₂O.

Finalement, l'augmentation de la quantité initiale de H₂O n'influence pas la stabilité du quartz et que très faiblement, la stabilité de la phase gaz dont la quantité diminue (graphe 1 de la Figure A.11.3). Cependant, différents comportements de la phase aqueuse sont identifiés en fonction de la quantité n(H₂O), d'après le graphe 2 de la Figure A.11.3 : i) lorsque $n(H_2O) < 1,6$, la seule espèce présente est H⁺, ii) devient H₂O, pour $n(H_2O) > 3$, et iii) ainsi, pour $1,6 < n(H_2O) < 1,8$, la quantité de H⁺ diminue au profit des deux espèces OH⁻ et HSiO₃⁻ lorsque $n(H_2O)$ augmente, puis iv) lorsque $1,8 < n(H_2O) < 2$, les espèces majoritaires sont OH⁻ et HSiO₃⁻. Et, finalement, pour $n(H_2O) = 2$, H₂O apparaît et sa quantité augmente au détriment des deux espèces OH⁻ et HSiO₃⁻.

Est-ce que cette évolution des espèces aqueuses en fonction de la quantité n(H₂O) est similaire à ce qui est observé dans le cas des systèmes aqueux en interaction avec le C seul et le SiC seul ?

Dans le cas du C seul, cela n'apparaît pas contrairement au cas du SiC seul. En effet, l'étude du troisième système met en évidence des comportements différents des espèces en solution en fonction de n(H₂O) lorsque SiC est présent. Il est remarqué que l'atome Si, présent dans SiC et SiO₂, pourrait être l'élément commun aux deux systèmes expliquant leur évolution particulière avec la quantité d'eau.

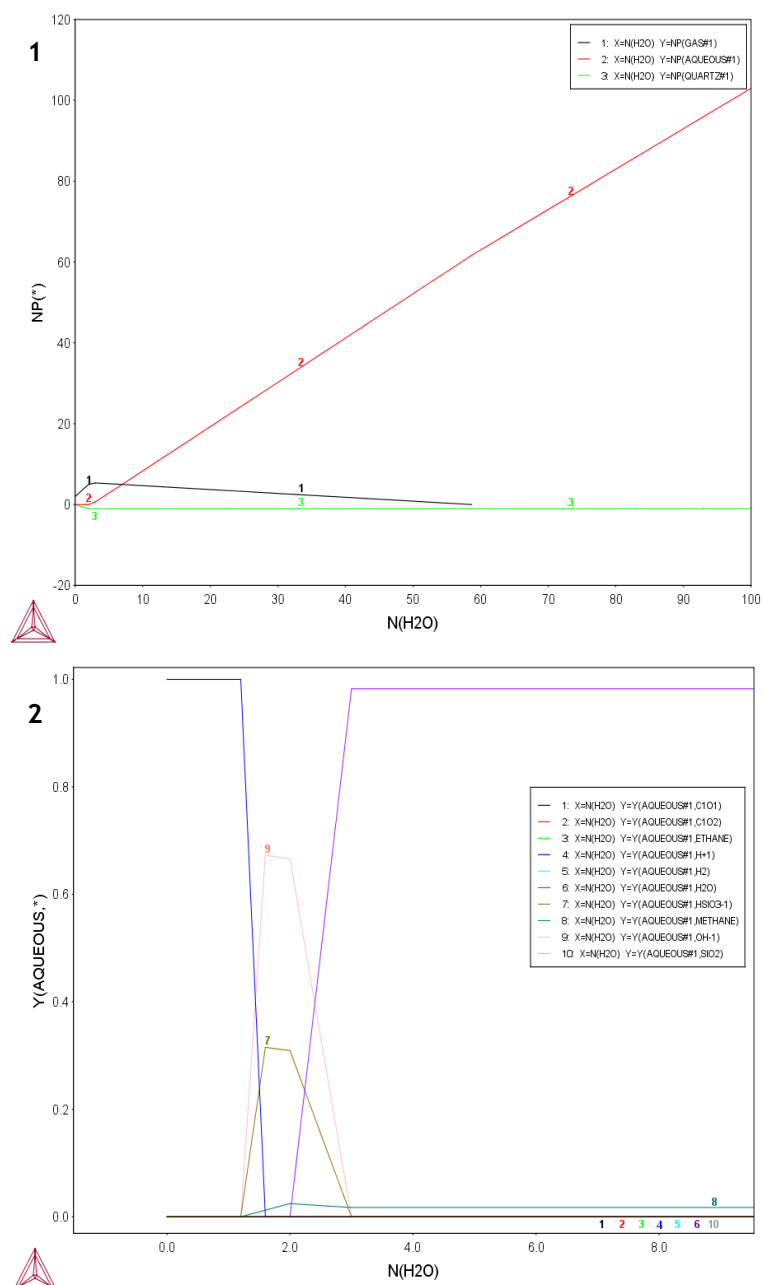


Figure A.11.3 : Diagrammes 1) de la quantité de moles des constituants de chaque phase du système (NP) et 2) de la composition molaire de la phase aqueuse (fraction molaire) en fonction du nombre de moles d'eau à 300°C et 25 MPa. Le système est à l'équilibre.

Cela mène à une deuxième remarque : comment expliquer que la stabilité de la phase SiC diminue lorsque la quantité $n(H_2O)$ augmente contrairement à celle de la phase SiO_2 qui est inchangée (que la silice soit sous la forme de tridymite ou de quartz). La réponse serait que le caractère oxydant de l'eau lui permet d'attaquer préférentiellement les atomes de Si appartenant à la phase SiC (caractère réducteur) que ceux de la phase silice (qui est une phase oxydée et donc stable).

- Cinquième système : phase aqueuse en équilibre avec C_{graphite} , B-SiC et SiO_2 quartz

i) Base de données AQS2 et SSUB5,

ii) Constituants du système :

- AQS2 : VA, ZE, H_2O , HO^- , H^+ , H_2 , C, CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , SiO_2 , $HSiO_3^-$,
- SSUB5 : graphite, B-SiC, quartz et phase gazeuse,

iii) Composants du système : H_2O , Si, C, H^+ et ZE,

iv) Conditions initiales : $T = 300^\circ C$; $P = 25 \text{ MPa}$; $n(H_2O) = n(SiO_2) = n(SiC) = 1$; $n(ZE) = 0$.

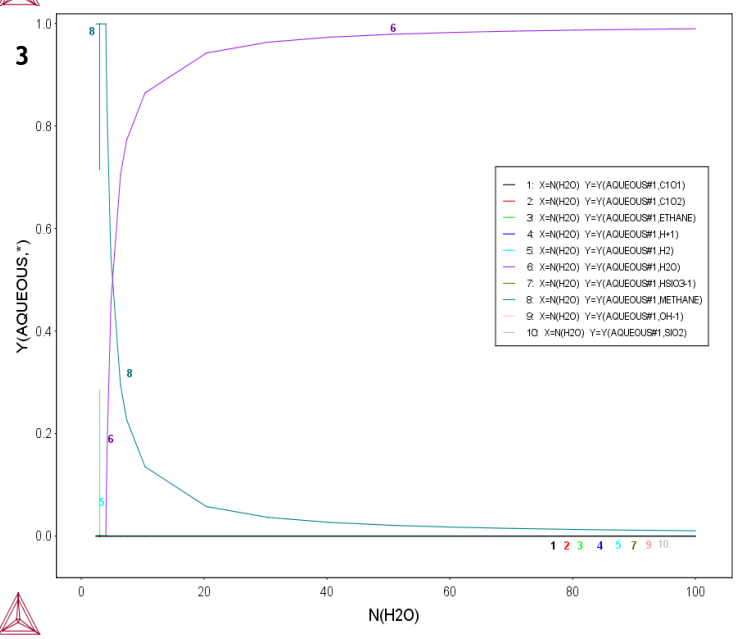
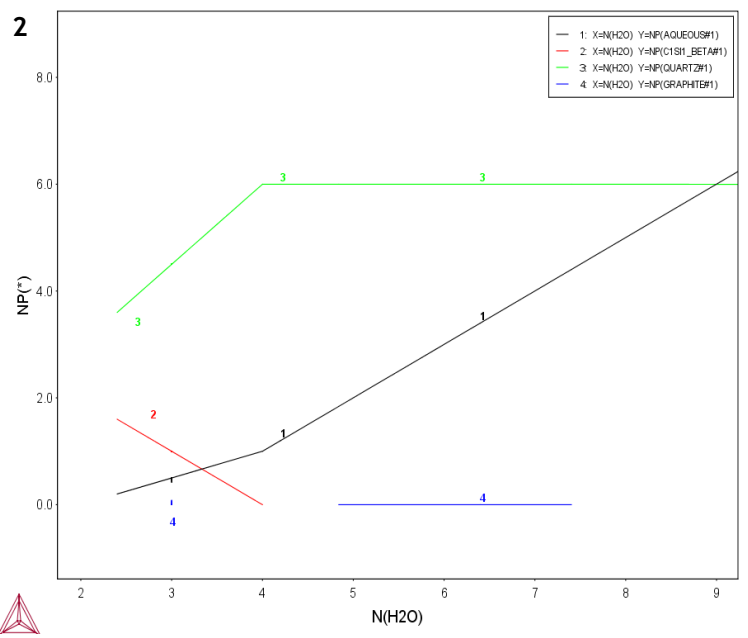
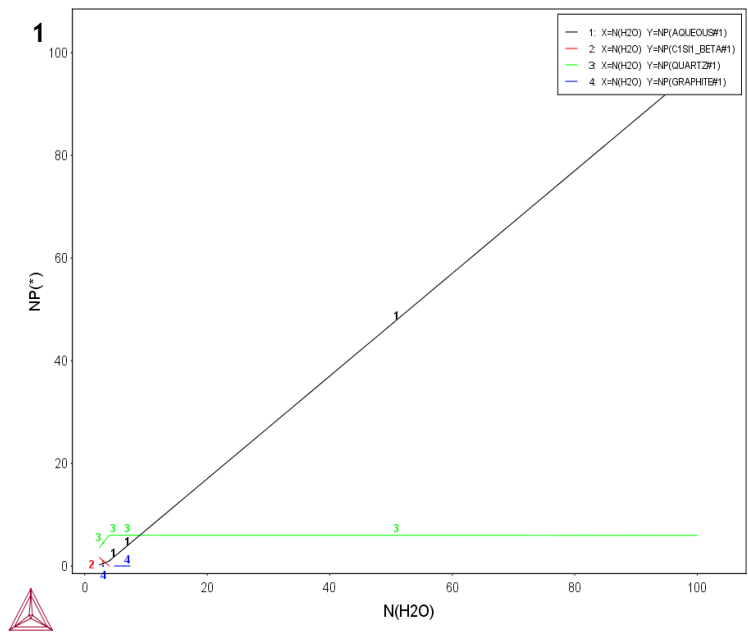
Tout d'abord, d'après les calculs thermodynamiques effectués, la stabilité des phases SiC et SiO_2 ne dépend ni de la température (de 25 à $727^\circ C$ sous 25 MPa) ni de la pression (de 0 à 100 MPa à $300^\circ C$). De même pour la phase aqueuse, exceptée qu'elle réagit légèrement avec le graphite lorsque $T > T_c$ (à 25 MPa). Quant à la phase gaz, elle est instable quelque soit la température (composée à 100% de CO), la pression (composée à 100% de CO) et la quantité $n(H_2O)$ (composée à 100% de CO, puis CO_2). Enfin, la phase graphite est stable par intermittence, à savoir : i) à partir de $300^\circ C$ (à 25 MPa), ii) si la pression est inférieure à 1 MPa (à $300^\circ C$) et, iii) ponctuellement lorsque $4,8 < n(H_2O) < 7,4$ et si $n(H_2O) = 1$ (à $300^\circ C$ et 25 MPa).

Néanmoins, ce dernier système est relativement stable sur la gamme T & P puisque le NP des phases SiO_2 (4,5 moles), SiC (1 mole), aqueuse (environ 0,5 moles) et graphite (environ 0 mole) n'évolue ni en fonction de la température (à 25 MPa) ni de la pression (à $300^\circ C$). Seule exception, il y a une faible interaction entre les phases aqueuse et graphite lorsque $T > T_c$ (à 25 MPa).

Pour une pression fixe de 25 MPa, la phase aqueuse est composée à 100% de CH_4 jusqu'à ce que H_2 n'apparaisse une fois la température supérieure à T_c . La quantité de H_2 augmente alors avec la température au détriment de CH_4 . Pour une température fixe de $300^\circ C$, la quantité de CH_4 augmente avec la pression au détriment de H_2 jusqu'à atteindre 100% à 1 MPa avant de se stabiliser.

D'après les graphes 1 et 2 de la Figure A.11.4, pour $n(H_2O) > 2,4$ (à $300^\circ C$ et 25 MPa), le NP des phases aqueuse, SiO_2 et SiC évolue en fonction de la quantité $n(H_2O)$ contrairement à celui de la phase graphite qui reste constant. Si $n(H_2O)$ augmente jusqu'à 4, le NP de la phase aqueuse évolue de 0 à 1, celui de SiO_2 , de 3,5 vers 6 et celui de SiC, de 2 à 0. Puis, lorsque $n(H_2O) > 4$, le NP de la phase SiO_2 reste constant malgré l'augmentation de la quantité $n(H_2O)$. De même pour le graphite qui apparaît seulement dans l'intervalle $4,8 < n(H_2O) < 7,4$.

D'après les graphes 3 et 4 de la Figure A.11.4, à $300^\circ C$ et 25 MPa pour $2,4 < n(H_2O) < 4$, la phase aqueuse est constituée à 100% de CH_4 . Puis, lorsque $n(H_2O) > 4$, la quantité de H_2O augmente logiquement avec la quantité initiale $n(H_2O)$ au détriment de l'espèce CH_4 .



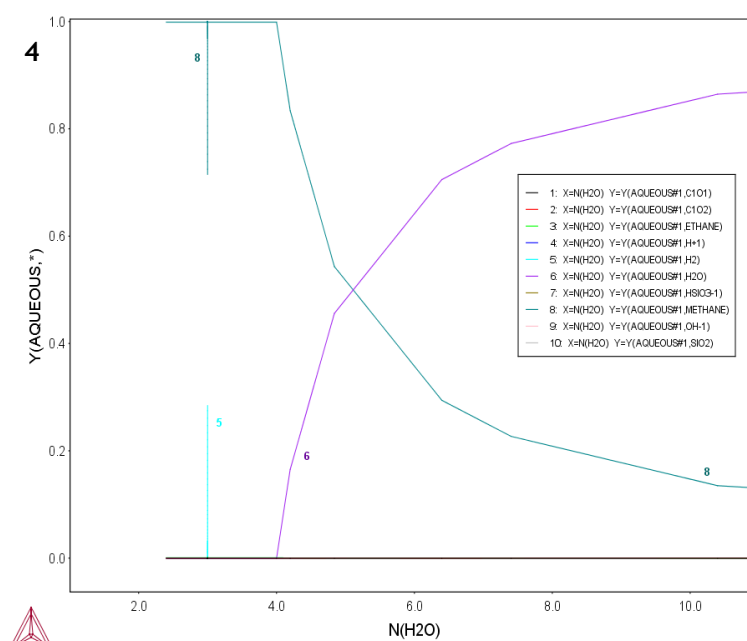


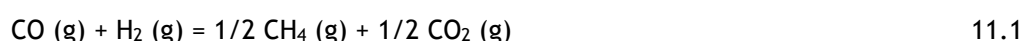
Figure A.11.4 : Diagrammes 1) de la quantité de moles des constituants de chaque phase du système (NP) et 3) de la composition molaire de la phase aqueuse en fonction du nombre de moles d'eau pour des paramètres fixés à 300 °C, 25 MPa et tel que $n(\text{H}_2\text{O}) = 1$. Les graphes 2) et 4) sont des zooms des graphes 1) et 3). Le système est à l'équilibre.

2. Discussion

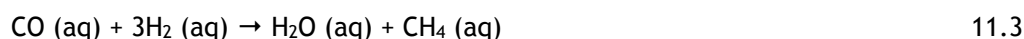
Nous allons exposer les différentes réactions chimiques identifiées et proposées pour expliquer les interactions des différentes phases solide, gaz et aqueuse des cinq systèmes étudiés à l'équilibre.

- Premier système : phase aqueuse avec SiO_2 sous forme hydratée et des espèces C (1:1:1)

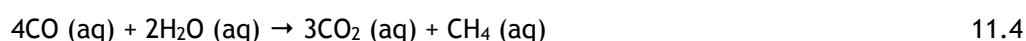
D'après cette étude, la réaction (11.1) est favorisée à haute pression et faible température :



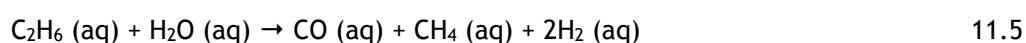
Egalement, en faisant varier la quantité initiale de $n(\text{H}_2\text{O})$ dans ce système, nous nous apercevons de la diminution des espèces CO et C_2H_6 au profit de CH_4 et CO_2 selon les réactions :



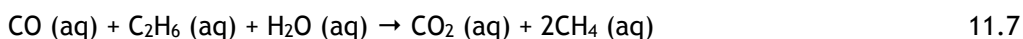
d'où :



Et :



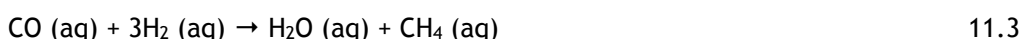
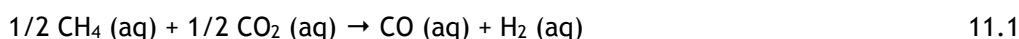
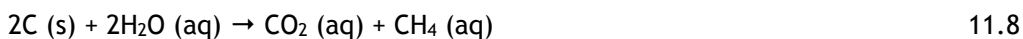
d'où :



- **Deuxième système : phase aqueuse en équilibre avec C_{graphite}**

D'après cette seconde étude, aucune réaction ne se produit entre la phase aqueuse et le C_{graphite}, quelque soit la quantité de n(H₂O) pour des conditions fixées à 300°C et 25 MPa et quelque soit la pression si elle est supérieure à 1 MPa (à 300°C). En conclusion, le C_{graphite} et la phase aqueuse sont extrêmement stables dans ces conditions et seule la température influe sur le système. Lorsque la température tend vers T_c (à 25 MPa,) le NP de C_{graphite} chute subitement jusqu'à devenir nul et instable lorsque T = T_c (à 25 MPa). En opposition, le NP de la phase aqueuse augmente rapidement et se stabilise lorsque T = T_c (à 25 MPa).

Il existe donc une interaction entre ces deux phases aux alentours de T_c (à 25 MPa) qui se vérifie par une modification significative de leur composition s'expliquant par les réactions suivantes :



Seuls le C_{graphite} et la phase aqueuse sont considérées puisque la phase gaz est métastable dans toute la gamme de pression, de température et de quantité de n(H₂O). Dans ce système, le C_{graphite} se dissout entièrement dans le milieu aqueux, en accord avec la littérature.

- **Troisième système : phase aqueuse en équilibre avec B-SiC**

D'après cette troisième étude, les paramètres T & P n'influent pas sur la stabilité du SiC. Néanmoins, le SiC devient instable lorsque la quantité de n(H₂O) > 2, ce qui semble montrer une interaction entre ces deux phases. Egalement, la phase gaz composée majoritairement de CH₄ (à 300°C et 25 MPa) devient instable lorsque n(H₂O) > 60. De plus, la seule espèce présente dans la phase aqueuse est SiO₂ lorsque n(H₂O) < 2 donc, nous proposons la relation suivante :



A- Transformation du CH₄ (g) formé :

1) à T = T_c (à 25 MPa avec un rapport molaire SiC:H₂O de 1:1), il y a formation de C₆₀ :



2) à T = 477 °C (à 25 MPa avec un rapport molaire SiC:H₂O de 1:1), la phase gaz devient métastable et cela coïncide avec la décomposition du gaz C₆₀ selon deux voies :



B- Réactions chimiques existantes entre les différentes phases :

1) phases gaz et aqueuse, lorsque T = T_c (à 25 MPa et pour un rapport molaire 1:1) :



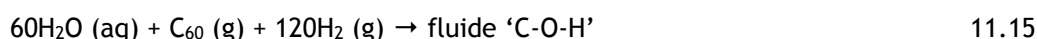
d'où :



Ainsi, le NP de la phase gaz devient nulle et celui de la phase aqueuse est augmenté de la valeur du NP de la phase gaz. La réaction (11.13) semble peu probable mais il est difficile de déterminer une réaction chimique caractéristique de l'interaction entre ces deux phases. En effet, l'espèce CO_2 n'est pas créée dans la phase gaz, et la production de $\text{C}_{\text{graphite}}$ n'est pas observée non plus. Le seul phénomène qui pourrait traduire le comportement de ces deux phases (i.e la réaction (11.13)), est la la formation d'une troisième phase, le fluide 'C-O-H' d'après la réaction (11.14) :



- 2) réarrangement de la phase gaz, lorsque $T_c < T < 477^\circ\text{C}$ (à 25 MPa et pour un rapport molaire 1:1) :



- 3) phases aqueuse et $\text{C}_{\text{graphite}}$, lorsque $T > T_c$ (à 25 MPa et pour un rapport molaire 1:1) :



sachant que la précipitation du $\text{C}_{\text{graphite}}$ est plus plausible à partir de la réaction (11.16) que (11.17).

- 4) phases aqueuse, $\text{C}_{\text{graphite}}$ et SiC, lorsque $T > 677^\circ\text{C}$ (à 25 MPa et pour un rapport molaire 1:1) :



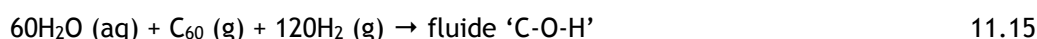
En conclusion, il apparait possible de former du $\text{C}_{\text{graphite}}$ (à partir de l'interaction du SiC avec H_2O) si les cinétiques de la réaction qui en produise (11.11, 11.16, 11.17) sont plus rapides que celles qui le consomme (11.8, 11.18).

- 5) phases gaz et aqueuse, lorsque $2 < n(\text{H}_2\text{O}) < 60$ (à 25 MPa et 300°C) :



Bien que l'on ne soit pas dans le domaine supercritique de l'eau, le fluide 'C-O-H' peut se former par interaction des phases gaz et aqueuse car aucune espèce n'apparait dans ces deux phases alors que leur NP se modifie.

- 6) phases gaz et aqueuse, lorsque $n(\text{H}_2\text{O}) = 60$ (à 25 MPa et 300°C) :



En conclusion, il est possible de rendre instable la phase SiC dans un milieu hydrothermal lorsque le rapport molaire SiC:H₂O est supérieur à 1:2 (à 300°C et 25 MPa). Egalement, l'instabilité de la phase gaz s'explique par la formation d'espèces instables à haute température (CH₄ et C₆₀) qui peuvent se dissocier de manière directe ou indirecte (i.e. par l'intermédiaire du fluide 'C-O-H') et qui mènent ainsi à la précipitation du C sous sa forme graphite.

- Quatrième système : phase aqueuse en équilibre avec SiO₂ quartz

D'après cette quatrième étude, aucun des trois paramètres testés sur leur gamme respective n'influence la stabilité du SiO₂. Comme dans le troisième système, la phase gaz est instable à 300°C et 25 MPa lorsque n(H₂O) > 60 et toutes les phases deviennent instables à 25 MPa lorsque T > T_c.

Cette instabilité s'explique par la formation du fluide 'C-O-H' :

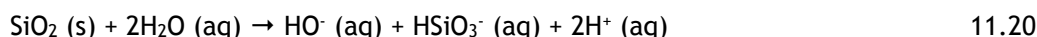


Egalement, il existe plusieurs interactions entre :

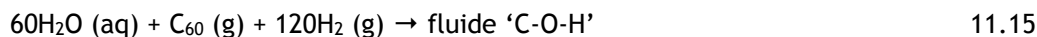
- 1) les phases gaz et aqueuse, lorsque T ≈ T_c (à 25 MPa et pour un rapport molaire 1:1) :



- 2) les phases gaz, aqueuse et SiO₂, lorsque n(H₂O) > 2 (à 25 MPa et 300°C) :



- 3) les phases gaz et aqueuse, lorsque n(H₂O) = 60 (à 25 MPa et 300°C) :



La réaction (11.12) mène à la formation d'un composé instable (C₆₀) à l'origine de l'instabilité de la phase gaz observée lorsque n(H₂O) = 60.

- Cinquième système : phase aqueuse en équilibre avec C_{graphite}, B-SiC et SiO₂ quartz

D'après cette dernière étude, les phases aqueuses, SiC et SiO₂ sont stables et sans évolution sur toute la gamme de pression (à 300°C) et de température (à 25 MPa). Leur stabilité dépend alors de la quantité de n(H₂O), lorsque les conditions sont fixées à 300°C et 25 MPa. Quant à la phase graphite et gaz, elles sont très peu stables. En effet, la phase gaz est instable quelque soit les conditions T & P et la quantité n(H₂O) alors que la phase graphite est stable uniquement entre 300 et 727°C (à 25 MPa), pour une pression comprise entre 0 et 1 MPa et ponctuellement à 25 MPa (à 300°C) et lorsque 7,4 < n(H₂O) < 4,8 (à 300°C et 25 MPa).

Plusieurs interactions s'établissent entre :

- 1) les phases aqueuse et C_{graphite}, lorsque T < 300°C (à 25 MPa et pour un rapport molaire 1:1) :



Puisque C_{graphite} n'est pas stable dans ces conditions, la réaction (11.21) pourrait expliquer la présence unique des espèces CO, dans la phase gaz métastable, et CH₄, dans la phase aqueuse.

2) réarrangement de la phase aqueuse, si $T = T_c$ (à 25 MPa et pour un rapport molaire 1:1) :



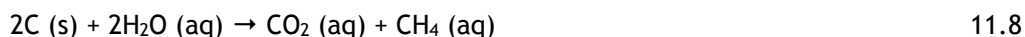
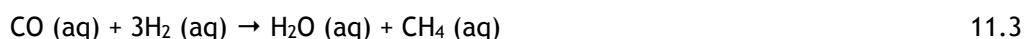
3) les phases aqueuse et C_{graphite} , lorsque $T > T_c$ (à 25 MPa et pour un rapport molaire 1:1) :



4) les phases SiC, SiO₂ et aqueuse, lorsque $2,4 < n(\text{H}_2\text{O}) < 4$ (à 25 MPa et 300°C) :

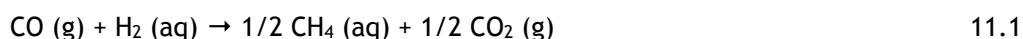


5) instabilité de C_{graphite} , lorsque $2,4 < n(\text{H}_2\text{O}) < 4,8$ (à 25 MPa et 300°C) :



Ces réactions montrent que le C_{graphite} n'est pas stable dans le système. Cependant, lorsque $n(\text{H}_2\text{O}) = 4,8$ (à 25 MPa et 300°C), tout le CO est consommé et la phase gaz est composée à 100% de CO₂; ainsi, le C_{graphite} est de nouveau stable. Cela veut dire que les réactions qui consomment le C sous forme de CO₂ ne sont pas favorables, de même pour les réactions qui en produisent.

En conclusion, le C_{graphite} est stable lorsque $4,8 < n(\text{H}_2\text{O}) < 7,4$ (à 25 MPa et 300°C) et redevient instable lorsque $n(\text{H}_2\text{O}) > 7,4$ (à 25 MPa et 300°C) du fait de la réaction suivante :



En conclusion, il apparaît que la formation de C_{graphite} dépend des interactions entre la phase gaz et aqueuse, dans des conditions sous-critiques, et de la formation du fluide 'C-O-H', dans des conditions supercritiques. En effet, des réactions de dissolution-précipitation du C_{graphite} ont lieu à partir de la phase gaz et par l'intermédiaire du fluide 'C-O-H'. Les réactions de Boudouard (11.1, 11.3, 11.8, 11.21, 11.22 et 11.23) définissent les réactions C-O-H à l'origine de la coexistence des espèces CO, CO₂, CH₄, H₂ et H₂O dans la phase aqueuse, éventuellement en présence d'autres espèces, telles que les silicates, d'après le diagramme du système C-O-H-Si (Figure A.11.5).

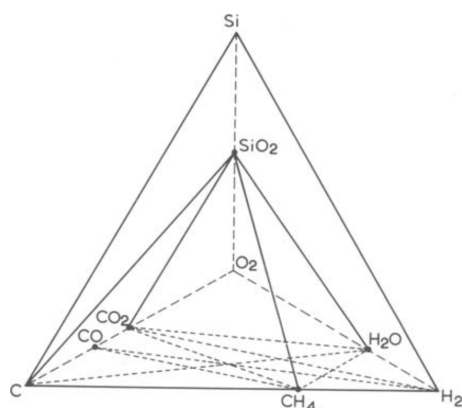


Figure A.11.5 : Composition du tétraèdre des réactions C-O-H. Extrait de [Devries, 1990].

D'après le Tableau A.11.1, le pH de la phase aqueuse aux conditions d'équilibre (300°C, 25 MPa et un rapport molaire solide:H₂O de 1:1) est acide pour les systèmes dans lesquels le C, SiO₂, SiO₂-C et SiO₂-SiC sont sous forme solides. Alors qu'il devient basique lorsque les phases solides présentes dans le système sont SiC, SiC-C et SiO₂-SiC-C. Ainsi, ces trois derniers systèmes sont à l'origine d'un changement dramatique du pH de la phase aqueuse qui atteste de la forte réactivité du SiC.

Tableau A.11.1 : Valeurs du pH de la phase aqueuse (C-H₂O-SiO₂) en interaction avec une ou plusieurs phases solides calculées à partir de l'équilibre thermodynamique du système à 300°C, 25 MPa pour des rapports molaires en espèces C, H₂O, SiO₂ et SiC de 1.

Phase aqueuse (C-H ₂ O-SiO ₂)	sans phases solides	C _{solide}	SiC _{solide}	SiO ₂ -solide	(SiC-C) _{solide}	(SiO ₂ -C) _{solide}	(SiC-SiO ₂) _{solide}	(SiC-SiO ₂ -C) _{solide}
pH	3,53	3,37	11,71	4,83	11,71	4,83	4,83	13,57

Annexe 12 : Perspectives - Dispositif pour la spectroscopie Raman *in situ*

Un fois l'eau et la poudre introduites dans le capillaire, une température de 250°C et une pression de 15 MPa sont appliquées pendant 300 min. A la fin du traitement, la poudre est analysée *ex situ*. D'après le profil en profondeur du graphe 2 de la Figure A.12.1, une couche de C est créée sur 15 nm, en accord avec l'image MET d'une particule SiC polycristalline enrobée de C amorphe sur une vingtaine de nanomètre d'épaisseur. D'après le graphe 1 de la Figure A.12.1, la surface des particules SiC s'est enrichie en C au détriment de la phase SiC qui est moins présente. En effet, le taux de Si chute de 28 %at. et celui de C augmente de 10 %at. après traitement. Egalement, des liaisons C sp³ se sont formées alors que le taux de liaisons C sp² est resté constant. Cette information est corrélée avec l'évolution des bandes G et D des spectres Raman au cours du temps.

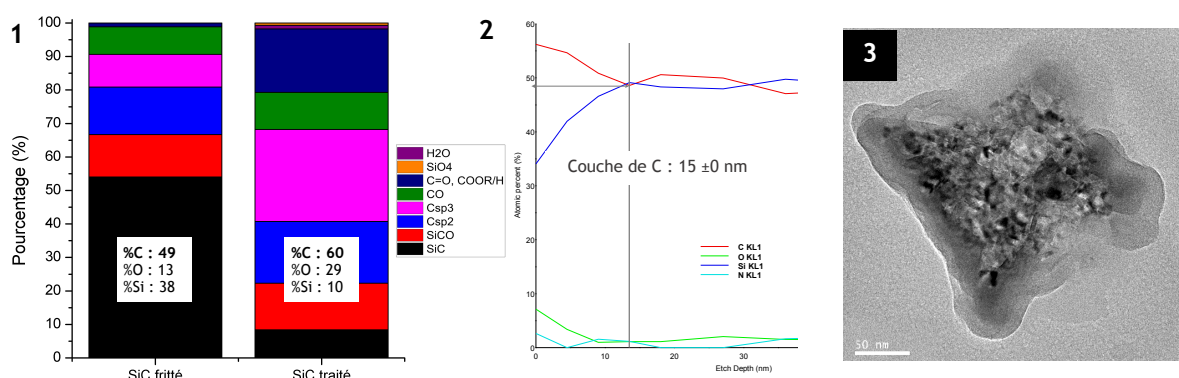


Figure A.12.1 : Analyse *ex situ* des particules de SiC fritté par 1) XPS (avant/après), et par 2) AES et 3) imagerie MET, après traitement à 250°C et 15 MPa pendant 300 minutes.

Après 10 min de traitement, les bandes D et G apparaissent et leurs intensités augmentent dans le temps. Ceci met en évidence la création de C à la surface du matériau et la croissance de la couche. D'après les spectres Raman normalisés sur la bande G du graphe 2 de la Figure A.12.2, le rapport I_D/I_G augmente, significatif de la présence de plus en plus de défauts (i.e. les liaisons sp³) dans la couche de C [FERRARI, 2000]. Une investigation poussée sur l'étude des bandes caractéristiques du C est nécessaire pour confirmer ces observations.

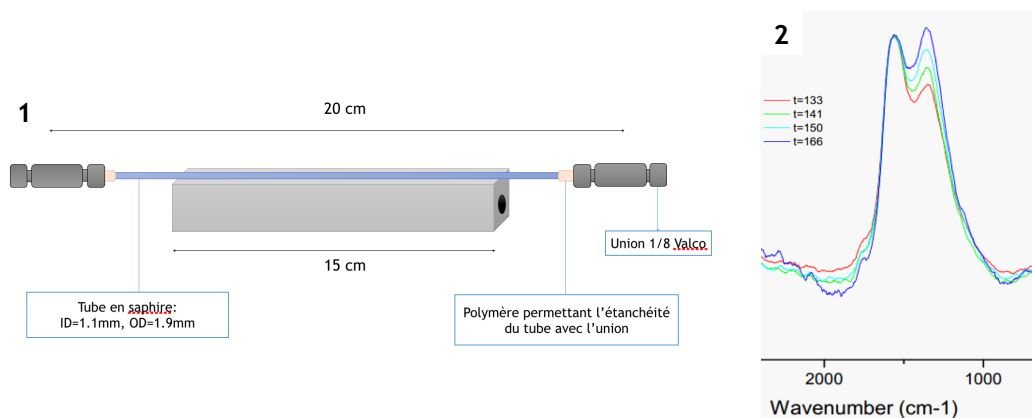


Figure A.12.2 : 1) Représentation schématique de la cellule saphir et de son support en aluminium chauffant utilisée pour 2) l'analyse *in situ* des bandes caractéristiques du C par spectroscopie Raman confocal à 633 nm lors du traitement à 250°C et 15 MPa en mode fermé.

Titre : Etude et développement d'un procédé propre et innovant de traitement de la surface de fibres céramiques en conditions hydrothermales

Résumé : Cette thèse s'inscrit dans une volonté d'adapter un procédé hydrothermal au traitement de la surface de fibres céramiques utilisées lors de la fabrication des composites à matrice céramique (CMCs). Le procédé conventionnel développé par la société Safran Ceramics se réalise en plusieurs étapes dont la principale consiste à dissoudre les phases oxydées de la surface des fibres Nicalon dans des bains d'acides. En conséquence, leurs propriétés chimiques de surface sont homogènes et un film de carbone microporeux est généré à la surface des fibres afin d'améliorer sa compatibilité chimique avec l'interphase de pyrocarbone qui y est déposée. Nous avons proposé de substituer ce procédé par un traitement par voie hydrothermale. En effet, l'eau possédant des propriétés physico-chimiques ajustables en fonction des paramètres pression et température, il a été possible de modifier les propriétés de surface des fibres Nicalon d'une manière identique et reproductible au procédé conventionnel. L'efficacité et la compétitivité de ce traitement ont pu être démontrées par l'obtention de fibres avec des propriétés de surface optimales en une seule étape. Par la suite, l'étude du mécanisme réactionnel a révélé une attaque sélective des atomes de Si de la fibre selon des réactions d'hydrolyse. Puis, l'étude thermodynamique réalisée a mis en avant un régime à dominante cinétique. Finalement, les propriétés mécaniques des composites fabriqués à partir de tissus de fibres traités selon ce nouveau procédé ont été conformes aux objectifs. Ceci nous a donc permis de qualifier le traitement des fibres Nicalon par voie hydrothermale.

Mots clés : Hydrolyse, solvolysé, carbone, fibres céramiques, CMC

Title: Study of a green and innovative process for the surface treatment of ceramic fibres under hydrothermal conditions

Abstract : This thesis project was carried out in order to develop a hydrothermal process for the surface treatment of ceramic fibres which are integrated into the fabrication of ceramic matrix composites (CMCs). A conventional process was developed by Safran Ceramics to modify the surface chemistry of the Nicalon fibres following 3 steps. The main step consists in dissolving the oxidised phases at the fibre surface by the use of strong acids. As a consequence, the chemical homogeneity of the surface is enhanced and a microporous carbon film is generated helping its compatibilization with the pyrocarbon interphase that is deposited in between the fibres and the matrix. It was suggested to substitute this conventional process by a hydrothermal treatment. Indeed, as water displays tunable physico-chemical properties regarding the temperature and pressure conditions, it was possible to recover fibres demonstrating reproducible and similar characteristics. The efficiency and competitiveness of the hydrothermal treatment have been assessed through optimised surface properties obtained after one single step. Next, the mechanism investigation revealed a selective attack of the Si atoms contained in the fibre via hydrolysis reactions. Then, the thermodynamic study pointed out the fact that the process was dominated by a kinetic regime. Finally, the mechanical characterisation of the CMCs made of hydrothermal treated fibres showed results which met all the requirements. These final observations allowed us to complete the qualification of the hydrothermal process to treat the surface of Nicalon fibres.

Keywords : Hydrolysis, solvolysis, carbon, ceramic fibres, CMC

Unité de recherche

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, CNRS-UPR 9048, Groupe Fluides Supercritiques, 87 avenue du docteur A. Schweitzer, 33 608 Pessac cedex, France.