Dépôts de céramiques sur poudre et fibres courtes par CVD à lit fluidisé

Thomas Da Calva Mouillevois

▶ **To cite this version:**

Thomas Da Calva Mouillevois. Dépôts de céramiques sur poudre et fibres courtes par CVD à lit fluidisé. Matériaux. Université de Bordeaux, 2023. Français. ⟨NNT : 2023BORD0249⟩. ⟨tel-04269630⟩

HAL Id: tel-04269630

https://theses.hal.science/tel-04269630v1

Submitted on 3 Nov 2023

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.

HAL Authorization

université de BORDEAUX

LCTS

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité doctorale **: PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

Par **Thomas DA CALVA MOUILLEVOIS**

Ingénieur ENIT

Dépôts de céramiques sur poudre et fibres courtes par CVD à lit fluidisé

Sous la direction de : **Georges CHOLLON**
Co-encadrement : **Nathalie BERTRAND**

Soutenue le *13 Octobre 2023*

Membres du jury :

Mme. Marie-Hélène BERGER	Directrice de recherche, MINES Paristech, Paris	Présidente du jury
M. Khashayar SALEH	Professeur des Universités, UTC, Compiègne	Rapporteur
Mme. Elisabeth BLANQUET	Directrice de recherche, SIMaP, Grenoble	Rapporteure
M. Didier LASSEUX	Directeur de recherche, I2M, Bordeaux	Examinateur
Mme. Manon FERNANDEZ	Docteure Ingénieure, Safran Ceramics, Le Haillan	Examinatrice
M. Georges CHOLLON	Chargé de recherche, LCTS, Bordeaux	Directeur de thèse
Mme. Nathalie BERTRAND	Maître de conférences, LCTS, Bordeaux	Invitée

Ce mémoire a été rédigé en LaTeX

Remerciements

Au seuil de cette thèse, je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour les précieux soutiens et les nombreuses collaborations qui ont marqué ces trois années de recherche intense. Les réalisations accomplies, aussi bien d'un point de vue professionnel que personnel, ont été rendues possibles grâce à la participation de nombreuses personnes que je souhaite chaleureusement remercier à présent.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers chaque membre du jury qui a consacré son temps et son expertise à l'évaluation de ma thèse. En premier lieu je tiens à remercier, **Marie-Hélène BERGER** *(Directrice de recherche à MINES Paristech et Présidente du jury)* qui a joué un rôle clé en guidant le processus d'évaluation et en fournissant des orientations précieuses. Vos commentaires m'ont aidé à affiner ma recherche et à améliorer sa qualité, et je vous en suis profondément reconnaissant. Merci à **Khashayar SALEH** *(Professeur des Universités à l'Université de Technologie de Compiègne)* et **Elisabeth BLANQUET** *(Directrice de recherche au SIMaP à Grenoble)* pour votre rôle en tant que rapporteurs, je tiens à souligner l'importance de vos remarques détaillées. Vos évaluations approfondies ont permis de mettre en lumière les forces et les domaines à améliorer de ma thèse. Vos critiques constructives ont grandement contribué à son amélioration. Je remercie **Didier LASSEUX** *(Directeur de recherche à l'I2M de Bordeaux)* qui, en tant qu'examinateur, a apporté des perspectives précieuses à mon travail. Vos remarques ont élargi ma compréhension des sujets abordés dans la thèse et ont ajouté de la valeur à mes recherches. Je tiens également à remercier chaleureusement **Manon FERNANDEZ** *(Ingénieure à Safran Ceramics)* pour sa contribution en tant qu'examinatrice et en tant qu'ingénieure de suivie. Nos échanges et nos discussions ont été inestimables pour le développement de ma thèse. Dans l'ensemble, je suis profondément reconnaissant envers chaque membre du jury pour leur implication, leurs commentaires, et leurs remarques perspicaces, qui ont grandement contribué à l'achèvement de cette thèse. Je suis fier d'avoir pu vous soumettre mes travaux de thèse.

Ensuite, je tiens à remercier mon directeur de thèse, **Georges CHOLLON** *(Chargé de recherche au LCTS)* qui a joué un rôle exceptionnel tout au long de ce parcours. Nos discussions, ton soutien inébranlable et tes conseils éclairées ont été déterminants pour la réalisation de ce travail de recherche. Ton expertise, ta patience et ta rigueur ont été des grandes sources d'inspiration pour moi. Je veux aussi remercier ma co-encadrante **Nathalie BERTRAND** *(Maitre de conférences de l'Université de Bordeaux)* pour avoir été une guide et un mentor pour mes travaux mais aussi pour le côté enseignement à l'Université de Bordeaux. En binôme, votre expertise et votre soutien ont été essentiels pour la réussite de ce projet de recherche. Je vous en suis à tout jamais reconnaissant. J'aimerai continuer cette partie des remerciement en exprimant toute ma gratitude à **Gérard VIGNOLES** *(Professeur de l'Universitré de Bordeaux et Directeur du LCTS)* d'abord pour son accueil au laboratoire mais également pour son soutien et ses conseils en matière d'hydrodynamique des milieux poreux en écoulements raréfiées. J'espère avoir été à la hauteur de ton enseignement et je reste marqué par ta disponibilité et tes précieux conseils.

Je souhaite maintenant exprimer ma profonde reconnaissance envers toutes les personnes qui ont apporté leur contribution, directe ou indirecte, à l'élaboration de cette thèse. Leurs conseils, les discussions stimulantes que j'ai eues avec eux, ainsi que leur assistance technique ont été d'une importance cruciale pour l'aboutissement de ce travail de recherche. Je tiens à adresser mes remerciements sincères à **Hervé PLAISANTIN** *(Ingénieur à Safran Ceramics)* pour sa patience, son expertise et son dévouement à la réalisation des caractérisations en transmission. Son travail méticuleux a grandement contribué à la réussite de cette thèse en fournissant une pléthore de caractérisations, ainsi qu'en prenant le temps nécessaire pour m'aider à comprendre chaque microstructure, chaque diffraction et chaque nuances de niveau de gris. Merci à **Sébastien COUTHURES** *(Technicien CNRS au LCTS)* qui mérite également des remerciements spéciaux pour son assistance technique exceptionnelle sur tous les aspects liés au lit fluidisé. Sa compétence technique a été précieuse lors des déménagements, des maintenances et pour avoir répondu à toutes mes questions techniques. Ton dévouement sans faille a très certainement été un l'une des raisons principales de la réussite de ces travaux. Je veux aussi dire un grand merci à **Rémi BOUVIER** *(Technicien Safran Ceramics)* pour son aide, nos précieuses discussions et son amitié. J'ai beaucoup aimé travailler avec toi.

Je reconnais que le succès d'une thèse est le fruit d'un travail d'équipe, et c'est pourquoi je tiens à remercier chaleureusement tous les autres membres du laboratoire ainsi que nos collègues extérieurs qui ont contribué à cette aventure. Notre collaboration a été précieuse pour enrichir ce travail. Je veux citer ici les permanents du laboratoire, **Jérôme ROGER**, **Julien DANET**, **Muriel ALRIVIE**, **Laurine LAPUYADE**, **Olivier CATY** et bien d'autres. Merci à **Mélanie VAUDESCAL** et **Christine LABRUGERE** du centre de caractérisation PLACAMAT pour l'aide apportée sur les analyses Auger et XPS. Merci également à **Teresa HUNGRIA** pour la finesse des analyses EELS. Je n'oublie pas de remercier mes collègues de laboratoire qui ont joué un rôle essentiel tant dans l'avancée de mes recherches que dans la bonne ambiance au laboratoire. Je pense notamment à la *Police Nationale* : **Thomas BOURDEAU**, **Alexandre PORTAL**, **Marina FRADIN**, **Théo JEANNEAU** et **Arthur DERRIEN**, qui ont été des partenaires *in crime* dans le travail et à l'extérieur. Mon appréciation sincère va également à mes collègues de génération *n-1* : **Victor ASENSIO**, **Nicolas ABOUAB**, **Lallie QUEMERAS**, **Anthony VASSALIÉ** et **Arnaud SAINTONGE** dont j'ai grandement apprécié la compagnie ces deux dernières années. Je considère ces amitiés comme très précieuses, et j'espère que nos chemins se croiseront à nouveau. Je tiens à souligner leur engagement et leur excellence dans leur travail scientifique. Je suis convaincu qu'ils deviendront d'excellents docteurs dans un futur proche. Je souhaite également beaucoup de courage à tous les autres doctorants actuels et à venir !

Je tiens à être le plus complet possible dans mes remerciements envers toutes les personnes qui ont marqué mon parcours. Cependant, pour énumérer chacun d'entre vous, il me faudrait un deuxième mémoire de thèse. Je serai donc bref, mais je tiens à vous assurer que chacun d'entre vous a joué un rôle important à mes yeux. Mes pensées se tournent vers **Louane R.**, **David L.F.**, **Constance A.**, **Mia-Eussa G.**,**Pierre F.**, **Hugo C.**, **Bilal C.**, **Béatrice P.**, **André E.**, **Mathieu H.**, **Guillaume G.**, **Eugénie P.**, **Natacha B.**, **Arthur C.**, **Honorine L.**, **Laura T.**, **Tom B.**, **Axel L.**, **Florent U.**, **Alexandre M.**, **Hélène G.**, **David G.**, **Clémence C.**, **Léa H.**, **Clément A.**, **Alberic L.**, **Manon D.**, ...

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers les stagiaires exceptionnels qui ont contribué de manière significative à notre équipe et à nos projets. Leur engagement, leur travail acharné et leur enthousiasme ont été d'une importance capitale pour la réussite de nos missions. Votre contribution a été précieuse, et je souhaite vous remercier chaleureusement pour votre dévouement et vos efforts. Un grand merci à **Clément RIVIÈRE**, **Matthias AUDREN-PAUL**, **Tristan WAWAK** et **Léane DA CALVA** pour votre implication exemplaire. Votre capacité à

assimiler rapidement de nouvelles compétences et à les appliquer de manière efficace a été impressionnante. Votre travail a été essentiel pour le succès de nos projets, et je suis convaincu que votre avenir est prometteur. Ensemble, vous avez apporté une énergie positive à notre équipe, et votre enthousiasme a été contagieux. Je vous souhaite à tous un avenir brillant dans vos études et votre carrière, et j'espère que nos chemins se croiseront à nouveau à l'avenir. Merci encore pour votre engagement exceptionnel.

Enfin, il est impossible de contenir en de simples mots la profonde gratitude que j'éprouve envers mes proches pour leur soutien infaillible, leur encouragement constant et leurs précieux conseils qui ont illuminé chaque étape de mon parcours académique. Je souhaite exprimer ma sincère gratitude envers ma famille, un pilier fondamental de mon parcours et de mes réalisations. Votre soutien indéfectible, votre amour inconditionnel et votre encouragement constant ont été une source inestimable de force et de motivation. À ma mère et à mon père, je tiens à vous remercier pour m'avoir inculqué des valeurs précieuses, pour m'avoir encouragé à poursuivre mes rêves et pour m'avoir soutenu à chaque étape de ma vie. À ma sœur, qui je l'espère aura une vie riche et passionnante ! À mes grands parents, mon oncle et ma tante qui ont fait le déplacement pour assiter à ma soutenance de thèse. Et évidemment à Maxime, que je veux remercier pour sa patience, sa compréhension et son encouragement constant. Ton soutien inébranlable a été mon roc, et je suis reconnaissant de t'avoir à mes côtés.

Merci pour les roses, merci pour les épines.

Jean d'Ormesson

« Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre. »

Marie Skłodowska-Curie

À toi, Mamie France.
Je te dédie ma réussite et porte ton amour à chaque pas que je fais.

Table des matières

Remerciements iii

Table des figures xii

Liste des tableaux xx

Nomenclature xxvi

Introduction générale 1

1 Analyse bibliographique 5
1.1 Les composites à matrice céramique . . . 7
1.1.1 CMC C_f/C_m . . . 8
1.1.2 CMC C_f/SiC_m . . . 9
1.1.3 CMC SiC_f/SiC_m . . . 10
1.1.4 CMC Ox_f/Ox_m . . . 11
1.2 Les constituants des CMC . . . 12
1.2.1 La matrice . . . 12
1.2.2 Les renforts . . . 12
1.2.3 L'interphase . . . 14
1.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) . . . 17
1.3.1 Définition et historique . . . 17
1.3.2 Processus de dépôt . . . 18
1.3.3 Paramètres expérimentaux et régimes de dépôt . . . 19
1.3.4 Dépôt de céramiques . . . 20
1.4 Matériaux de dépôt . . . 21
1.4.1 Carbone pyrolytique (PyC) . . . 21
1.4.2 Nitrure de bore (BN) . . . 26
1.4.3 Carbure et nitrure de silicium (SiC et Si_3N_4) . . . 29
1.5 Fluidisation gaz/solide . . . 31
1.5.1 Historique du procédé . . . 32
1.5.2 Applications . . . 33
1.5.3 Régimes de fluidisation . . . 33
1.5.4 Hydrodynamique du lit fluidisé à pression subatmosphérique . . . 35
1.5.5 Influence de la pression et de la température . . . 39
1.5.6 Expansion des lits fluidisés . . . 41
1.5.7 Fluidisation d'objets non sphériques . . . 43
1.6 Dépôts CVD-LF . . . 47
1.7 Statistiques bibliographiques . . . 50

2 Matériaux, méthodes et moyens expérimentaux 53
2.1 Matériaux d'étude . . . 55
2.1.1 Historique des fibres *Hi Nicalon de type S* . . . 55

2.1.2 Fibres courtes . . . 56
2.1.3 Poudre de SiC . . . 56
2.1.4 Mélanges fibres/poudre . . . 57
2.1.5 Précurseurs CVD . . . 58
2.2 Méthodes et moyens de caractérisation . . . 61
2.2.1 Caractérisation des solides pulvérulents . . . 61
2.2.2 Imagerie et spectroscopie électronique . . . 67
2.2.3 Spectroscopie Raman . . . 79
2.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) . . . 80
2.2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) . . . 81
2.3 Réacteur CVD à lit fluidisé . . . 83
2.3.1 Description de l'installation . . . 83
2.3.2 Traitement des données de perte de charge . . . 85
2.4 Calculs thermodynamiques . . . 87

I Considérations hydrodynamiques des fibres courtes et des mélanges 89

3 Fluidisation des fibres courtes et mélanges 91
3.1 Préparation et fluidisation des fibres courtes . . . 92
3.1.1 Préparation des fibres courtes . . . 92
3.1.2 Comportement hydrodynamique des fibres courtes . . . 94
3.2 Fluidisation de mélanges fibres/poudre à ratio variables . . . 99
3.2.1 Détermination de la coulabilité des mélanges . . . 99
3.2.2 Fluidisation à température ambiante . . . 99
3.2.3 Détermination de modèles prédictifs . . . 109

4 Hydrodynamique des mélanges à faible taux de fibres 119
4.1 Comportement hydrodynamique . . . 120
4.1.1 Vitesse minimale de fluidisation . . . 120
4.1.2 Porosités de la charge . . . 121
4.2 Ajustement des données . . . 122
4.2.1 Ajustement via les équations d'Ergün et de Zarekar . . . 122
4.2.2 Ajustement via l'équation de Darcy-Klinkenberg . . . 123
4.2.3 Proposition d'une équation semi-empirique . . . 126
4.2.4 Étude de l'expansion du lit . . . 130

Conclusion intermédiaire de la Partie I 133

II Élaboration de revêtements céramiques par CVD à lit fluidisé sur mélanges fibres/poudre 135

5 Dépôts d'interphase 137
5.1 Dépôts PyC ex-éthanol . . . 138
5.1.1 Paramètres opératoires . . . 138
5.1.2 Cinétique de croissance . . . 138
5.1.3 Caractérisations . . . 142
5.1.4 Conclusion . . . 144
5.2 Dépôts PyC ex-propane . . . 146
5.2.1 Étude paramétrique . . . 147
5.2.2 Caractérisations . . . 148

5.3 Comparaison propane vs. éthanol . . . 152
5.4 Dépôts BN ex-TEAB . . . 155
5.4.1 Calculs thermodynamiques du système TEAB/NH_3/N_2 . . . 155
5.4.2 Étude expérimentale de la décomposition thermique du TEAB . . . 163
5.4.3 Dépôts en réacteur CVD . . . 169
5.4.4 Dépôts en lit fluidisé . . . 171

6 Dépôts prématriciels **187**
6.1 Calculs thermodynamiques du système TES/NH_3/N_2 . . . 188
6.1.1 Variation de $\alpha = Q_{NH_3}/Q_{TES}$ . . . 188
6.1.2 Variation de $\beta = Q_{N_2}/Q_{TES}+Q_{NH_3}$ . . . 190
6.1.3 Variation de la pression . . . 193
6.1.4 Espèces précurseurs . . . 195
6.2 Étude expérimentale de la décomposition thermique du TES . . . 196
6.2.1 Variation de la quantité d'ammoniac . . . 196
6.2.2 Comparaison avec l'étude thermodynamique . . . 199
6.2.3 Cinétique de dépôt . . . 199
6.2.4 Proposition d'un mécanisme de décomposition . . . 200
6.3 Dépôts en réacteur CVD . . . 200
6.4 Dépôts CVD-LF . . . 201
6.4.1 Conditions de fluidisation . . . 201
6.4.2 Dépôts Si_xC_y ex-TES . . . 203
6.4.3 Discrétisation du dépôt en fonction de la hauteur dans le lit . . . 210
6.4.4 Dépôts Si_xN_y ex-TES . . . 212
6.4.5 Dépôts multiséquencés . . . 215

Conclusion intermédiaire de la Partie II **218**

III Vers le matériau final et l'application **221**

7 Comportement des dépôts à haute température et en MI **223**
7.1 Traitement thermique des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y . . . 224
7.1.1 Calculs thermodynamiques SiC/vide-Ar-N_2 . . . 224
7.1.2 Calculs thermodynamiques Si_3N_4/vide-Ar-N_2 . . . 224
7.1.3 Caractérisation des dépôts . . . 227
7.2 Imprégnation de silicium liquide . . . 236
7.2.1 PyC/Si_xC_y/PyC/Si_xC_y (FD39-42) . . . 237
7.2.2 PyC/Si_xN_y/Si_xC_y (FD47-51) . . . 237
7.2.3 BN/Si_xC_y (FD34-54) . . . 238

Conclusion intermédiaire de la Partie III **242**

Conclusion générale **245**
Conclusion . . . 245
Perspectives . . . 247

Annexes **248**

A Étude des mélanges fibres/poudre **249**

B Figures des calculs thermodynamiques TEAB/NH_3/N_2 et TES/NH_3/N_2 **251**
B.1 Système TEAB/NH_3/N_2 251
B.1.1 Variation de la pression 251
B.1.2 Variation de $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TEAB}}$ 252
B.1.3 Variation de $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{NH_3}+Q_{TEAB}}$ 253
B.2 Système TES/NH_3/N_2 254
B.2.1 Variation de $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TES}}$ 254
B.2.2 Variation de $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{NH_3}+Q_{TES}}$ 255
B.2.3 Variation de la pression 256

C Publications et communications **257**

Bibliographie **279**

Table des figures

1.1 Températures et temps d'utilisation de différentes catégories de CMC. Adapté de [6]. 7

1.2 Applications des composites C_f/C_m : a) Moteur Vulcain d'Ariane 6 sur le banc de test (crédit : ArianeGroup), b) Disques et plaquettes pour Formule 1 (photo : WRI2), c) et d) Éléments chauffants tubulaires et plats en forme de serpentin [8], e) Chambre pour fours à vide sous gaz inerte pour des températures allant jusqu'à 2400°C [8] et f) Disque de frein carbone (photo : Matthieu Lambert). 8

1.3 Applications des composites C_f/SiC_m : a) et b) Vues d'artistes du vaisseau spatial réutilisable soviétique Bourane (images : Vadim P.Lukashevich), c) Nez du Bourane après sa rentrée atmosphérique (buran.fr), d) Disque de frein Porsche (crédit : Porsche), e) et f) Turboréacteurs M88-2 sur un avion de chasse Rafale et volets extérieurs (Photo : Patrick Bertraux, [11]). . . . 9

1.4 Applications des composites SiC_f/SiC_m : Aubes de turbine CMC et en superalliage a) avant et b) après un test destructif, c) Chemise de chambre de combustion fabriquée par SNECMA, d) Aube de guidage [15] e) Anneaux de turbine haute pression sur les turboréacteurs LEAP-X de CFM International, f) Moteur F100-229 de Pratt & Whitney et g) Tube CMC en structure de type sandwich avec un liner étanche entre deux couches de SiC_f/SiC_m pour le nucléaire [20]. . . 10

1.5 Applications des composites Ox_f/Ox_m : a) et b) Mélangeur en phase de contrôle métrique et sur le moteur GE Passport 20 (source : GE), c) Arrière-corps central (source : GE), d) Radômes haut débit à large bande (crédit : Rock West Composites), Tube à flamme e) avant utilisation, f) en opération et g) après plus de 20000h d'utilisation [23]. 11

1.6 Schémas des différents types de renforts pour les CMC, à savoir les CMC renforcés par a) des fibres continues, b) des fibres discontinues (fibres courtes) ou des whiskers, c) des particules et d) des fibres continues tissées [9]. 13

1.7 Schéma du comportement en traction des fibres longues SiC de 1ère génération (F), de la matrice SiC monolithique (M) et d'un CMC SiC_f/SiC_m (ε_r et σ_r sont respectivement les déformations et contraintes à rupture de la fibre (rouge), de la matrice (bleu) et du CMC (violet)). Adapté de [40]. 15

1.8 Différents types d'interphases dans les composites à matrice céramique : a) interface fibre/interphase faible, b) interphase avec une structure cristalline en couches, c) interphase multicouche $(X\text{-}Y)_n$, et d) interphase poreuse. Les chemins de déviation des fissures sont représentés schématiquement. [41] 16

1.9 Le transport des précurseurs et les processus de réaction CVD. Inspiré de [68]. 18

1.10 Graphique du taux de croissance en fonction de l'inverse de la température de croissance. Adapté de [69-71]. 21

1.11 Vue en perspective de a) carbone amorphe, b) pyrocarbone laminaire et c) graphite hexagonal. Liaisons blanches : fragments purement hexagonaux (graphéniques) ; liaisons noires : le reste ; sphères bleues et rouges : atomes de C divalents et tétravalents ; sphères vertes : atomes d'hydrogène [75]. 22

1.12 Illustration des paramètres structuraux et texturaux accessibles par MET. D'après [77]. 23

1.13 Représentation schématique de la texture de carbones turbostratiques classés suivant leur aptitude à la graphitisation. Adapté de [79]. 24

1.14 Les différentes étapes du procédé de graphitisation : exemple de variations de paramètres structuraux ou texturaux en fonction de la température de traitement [76]. 25

1.15 Schéma des changements opérés dans la structure d'un carbone turbostratique graphitisable en fonction de la température du traitement thermique [80]. 25
1.16 Polymorphes du nitrure de bore (BN) et paramètres de maille. D'après [91, 92]. 27
1.17 Différents régimes de fluidisation. Adapté de [146]. 34
1.18 Contribution des coefficients des écoulements laminaire/inertiel dans l'équation d'Ergün et de laminaire/raréfié dans les équations de Zarekar et de Darcy-Klinkenberg. Selon a) la pression à 20°C et b) selon la température à 200 mbar. (calculé avec $\varepsilon = 0,5$; $d_g = 60$ µm ; $\eta_V = 6$ et $\eta_K = 2$) 39
1.19 Comparaison de U_{mf} tel que prédit par les équations a) d'Ergün et b) de Darcy-Klinkenberg, et c) cartographie de l'erreur relative $^{\text{Ergün}-\text{DK}}/_{\text{Ergün}}$. (calculé avec $\rho_p = 3210\ kg.m^{-3}$, $d_g = 60$ µm ; $\varepsilon_{mf} = 0,4$; $\Psi_s = 1$; $\eta_V = 6$ et $\eta_K = 2$) 39
1.20 a) Carte des régimes de fluidisation, montrant les effets qualitatifs de la vitesse superficielle du gaz et de la fraction de particules cylindriques sur le comportement en fluidisation et b) Images en contraste du lit fluidisé montrant le phénomène de renardage pour $30\%_{\text{mass.}}$ de particules cylindriques à $^{U}/_{U_{mf}} = 1,5$. [209]. 45
1.21 a) Régimes de fluidisations observés par Chen *et al.* pour des mélanges contenant b) 10%, c) 30% et d) $50\%_{\text{vol.}}$ de fibres cylindriques [208]. 46
1.22 a) Fractographie colorée d'une particule TRISO (crédit : Idaho National Laboratory). b) Micrographies de dépôts Si sur nanoparticules [225] et c) d'un microtube d'alumine initialement déposé sur fibre de carbone [224]. 47
1.23 a) Détail du réacteur CVD-LF à solide consommable. b) et c) Dépôt Si_3N_4 sur fibres de carbone [226]. 48
1.24 Caractérisation MET du pyrocarbone déposé dans les agglomérats de SiC. a) Vue globale d'un agglomérat de poudre de SiC enrobé ; b) gros plan montrant un pore résiduel ; c) gros plan en mode haute résolution montrant l'orientation relativement bonne du carbone sp^2 autour des grains de SiC [219]. 49
1.25 Analyse bibliographique du nombre de publications par année sur le sujet : a) « *Fluidized Bed* » et b) « *Fluidized Bed* » + « *CVD* » ; du nombre de publications par institution scientifique sur le sujet : c) « *Fluidized Bed* » et d) « *Fluidized Bed* » + « *CVD* » ; et des catégories des articles scientifiques traitants du sujet : e) « *Fluidized Bed* » et f) « *Fluidized Bed* » + « *CVD* ». . . . 51

2.1 Schéma du développement des fibres de SiC de Nippon Carbon. Adapté de [31]. 55
2.2 Schémas du développement de la microstructure des fibres SiC. Adapté de [3]. 56
2.3 Micrographie MEB en électrons secondaires a) de poudres de SiC Lam Plan, b) de poudres Fiven, c) de fibres courtes broyées et désensimées et d) d'un mélange de fibres courtes et de poudres Lam Plan. 57
2.4 Granulométrie des poudres SiC (Lam Plan en rouge et Fiven en orange) et des fibres courtes (diamètres en bleu et longueurs en vert). 57
2.5 Pression de vapeur saturante de l'éthanol calculée entre 20 et 200°C avec l'équation de Clapeyron (en vert), l'équation d'Antoine (en rouge et orange) et à partir de la base de données Fluidat.com de Bronkhorst (en bleu). 59
2.6 Pression de vapeur saturante du triéthylamine borane calculée entre 20 et 200°C avec l'équation de Clapeyron (en vert), à partir des travaux de P. Fenetaud [248] (en bleu et orange) et l'équation d'Antoine (en rouge). 60
2.7 Pression de vapeur saturante du triéthylsilane calculée entre 20 et 200°C avec l'équation de Clapeyron. 61
2.8 Échelle des comportements en fluidisation selon l'indice de Hausner. D'après [252, 255, 256]. . . 65
2.9 Classification de Geldart. Adapté de [263]. 66
2.10 Interactions rayonnement - matière d'une cible soumise à un bombardement électronique, représentation des dimensions sondées [264]. 68
2.11 Pastillage au cuivre des particules revêtues pour analyse MEB-EDS. 70

2.12 Préparation MET des fibres courtes. a) Préparation d'un sandwich wafer de silicium/fibres courtes imprégnées dans une résine/lame de verre. b) Sandwich avec résine réticulée, découpe de bandes de 2,7 mm de largeur. c) Dans les bandes précédemment découpées, découpe de tronçons de 700 µm d'épaisseur et polissage mécanique jusqu'à atteindre 100 µm d'épaisseur. d) Amincissement ionique pour transparence électronique. e) Images par microscopie optique en lumière réfléchie et d) transmise des lames amincies. 71
2.13 a) figure de diffraction électronique sur carbone pyrolytique. b) Repérage des anneaux de diffraction des plans basaux 002 (cercle bleu), 01 (cercle jaune) et des zones d'intégration des plans 002 et 01 (cônes rouge et vert respectivement). c) Diagramme de diffraction électronique et profil azimutal de l'arc 002 avec détermination de la largeur à mi-hauteur (ici, $OA = 44°$), adapté de [75]. 72
2.14 Principe de fonctionnement EELS. 73
2.15 Exemples de spectres EELS sur des échantillons BN [270]. 74
2.16 Images STEM a) Bright-Field (BF), b) Annular Dark-Field (ADF) et c) High-Angle Annular Dark-Field (HAADF) de nanotubes de SiO_2 décorés de Pt. D'après [271]. 75
2.17 a) Colonne de microsonde de Castaing et b) schéma d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) [266]. 79
2.18 Niveaux d'énergie vibrationnelle des liaisons atomiques en spectroscopie Raman [276]. 80
2.19 Schéma du réacteur CVD à lit fluidisé. 83
2.20 Schéma des hauteurs des thermocouples au sein du lit fluidisé. 84
2.21 Pertes de charge globale (ΔP), du lit (ΔP_{lit}) et à vide (ΔP_{vide}) en fonction de la vitesse. . . . 85
2.22 Régressions sur les données expérimentales, les courbes en pointillés rouges et vertes correspondent aux erreurs respectives des paramètres A et B en considérant tous les points expérimentaux à gauche et à droite respectivement de la vitesse considérée. 86
2.23 Récapitulatif des différents calculs menés. 87

3.1 Micrographies des fibres courtes ensimées en électrons a) secondaires et b) rétrodiffusés. 92
3.2 Micrographies des fibres courtes désensimées par traitement chimique en électrons a) secondaires et b) rétrodiffusés. 93
3.3 Micrographies des fibres courtes ayant subi un traitement chimique et un traitement thermique en électrons a) secondaires et b) rétrodiffusés. 94
3.4 Pourcentages atomiques des éléments carbone (C), silicium (Si), oxygène (O) et des différents métaux (M = Fe, Ni, Cr, etc...) en surface des fibres ensimées, traitées chimiquement (TC) et traitées chimiquement + thermiquement (TC+TTh). 95
3.5 a) Perte de charge normalisée en fonction de la vitesse du gaz pour un lit de fibres courtes à 200 mbar. b) et c) Observations d'un lit de fibres courtes statique avec renardage (les lignes en pointillés bleues schématisent le mouvement du gaz à travers le lit et le phénomène de renardage délimité en rouge). 96
3.6 Tomographies d'un lit fluidisé statique uniquement constitué de fibres courtes (après renardage). Segmentation a) du lit de fibres et b) des canaux de renardage. c) Visualisation après squelettisation des canaux de renardage, le dégradé de couleur schématise la taille des canaux. . 96
3.7 Proportions surfaciques lit de fibre (gris)/renardage (rouge) en fonction de la hauteur dans le lit. 97
3.8 Micrographie d'un canal de renardage à proximité de la paroi de la colonne de fluidisation. . . 97
3.9 Image d'un lit de fibres courtes après fluidisation à 200°C. 98
3.10 Schéma de réaction de formation de ponts siloxanes entres fibres oxydées voisines lors d'une montée en température (entre 200 et 400°C) en lit fluidisé. 98
3.11 Évolution du ratio de Hausner en fonction de la fraction volumique de fibres courtes dans un mélange fibres/poudre Lam Plan. 100
3.12 Pertes de charge des mélanges fibres courtes/poudre (0 à 100% massique de fibres courtes) à différents débits (4000 à 0 sccm). Fluidisation à température ambiante, $P = 200$ mbar. Image animée en annexe A. 101

3.13 Régimes de fluidisation observés en fonction de la fraction massique en fibres dans les mélanges fibres/poudre. . . . 102
3.14 Pertes de charge des mélanges fibres courtes/poudre (0 à 100% massique de fibres courtes) en fonction de la vitesse du gaz. Image animée en annexe A. . . . 102
3.15 Facteur de qualité de la fluidisation en fonction de la fraction massique en fibres dans les mélanges fibres/poudre. . . . 103
3.16 Analyse fréquentielle de la perte de charge en fonction du débit du mélange $0\%_f/100\%_p$. . . . 105
3.17 Analyse fréquentielle de la perte de charge en fonction du débit du mélange $50\%_f/50\%_p$. . . . 106
3.18 Analyse fréquentielle de la perte de charge en fonction du débit du mélange $100\%_f/0\%_p$. . . . 107
3.19 Expansion normalisée du lit en fonction de la teneur en fibres dans les mélanges fibres/poudre. . 108
3.20 Perte de charge normalisée (ΔP^* en traits continus) et expansion normalisée (H^* en traits pointillés) de a) la poudre et b) du mélange $17\%_f/83\%_p$, en fonction de la pression et de la vitesse du gaz. . . . 110
3.21 a) Vitesses minimales de fluidisation expérimentales (étoiles) et données calculées (traits continus et pointillés) avec les équations d'Ergün, Zarekar et Darcy-Klinkenberg en fonction de la pression. b) Facteur de qualité en fonction de la pression. . . . 113
3.22 Perte de charge normalisée (ΔP^*) de a) la poudre de SiC seule et b) le mélange $17\%_f/83\%_p$, en fonction de la pression et de la vitesse du gaz. . . . 113
3.23 a) Vitesses minimales de fluidisation expérimentales (étoiles) et calculées (traits continus et pointillés) avec les équations d'Ergün, Zarekar et Darcy-Klinkenberg en fonction de la température. b) Facteur de qualité en fonction de la pression. . . . 115
3.24 Erreurs quadratiques pondérées des expansions du lit calculées avec les corrélations de Chitester *et al.* [156], Feng *et al.* [187], Lewis *et al.* [188], Rashid *et al.* [189] et la corrélation proposée ici (cf. équation 3.1) en fonction de la pression pour a) la poudre de SiC seule et b) le mélange $17\%_f/83\%_p$. . . . 117
3.25 Expansions normalisées expérimentales (traits continus) de a) la poudre seule et b) le mélange $17\%_f/83\%_p$ avec le calcul de l'expansion à partir de l'équation 3.1 et des paramètres ajustés donnés dans le tableau 3.2 (traits pointillés). Erreurs entre les corrélations et les valeurs expérimentales des expansions de c) la poudre seule et d) du mélange $17\%_f/83\%_p$. . . . 118

4.1 Vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) en fonction de la pression pour plusieurs mélanges fibres/poudre. . . . 120
4.2 Évolution de la porosité moyenne au minimum de fluidisation (ε_{mf}) et à vitesse nulle (ε_0) en fonction de la fraction massique de fibres dans le mélange. . . . 121
4.3 a) Évolution du diamètre hydraulique ($\Psi_s d_g$) et b) ajustement du diamètre hydraulique de Zarekar en fonction de la fraction massique de fibre dans le mélange. . . . 123
4.4 Évolution des coefficients de perméabilité (K) et de Knudsen (D_K) en fonction de la fraction massique de fibre dans le mélange. . . . 124
4.5 Évolution des facteurs correctifs de l'écoulement raréfié d'ordre 1 (S_1) en fonction des coefficients de perméabilité (K) [317, 318]. . . . 124
4.6 a) Évolution des rapports d_g^2/η_V et d_g/η_K et b) des tortuosités η_V et η_K en fonction de la fraction massique de fibres dans le mélange. . . . 125
4.7 Tortuosités visqueuses et tortuosités de Knudsen tracées avec la corrélation de Charles *et al.* [314] 126
4.8 a) Prédictions de U_{mf} en fonction de la pression et de la fraction massique de fibres avec Zarekar ; b) Darcy-Klinkenberg et c) l'erreur commise en considérant l'équation de Zarekar plutôt que celle de Darcy-Klinkenberg avec $\varepsilon_{mf} = 0,6$. . . . 127
4.9 Nombre de Reynolds ($Re_p = U_{mf}\rho_g\Psi_s d_g/\mu$) en fonction du nombre d'Archimède ($Ar = g(\rho_p-\rho_g)\rho_g(\Psi_s d_g)^3/\mu^2$). . . . 127
4.10 Variable K_2 en fonction du nombre de Knudsen ($Kn = K_B T/\sqrt{2}\pi\sigma^2 P\Psi_s d_g$). . . . 128
4.11 Comparatif, erreurs relatives et moyennes en fonction de la pression des vitesses minimales de fluidisation expérimentales et numériques. . . . 129

4.12 a) Évolution des coefficients a_1 et n_4 en fonction de la fraction massique de fibre dans le mélange et b) évolution et ajustement de a_1 en fonction de $\Psi_s d_g$ issu de Zarekar. 130
4.13 Expansions $^H/_{H_{mf}}$ en fonction de la vitesse du gaz. 131
4.14 Expansions corrélées de Chitester, Feng, Lewis, Raschid et de ces travaux en fonction des expansions expérimentales. 132

5.1 a) Analyses thermogravimétriques des dépôts PyC ex-EtOH et b) taux de pyrocarbone à différents temps de dépôts (0 à 12h). 138
5.2 Spectres Raman des dépôts PyC ex-EtOH à différents temps de dépôts (0 à 12h). 139
5.3 Observation MEB du dépôt cumulé de 12h a) en électrons secondaires et b) rétrodiffusés. Le dépôt est volontairement écaillé par broyage au mortier. 139
5.4 Graphique d'Arrhenius du dépôt PyC ex-EtOH (Q_{tot} = 200 sccm, $\beta = 3$, P = 200 mbar). . . . 140
5.5 Observation MEB en électrons rétrodiffusés du dépôt PyC ex-EtOH « *épais* ». 143
5.6 Observation MEB en électrons a) secondaires et b) rétrodiffusés du dépôt PyC ex-EtOH « *épais* » volontairement écaillé. 143
5.7 Observations MET du dépôt PyC ex-EtOH épais. 145
5.8 Diagramme isobare regroupant les angles d'extinctions des dépôts PyC ex-C_3H_8 élaborés à 2 kPa en fonction de la température et du temps de séjour, « SL » pour Smooth Laminar (laminaire lisse), « RL » pour Rough Laminar (laminaire rugueux) et « Tr » pour Transitional zone (zone transitoire) [332]. *Des études ultérieures ont démontré que le domaine « SL » à haute température et à temps de séjour élevés et « RL » sont en fait des domaines d'existence de pyrocarbone laminaire dit « régénéré » (LRe)* [82, 336-338]. 146
5.9 Observations MET des dépôts PyC ex-C_3H_8. 151
5.10 Clichés MET-HR des interfaces substrat/revêtement pour les dépôts a) ex-C_3H_8 et b) ex-EtOH. 153
5.11 Spectres IRTF de la décomposition du système EtOH/N_2 avec Q_{EtOH} = 50 sccm, Q_{N_2} = 200 sccm, T = 1000°C et P = 200 mbar. 153
5.12 a) Fractions molaires des composants solides et gazeux en fonction de la température et de la pression et b) décomposition de la phase gazeuse à 200 mbar en fonction de la température. . . 154
5.13 Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, C_2H_4, $B_3H_6N_3$, BH_3, HCN, C_3H_6, H et B pour α = 0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. 156
5.14 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, HCN et H pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. 157
5.15 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C, BN (et B_4C pour $\alpha = 0$ seulement) pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. 157
5.16 Forces motrices des espèces solides : C, BN (et B_4C pour $\alpha = 0$ seulement) pour α = 0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. 158
5.17 Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, $B_3H_6N_3$, BH_3, HCN, C_6H_6, H et B pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. 158
5.18 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, HCN et H pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. 159
5.19 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C et BN pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. 160
5.20 Forces motrices des espèces solides : C et BN pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. 160
5.21 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, HCN et H pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. 161
5.22 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C, BN (et B_4C pour P = 100 mbar seulement) pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. 161
5.23 Forces motrices des espèces solides : C, BN (et B_4C pour P = 100 mbar seulement) pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. 162
5.24 Différences entre les fractions molaires obtenues à l'équilibre homogène et hétérogène de a) toutes les espèces, b) des espèces borées et c) des espèces carbonées. (α = 20 ; β = 1/3 et P = 200 mbar) 163

5.25 Spectres FTIR de décomposition en température des systèmes TEAB/N_2 et TEAB/NH_3/N_2 avec l'évolution du temps de séjour en fonction de la température ($P = 200$ mbar et $Q_{tot} = 255$ sccm) et suivi des aires sous pics des espèces identifiées. 166
5.26 Graphique d'Arrhenius du dépôt BN ex-TEAB ($Q_{tot} = 255$ sccm comprenant 100 sccm d'Argon, $\alpha = 10$, $\beta = 4,6$, $P = 200$ mbar). 168
5.27 Observations MEB des dépôts BN ex-TEAB sur wafer de silicium en réacteur CVD. (haut) micrographies en électrons secondaires et (bas) rétrodiffusés. 169
5.28 Suivi des concentrations atomiques B, N, C et O des dépôts BN ex-TEAB en réacteur CVD à $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TEAB}} = 10$, 20, 30 et 60 par analyse dispersive en longueur d'onde (WDS) par microsonde de Castaing. 171
5.29 Profils en profondeur par AES sur les dépôts a) FD34a, b) FD31 et c) FD32 BN ex-TEAB. . . 173
5.30 a) Profil en profondeur par AES sur une fibre et b) composition à cœur des dépôts 2, 3, 5 et 6h BN ex-TEAB. 174
5.31 a) Suivi des régions a) B_{1s}, b) N_{1s}, c) C_{1s} en XPS et d) des concentrations atomiques en fonction du décapage. 175
5.32 Observations MET-HR du dépôt BN ex-TEAB. a) Tranche du dépôt en fond clair, inclusions de fragments de fibres nanométriques b) et c) en fond clair, d) et e) haute résolution. 177
5.33 Observations MET des dépôts BN ex-TEAB. 178
5.34 Images a) STEM-ADF et b) à fond clair du dépôt à l'échelle globale. 179
5.35 a) Spectres EELS bruts le long de la ligne de profil (trait blanc). b) Intensités normalisées des éléments Si, B, C, N et O le long de la ligne de profil. 180
5.36 a) Images STEM-ADF et b) à fond clair de l'interface fibre/dépôt à l'échelle locale. 180
5.37 a) Intensités normalisées des éléments Si, B, C, N et O le long de la ligne de profil (trait blanc). b) Spectres EELS corrigés, extraits dans (1) la fibre, (2) l'interface et (3) le dépôt. c) Cartographie STEM-EDS à l'interface fibre/dépôt. 181
5.38 a) Image STEM-HAADF, b) STEM-ADF et c) HR des taches dans le dépôt BN. d) Suivi du paramètre ${}^{t}/_{\lambda}$ en fonction de la position sur la ligne de profil (points blancs avec moyenne mobile en rouge). 183
5.39 a) Spectres EELS le long de la ligne de profil, b) Pics du bore le long de la ligne de profil. Exemple de régression sur une zone c) claire et d) sombre. e) Suivi du ratio des intensités π^* et σ^*. 184
5.40 a) Image HAADF avec ligne de profil de la composition élémentaire. b) Carte des corrélations entre éléments chimiques B, C, N et O sur la ligne de profil. 186

6.1 Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, Si_3, Si, H, HCN, SiH_4 et H_3SiCH_3 pour $\alpha = 0$; 10 ; 20 ; 30 et 60. 188
6.2 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. 189
6.3 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour $\alpha = 0$; 10 ; 20 ; 30 et 60. 190
6.4 Forces motrices des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour $\alpha = 0$; 10 ; 20 ; 30 et 60. 191
6.5 Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, C_2H_4, Si_3, Si, H, HCN, SiH_4 et H_3SiCH_3 pour $\beta = {}^1/_3$; ${}^1/_2$; 1 ; 2 et 5. 191
6.6 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour β=${}^1/_3$; ${}^1/_2$; 1 ; 2 et 5. 192
6.7 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour $\beta = {}^1/_3$; ${}^1/_2$; 1 ; 2 et 5. 192
6.8 Forces motrices des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour β=${}^1/_3$; ${}^1/_2$; 1 ; 2 et 5. 193
6.9 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. 193
6.10 Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour $P = 100$; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. 194
6.11 Forces motrices des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. . 194

6.12 Différences entre les fractions molaires obtenues à l'équilibre homogène et hétérogène de a) toutes les espèces, b) des espèces siliciées et c) des espèces carbonées. ($\alpha = 20$; $\beta = 1/3$ et $P = 200$ mbar) 195
6.13 Spectres FTIR de décomposition en température des systèmes TES/N_2 et TES/NH_3/N_2 avec l'évolution du temps de séjour en fonction de la température ($P = 200$ mbar et $Q_{tot} = 250$ sccm) et suivi des aires sous pics des espèces identifiées. 198
6.14 Graphique d'Arrhenius des dépôts Si_xC_y ($Q_{tot} = 110$ sccm comprenant 100 sccm d'Argon, $\alpha = 0$, $\beta = 2,8$, $P = 200$ mbar) et Si_xN_y ex-TES ($Q_{tot} = 160$ sccm comprenant 80 sccm d'Argon, $\alpha = 30$, $\beta = 0,1$, $P = 200$ mbar). 200
6.15 Micrographies en électrons rétrodiffusés des dépôts Si_xN_y ex-TES sur wafer de silicium en réacteur CVD ($P = 200$ mbar, $T = 800$°C, $\alpha = 30$, $\beta = 0,65$, $Q_{tot} = 250$ sccm). a) Vue de dessus, b) et c) vus en coupe transverse. 201
6.16 Représentations schématiques des dépôts **PyC**, **Si_xC_y**, **Si_xN_y** et **BN**. 202
6.17 Micrographies du dépôt FD36 Si_xC_y ex-TES. a) Observation MEB en électrons rétrodiffusés, b) et c) observations MET en fond clair du dépôt et observations en haute résolution d) à cœur du dépôt et e) de l'interface fibre/revêtement. 204
6.18 Micrographies des dépôts FD39-42 Si_xC_y ex-TES. a) et b) Observation MEB en électrons rétrodiffusés, c) et d) observations MET en fond clair des dépôts PyC/Si_xC_y avec l'azote et l'hydrogène comme gaz diluant. 205
6.19 a) Images HR à cœur du dépôt FD40 et b) Transformation de Fourier rapide. 205
6.20 a) et b) Micrographies des dépôts FD47-51. c) Cartographie EDS des dépôts. 206
6.21 a) Observation MET en fond clair du dépôt et suivis des pertes de charge pour le dépôt b) Si_xN_y (FD48), c), d) et e) Si_xC_y (FD49, FD50 et FD51). 206
6.22 a) et b) Micrographies des dépôts FD34 BN et FD54 SiC et c) cartographie EDS des dépôts. . 207
6.23 Spectres Raman des couches externes brutes des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y ex-TES. 208
6.24 Caractérisation du dépôt sur fil inox pendant une expérience de dépôt Si_xC_y ex-TES. 211
6.25 Images des dépôts Si_xN_y ex-TES a) FD38 et b) FD46. 213
6.26 Micrographies des dépôts a) à e) FD37-38, f) à j) FD43-44 et k) à o) FD45-46. Observations MEB à faible grandissement, fort grandissement, MET en fond clair, en fond noir et à haute résolution. 214
6.27 a) et b) Micrographies des dépôts FD39-42 et FD39-42 et c) cartographie EDS des dépôts. . . 216
6.28 a), c) et e) Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés des dépôts FD39-42, FD47-51 et FD34-54 pastillés au cuivre et poli et b), d) et f) lignes de profil EDS correspondantes. 217

7.1 Calculs thermodynamiques des équilibres SiC et Si_3N_4, sous argon, azote et à basse pression en phase hétérogène (phase solide et somme de tous les gaz). 225
7.2 Calculs thermodynamiques des équilibres SiC et Si_3N_4, sous argon, azote et à basse pression en phase hétérogène (phase gazeuse). 226
7.3 Observations MEB en électrons rétrodiffusés des dépôts Si_xC_y après TTh sous argon à 1450°C. 228
7.4 Observations MEB en électrons rétrodiffusés des dépôts Si_xN_y après TTh sous azote à 1450°C. . 229
7.5 Spectres Raman des couches externes des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y ex-TES après TTh. 229
7.6 Observations MET du dépôt FD37-38 (PyC/Si_xN_y) après TTh sous azote 2h à 1450°C. 233
7.7 DEAS du dépôt FD38 (Si_3N_4) après TTh sous azote 2h à 1450°C. 233
7.8 Observations MET du dépôt FD47-51 (PyC/Si_xN_y/Si_xC_y) après TTh sous azote 2h à 1450°C. . 234
7.9 Suivi de la perte de charge (ΔP) en fonction de l'épaisseur du dépôt Si_xC_y dans le dépôt FD47-51. 234
7.10 Observations MET du dépôt FD34-54 (BN/Si_xC_y) après TTh sous azote 2h à 1450°C. 235
7.11 DEAS du dépôt FD34-54 (BN/Si_xC_y) après TTh sous azote 2h à 1450°C. 235
7.12 Courbe de traitement thermique pour les MI. 236
7.13 Images des creusets chargés a) avant et b) après MI. 237
7.14 a) à d) Observations MEB en électrons rétrodiffusés du dépôt FD39-42 (PyC/Si_xC_y/PyC/Si_xC_y) après MI sous argon à 1450°C 30 min. e) Cartographie élémentaire EDS. 239
7.15 a) à d) Observations MEB en électrons rétrodiffusés du dépôt FD47-51 (PyC/Si_xN_y/Si_xC_y) après MI sous argon à 1450°C 30 min. e) Cartographie élémentaire EDS. 240

7.16 a) à d) Observations MEB en électrons rétrodiffusés du dépôt FD34-54 (BN/Si_xC_y) après MI sous argon à 1450°C 30 min. e) Cartographie élémentaire EDS. 241

A.1 Hauteurs et porosité des mélanges fibres courtes/poudre (0 à 100% massique de fibres courtes) à vitesse de gaz nulle. 249
A.2 Pertes de charges des mélanges fibres courtes/poudre (0 à 100% massique de fibres courtes) à différents débits (4000 à 0 sccm).*Image animée.* 250
A.3 Pertes de charges des mélanges fibres courtes/poudre (0 à 100% massique de fibres courtes) en fonction de la vitesse du gaz. *Image animée.* 250

B.1 a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, HCN et H pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C, BN (et B_4C pour P = 100 mbar seulement) pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. *Image animée* 251
B.2 Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, C_2H_4, $B_3H_6N_3$, BH_3, HCN, C_3H_6, H et B pour α = 0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. *Image animée* 252
B.3 a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, HCN et H pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C, BN (et B_4C pour α = 0 seulement) pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. *Image animée* 252
B.4 Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, $B_3H_6N_3$, BH_3, HCN, C_6H_6, H et B pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. *Image animée* 253
B.5 a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, HCN et H pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C et BN pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. *Image animée* 253
B.6 Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, Si_3, Si, H, HCN, SiH_4 et H_3SiCH_3 pour α = 0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. *Image animée* 254
B.7 a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour α = 0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. *Image animée* 254
B.8 Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, C_2H_4, Si_3, Si, H, HCN, SiH_4 et H_3SiCH_3 pour β = 1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. *Image animée* 255
B.9 a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour β = 1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. *Image animée* 255
B.10 a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour P = 100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. *Image animée* . . . 256

Liste des tableaux

1.1 Valeur des coefficients A et B proposés dans la littérature. 36
1.2 Corrélations des expansions proposées par la littérature [156, 187-189]. 42

2.1 Propriétés granulométriques, géométriques et de coulabilités des fibres courtes et des poudres SiC. 58
2.2 Classification des types de pyrocarbones [75]. 73
2.3 Position des pics en EELS et domaines utilisés pour les régressions de type puissance. 76
2.4 Combinaisons atomiques attendues pour le traitement des spectres XPS. 77
2.5 Composés chimiques, environnements atomiques et énergies de liaison utilisées pour l'ajustement des spectres XPS B_{1s}, N_{1s} et C_{1s} [274]. 77
2.6 Liste des espèces gazeuses considérées pour l'analyse IRTF avec la position des pics. 82
2.7 Liste des espèces considérées dans les calculs thermodynamiques pour le système TEAB/NH_3/N_2. 88
2.8 Liste des espèces considérées dans les calculs thermodynamiques pour le système TES/NH_3/N_2. 88

3.1 Résultats des ajustements des équations d'Ergün (cf. équation 1.6), Zarekar *et al.* (cf. équation 1.27) et de Darcy/Klinkenberg (cf. équation 1.23) pour la poudre de SiC seule et le mélange 17%$_f$/83%$_p$. 116
3.2 Corrélations de l'expansion du lit pour la poudre et du mélange 17%$_f$/83%$_p$ (cf. équation 3.1). . 117

4.1 Pourcentages massiques, volumiques aérés et tassés des charges étudiées. 120
4.2 Valeurs et erreurs des coefficients d'ajustement des équations de K_2 en fonction de Kn. 128

5.1 Paramètres opératoires des dépôts ex-EtOH. 141
5.2 Résultats des analyses thermogravimétriques avec les épaisseurs et vitesses de dépôt et les gains bruts et normalisés de taux de pyrocarbone par rapport au dépôt de référence FD_{ref}. 142
5.3 Conditions opératoires des dépôts PyC ex-C_3H_8. 147
5.4 Mesures structurales des dépôts PyC ex-C_3H_8 avec rappel des conditions opératoires. 150
5.5 Mesures structurales des dépôts PyC ex-EtOH et ex-C_3H_8. 152
5.6 Paramètres expérimentaux des études IRTF. 164
5.7 Récapitulatif des analyses élémentaires des dépôts BN ex-TEAB CVD par microsonde de Castaing. 170
5.8 Conditions opératoires des dépôts PyC ex-TEAB. 172
5.9 Tableau récapitulatif des éléments et des liaisons chimiques détectés par XPS. 176

6.1 Paramètres expérimentaux des études IRTF. 196
6.2 Conditions opératoires des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y ex-TES. 202
6.3 Résultats des analyses élémentaires EDS des dépôts ex-TES. 209
6.4 Position, aire et largeur à mi-hauteur des bandes D et G des spectres Raman des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y. 213

7.1 Comportements des dépôts SiC et Si_3N_4 sous Ar, N_2 et à très basse pression. 227
7.2 Position, aire et largeur à mi-hauteur des bandes D et G des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y après TTh. 230

Nomenclature

Constantes physiques

$\mathcal{R}$	Constante des gaz parfaits	$8,314462618\ J.mol^{-1}.K^{-1}$
c	Vitesse de la lumière dans le vide	$299792458\ m.s^{-1}$
g	Accélération de la pesanteur	$9,80665\ m.s^{-2}$
h	Constante de Planck	$6,62607015.10^{-34}\ J.s$
K_B	Constante de Boltzmann	$1,380649.10^{-23}\ J.K^{-1}$
P^0	Pression standard de référence	$101325\ Pa$
T^0	Température standard de référence	$273,15\ K$

Lettres romaines

A	Coefficient de l'équation d'Antoine	-
A	Coefficient de l'équation semi-empirique $Re_p(Ar)$	-
A	Coefficient de la régression $y = Ax$ pour le calcul de U_{mf}	$mbar.min.cm^{-1}$
a	Coefficient d'ajustement de l'équation $\Psi_s d_g(\%_f)$	-
A_0	Facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius	$m.s^{-1}$
a_1	Coefficient pour la corrélation de l'expansion normalisée du lit	-
A_{pic}	Aire sous pic	cm^{-1}
Ar	Nombre d'Archimède	-
B	Coefficient de l'équation d'Antoine	K
B	Coefficient de l'équation semi-empirique $Re_p(Ar)$	-
B	Coefficient de la régression $y = Ax$ pour le calcul de U_{mf}	$mbar.min.cm^{-1}$
b	Coefficient d'ajustement de l'équation $\Psi_s d_g(\%_f)$	-
C	Coefficient de l'équation d'Antoine	K
C	Coefficient de la régression $y = Ax$ pour le calcul de U_{mf}	$mbar$
c	Vitesse moléculaire du gaz	$m.s^{-1}$
c_0	Coefficient d'ajustement de l'équation $K_2(Kn)$	-
c_1	Coefficient d'ajustement de l'équation $K_2(Kn)$	-
c_2	Coefficient d'ajustement de l'équation $K_2(Kn)$	-
D	Diamètre de la colonne	m
$D_{\max}$	Diamètre maximal	m
$D_{\min}$	Diamètre minimal	m
D_{moy}	Diamètre moyen	m
d_g	Diamètre des particules	m

D_K	Coefficient de diffusion de Knudsen	$m^2.s^{-1}$
d_p	Diamètre moyen équivalent des pores	m
d_{002}	Distance interréticulaire	m
D_{10}	Diamètre du 1$^{\text{er}}$ décile inférieur	m
$D_{3,2}$	Diamètre surface-volume moyen (diamètre de Sauter)	m
D_{50}	Diamètre médian	m
D_{90}	Diamètre du 9$^{\text{ème}}$ décile inférieur	m
d_{sv}	Diamètre surface-volume équivalent (ou diamètre de Sauter)	m
d_{sv}^f	Diamètre surface-volume des fibres courtes	m
d_{sv}^p	Diamètre surface-volume de la poudre	m
e	Épaisseur du dépôt	m
E_0	Tension d'accélération des électrons	eV
E_a	Énergie d'activation	$J.mol^{-1}$
E_{L^2}	Erreur quadratique normalisée	-
F_F	Facteur de forme : $^{\text{Longueur}}/_{\text{Diamètre}}$	-
H	Hauteur du lit	m
H^*	Hauteur du lit normalisée	-
H_0	Hauteur initiale du lit	m
H_{mf}	Hauteur du lit au minimum de fluidisation	m
HR	Ratio de Hausner	-
I_0	Intensité du zero-loss	-
I_t	Somme des intensités du zero-loss et des diffusions inélastiques	-
j	Flux massique	$kg.m^2.s^{-1}$
K	Coefficient de perméabilité	m^2
k	Coefficient de vitesse de l'équation d'Arrhenius	$m.s^{-1}$
K_1	Coefficient de l'équation semi-empirique $Ar(Re_p)$	-
K_2	Coefficient de l'équation semi-empirique $Ar(Re_p)$	-
K_{KC}	Constante de Kozeny-Carman	-
K_{app}	Coefficient de perméabilité apparent	m^2
Kn	Nombre de Knudsen	-
L_1	Diamètre d'une couche de graphène	m
L_2	Longueur d'une frange continue	m
$L_{\max}$	Longueur maximale	m
$L_{\min}$	Longueur minimale	m
L_{moy}	Longueur moyenne	m
L_a	Largeur de cohérence	m
L_c	Longueur de cohérence	m
L_c	Longueur de la colonne d'analyse	cm
L_{10}	Longueur du 1$^{\text{er}}$ décile inférieure	m

$L_{3,2}$	Longueur surface-volume moyenne (longueur de Sauter)	m
L_{50}	Longueur médiane	m
L_{90}	Longueur du $9^{\text{ème}}$ décile inférieur	m
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
m	Masse du lit	kg
N	Nombre de couches aromatiques empilées	-
n_1	Coefficient pour la corrélation de l'expansion normalisée du lit	-
n_2	Coefficient pour la corrélation de l'expansion normalisée du lit	-
n_3	Coefficient pour la corrélation de l'expansion normalisée du lit	-
n_4	Coefficient pour la corrélation de l'expansion normalisée du lit	-
n_5	Coefficient pour la corrélation de l'expansion normalisée du lit	-
OA	Angle d'orientation	$\circ$
P	Pression	Pa
P^+	Pression en dessous le lit	Pa
P^-	Pression au-dessus du lit	Pa
P_{vap}	Pression de vapeur	Pa
P_i	Pression partielle	Pa
P_0	Pression de vapeur à la température T_0	Pa
P_{moy}	Pression moyenne dans le réacteur	Pa
Q	Débit volumique	$m^3.s^{-1}$
q	Débit massique	$g.h^{-1}$
Q_{EtOH}	Débit d'éthanol	$sccm$
Q_{N_2}	Débit de diazote	$sccm$
Q_{NH_3}	Débit d'ammonaic	$sccm$
Q_{TEAB}	Débit de triéthylamine borane	$sccm$
Q_{TES}	Débit de triéthylsilane	$sccm$
r^2	Coefficient de corrélation linéaire de Pearson	-
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire	-
$Re_{p,mf}$	Nombre de Reynolds particulaire au minimum de fluidisation	-
S	Section de la colonne de fluidisation	m^2
S	Surface de la charge fluidisée	m^2
S_1	Facteur correctif de l'écoulement raréfié d'ordre 1	m^{-1}
S_s	Surface spécifique	$m^2.kg^{-1}$
S_v	Surface interne	$m^2.m^{-3} = m^{-1}$
T	Température	K ou $^\circ C$
t	Épaisseur de l'échantillon	m
T_0	Température à la pression de vapeur P_0	K
T_{HT}	Température de traitement thermique	K ou $^\circ C$
U	Vitesse du gaz	$m.s^{-1}$

U_{mb}	Vitesse minimale de bullage	$m.s^{-1}$
U_{mf}	Vitesse minimale de fluidisation	$m.s^{-1}$
U_t	Vitesse terminale de chute libre	$m.s^{-1}$
$V_{dépôt}$	Vitesse du dépôt	m^{-1}
XU_{mf}	Nombre multiplicatif de la vitesse des gaz par rapport à U_{mf}	-

Lettres grecques

$\%_f$	Pourcentage de fibres dans les mélanges fibres/poudre	-
α	Coefficient de dilution du précurseur principal du dépôt dans l'ammoniac	-
β	Coefficient de dilution des précurseurs dans l'azote	-
χ	Porosité interne	-
Δd_{002}	Largeur du pic d_{002}	m
ΔH_{vap}	Enthalpie de vaporisation du liquide	$J.mol^{-1}$
ΔP	Perte de charge	Pa
ΔP^*	Perte de charge normalisée	-
ΔP^*_∞	Facteur de qualité de la fluidisation	-
ΔP_{billes}	Perte de charge générée par le lit de billes de zircone	Pa
$\Delta P_{\text{fritté}}$	Perte de charge générée par le diffuseur	Pa
ΔP_{lit}	Perte de charge générée par le lit (prise positive)	Pa
$\Delta P_{\text{théorique}}$	Perte de charge du lit théorique	Pa
ΔP_{vide}	Perte de charge générée sans le lit	Pa
$\Delta P_{\text{expérimental}}$	Perte de charge du lit expérimentale	Pa
$\Delta P_{\text{linéaire,vide}}$	Perte de charge linéaire à vide	$Pa.sccm^{-1}$
ϵ	Porosité externe	-
η_K	Tortuosité de Knudsen	-
η_V	Tortuosité visqueuse	-
$\eta_{K,moy}$	Tortuosité de Knudsen moyenne	-
η_{PyC}	Rendement du dépôt PyC	-
$\eta_{V,moy}$	Tortuosité visqueuse moyenne	-
γ	Angle de courbure des plans de graphène	$^\circ$
Γ_{PyC}	Fraction massique de PyC	-
λ	Libre parcours moyen	m
μ	Viscosité	$Pa.s$
ν_0	Fréquence incidente	s^{-1}
ν_d	Fréquence de diffusion	s^{-1}
ν_v	Fréquence de vibration	s^{-1}
Ψ	Fraction volumique de solide	-
Ψ_s	Sphéricité des particules	-
ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
$\rho_{\text{aérée}}$	Masse volumique aérée	$kg.m^{-3}$

$\rho_{\text{tassée}}$	Masse volumique tassée	$kg.m^{-3}$
ρ_{vrac}	Masse volumique en vrac d'une poudre	$kg.m^{-3}$
ρ_{vraie}	Masse volumique vraie	$kg.m^{-3}$
ρ_g	Masse volumique du gaz	$kg.m^{-3}$
ρ_p	Masse volumique des particules	$kg.m^{-3}$
ρ_{app}	Masse volumique apparente	$kg.m^{-3}$
ρ_{PyC}	Masse volumique du PyC	$kg.m^{-3}$
σ	Diamètre moléculaire du gaz	m
σ_r	Contrainte à la rupture	Pa
σ_v	Coefficient d'accomodation du moment tangentiel	-
τ_s	Temps de séjour	s
ε	Porosité du lit	-
ε_e	Coefficient d'extinction molaire	$L.mol^{-1}.cm^{-1}$
ε_r	Déformation à la rupture	-
ε_{mf}	Porosité du lit au minimum de fluidisation	-
ϑ	Nombre d'onde	m^{-1}
ξ	Paramètre adimensionné	-

Abréviations

ADF	Annular Dark-Field
AES	Spectroscopie des électrons Auger
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BF	Bright-Field
BISO	BIstructural ISOtropic
CFD	Computational Fluid Dynamics
CMC	Composite à Matrice Céramique
CVD	Chemical Vapor Deposition
CVD-LF	CVD en lit fluidisé
CVI	Chemical Vapor Infiltration
DCMS	DiChloroMéthylSilane
DEAS	Diffraction Électronique en Aire Sélectionnée
DEM	Discrete Element Approaches
DF	Dark-Field
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EELS	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons
EtOH	Éthanol
F/M	Interface Fibre/Matrice
FEG	Canon à émission de champ
FWHM	Largeur à mi-hauteur
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field

HNS	Fibres *Hi Nicalon de type S*
HSE	Hygiène, Sécurité et Environnement
IRTF	Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier
L-CVD	Laser-CVD
LCTS	Laboratoire des Composites ThermoStructuraux
LL	Laminaire Lisse
LP-CVD	Low-Presure CVD
LR	Laminaire Rugueux
LRe	Laminaire Régénéré
LS	Laminaire Sombre
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique en Transmission
MET-FE	MET-Filtré en Énergie
MET-HR	MET-Haute Résolution
MI	Melt Infiltration
MO-CVD	Metal Organic-CVD
MTS	méthylTrichloroSilane
PCS	PolyCarboSilane
PE-CVD	Plasma Enhanced-CVD
PVA	PolyAcétate de Vinyle
PVD	Physical Vapor Deposition
PyC	Carbone Pyrolytique
RCC	Régime réactionnel
RMI	Reactive Melt Infiltration
RTM	Régime de transfert de masse
SIMS-ERDA	Spectrométrie de masse d'ions secondaires et de détection du recul élastique
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TC	Traitement Chimique
TDMAB	Tris(DiméthylAmino) Borane
TEA	Triéthylamine
TEAB	Triéthylamine Borane
TES	Triéthylsilane
TRISO	TRIstructural ISOtropic
TTh	Traitement Thermique
USB	Unité Struturale de Base
WDS	Spectroscopie dispersive en longueur d'onde
XPS	Spectrométrie photoélectronique X
ZL	Zero-Loss (pic sans perte)

Introduction générale

Le transport aérien est aujourd'hui confronté à un ensemble de défis environnementaux, économiques et énergétiques qui nécessitent une réflexion approfondie sur les solutions à mettre en œuvre pour y répondre. D'importants efforts sont actuellement déployés pour développer de nouveaux turboréacteurs pour les futures générations d'avions, en se concentrant notamment sur les matériaux avancés et les processus de fabrication innovants. L'objectif principal de ces recherches est de décarboner le transport aérien d'ici 2050. Pour y parvenir, l'une des stratégies envisagées consiste à augmenter la température de fonctionnement des turbomachines. Cette stratégie permet de diminuer significativement le débit d'air de refroidissement, et ainsi améliorer les rendements et réduire la consommation de carburant et les émissions polluantes.

Cette stratégie nécessite de développer de nouveaux matériaux pour les pièces de turbines, qui doivent être capables de résister à des températures de plus en plus élevées. Les superalliages métalliques, traditionnellement utilisés, ne sont plus adaptés à ces nouvelles conditions de fonctionnement. Leur substitution par des matériaux composites à matrice céramique (CMC) constitue une solution prometteuse pour répondre à ce défi technologique. L'utilisation de CMC permet aussi d'alléger les structures d'un facteur quatre, tout en maintenant la performance et la fiabilité des turboréacteurs.

Safran est engagé dans le projet européen Clean Sky, qui vise à développer des solutions de réduction de la pollution et des émissions dans le transport aérien. Ce projet ambitieux rassemble les principaux acteurs de l'aéronautique européenne autour d'un objectif commun : réduire les émissions de CO_2, de NO_x et l'émission acoustique des aéronefs. La fabrication des CMC reste complexe et coûteuse, et des études sont en cours pour optimiser à la fois les procédés d'élaboration et les propriétés matériaux. Les CMC offrent des propriétés mécaniques comparables aux superalliages métalliques, à condition de déroger au caractère fragile inhérent aux céramiques. L'interphase joue pour cela un rôle crucial, puisqu'elle contribue à dissiper l'énergie mécanique à l'interface fibre/matrice lors de la fissuration de la matrice et prévient ainsi les ruptures catastrophiques.

La fabrication d'une interphase homogène en épaisseur et en composition, et avec une structure apte à dévier les fissures, reste un défi technologique important dans la production des CMC. Le procédé le plus approprié pour élaborer l'interphase est incontestablement le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). L'élaboration des interphases par CVD passe souvent par l'utilisation de précurseurs fluorés ou chlorés, corrosifs, inflammables et dangereux pour la santé et l'environnement. C'est pourquoi il est important d'envisager d'utiliser des précurseurs dits de « *deuxième génération* », plus écologiques et durables. Ces précurseurs peuvent être issus de sources renouvelables, par exemple biosourcés, ou être conçus pour être moins toxiques et plus faciles à manipuler.

Les interphases des CMC ont été principalement développées pour les composites à fibres longues tissées (renforts continus). Pour certaines applications, il y aurait un grand intérêt à disposer de CMC à renforts discontinus. Les renforts discontinus, comme les fibres courtes, peuvent en effet être plus faciles à mettre en œuvre et offrir une plus grande flexibilité de conception pour des pièces de formes complexes, de faible épaisseur ou dans le cas d'applications

nécessitant des propriétés plus isotropes. Comme dans les composites à fibres longues, la présence d'une interphase est absolument nécessaire pour défragiliser les CMC à renforts discontinus. Cependant, le revêtement uniforme d'une interphase sur les renforts discontinus est évidemment plus complexe à réaliser que pour les renforts continus.

Les présents travaux de thèse visent précisément à développer les dépôts céramiques d'interphases de carbone pyrolytique (PyC) et de nitrure de bore (BN) et de revêtements dits « *prématriciels* » de carbure de silicium (SiC) et de nitrure de silicium (Si_3N_4), sur fibres courtes. Le dépôt prématriciel est destiné à protéger l'interphase lors de l'élaboration de la matrice ou lors de l'utilisation du CMC. La méthode d'élaboration choisie pour ces dépôts combine la CVD et une technique largement utilisée pour le traitement de particules solides : la fluidisation gazeuse. Tirant parti de la mise en suspension des particules, le dépôt CVD devrait revêtir uniformément les fibres courtes. De plus, les procédés en lit fluidisé peuvent offrir d'excellents rendements, notamment grâce à l'efficacité des échanges de matières et de chaleur au sein du lit. Contrairement aux poudres ou aux autres substrats particulaires au facteur de forme proche ou égal à 1, la fluidisation de particules allongées, telles que les fibres courtes représente un réel défi, car leur comportement hydrodynamique n'est pas encore bien décrit dans la littérature. Ainsi, si de nombreuses études antérieures ont rapporté la synthèse par CVD de revêtements de carbone, BN, SiC et Si_3N_4, très peu d'entre elles, voire aucune, n'ont été réalisées en lit fluidisé.

Ce mémoire de thèse est structuré en trois sections principales, comportant sept chapitres. Au fil des chapitres, sont décrits successivement deux objectifs principaux, à savoir i) la fluidisation d'une charge originale constituée de fibres courtes ou de mélanges fibres courtes/poudre, ainsi que ii) les revêtements CVD d'interphases et de couches prématricielles via des précurseurs novateurs. Enfin, une dernière partie étend l'étude des dépôts aux conditions ultérieures de la gamme de fabrication. Le présent document est donc organisé de la manière suivante :

Chapitre 1 - Analyse bibliographique : Définition, description et présentation des principales bases scientifiques utiles à la compréhension du mémoire. Présentation détaillée des matériaux d'intérêt, leurs constituants et les procédés d'élaboration utilisés. Le chapitre conclut sur les spécificités de la fluidisation d'objets tels que les fibres courtes, avec une mise en évidence des équations hydrodynamiques adaptées.

Chapitre 2 - Matériaux, méthodes et moyens expérimentaux : Exposé plus précis des substrats, des précurseurs CVD, des méthodes et moyens de caractérisation qui sont utilisés tout au long de ce mémoire. Une attention particulière est donnée aux différents moyens d'analyses physico-chimiques utiles à la caractérisation des dépôts, ainsi que les propriétés des particules employées en fluidisation.

PARTIE I - Considérations hydrodynamiques des fibres courtes et des mélanges

Chapitre 3 - Fluidisation des fibres courtes et mélanges : Description expérimentale de la préparation physico-chimique des fibres courtes et de leur comportement en fluidisation. Le chapitre propose également l'étude comparative de mélanges de fibres courtes et de poudre à proportions variables.

Chapitre 4 - Hydrodynamique des mélanges à faibles taux de fibres : Analyse détaillée de l'effet de l'ajout de fibres courtes en faible proportion dans les mélanges fibres/poudre. Ce chapitre propose aussi l'utilisation des équations hydrodynamiques usuelles et d'autres équations semi-empiriques plus adaptées à la description et la prédiction des paramètres de fluidisation principaux.

PARTIE II - Élaboration de revêtements céramiques par CVD à lit fluidisé sur mélanges fibres/poudre

Chapitre 5 - Dépôts d'interphase : Élaboration des dépôts d'interphases avec une étude comparative des processus de dépôts PyC ex-propane et ex-éthanol. Extension de l'étude aux interphases de type BN ex-TEAB et description détaillée des processus de décomposition thermique du point de vue théorique (thermodynamique) et expérimental (spectroscopie infrarouge). Les dépôts BN ex-TEAB sont analysés par différentes techniques de caractérisations physico-chimiques (MEB, EDS, MET, Auger, microsonde de Castaing, XPS et EELS). Le chapitre termine avec la réalisation de dépôts de différentes natures en lit fluidisé.

Chapitre 6 - Dépôts prématriciels : Poursuite de l'élaboration de dépôts prématriciels, SiC et Si_3N_4 ex-TES. Comme pour le chapitre précédent, le précurseur est analysé sur le plan de la décomposition thermique, ce qui permet de cibler les conditions de dépôt CVD-LF optimales. Comme pour le chapitre précédent, les dépôts sont analysés par de nombreuses caractérisations physico-chimiques.

PARTIE III - Vers le matériau final et l'application

Chapitre 7 - Comportement des dépôts à haute température et en MI : Évaluation de la stabilité thermique et thermochimique des dépôts céramiques sur substrats particulaires. Simulation de l'aptitude des dépôts à résister aux étapes les plus sévères de l'élaboration et de l'utilisation des CMC lors de l'imprégnation de silicium liquide ou par densification d'une matrice intermétallique.

Les présents travaux font suite à l'étude proposée par Amine El Mansouri : « *Développement de la technologie CVD à lit fluidisé pour l'enrobage de poudres céramiques par du pyrocarbone* » [1]. Ces précédents travaux de thèse explorent et décrivent le dépôt de PyC ex-propane sur des poudres poreuses et non poreuses d'alumine et de SiC en réacteur à lit fluidisé. Des essais préliminaires ont été conduits sur fibres courtes et ont permis de valider la capacité de la technologie CVD-LF à revêtir uniformément ces substrats originaux. Les résultats préliminaires pointent toutefois les difficultés de reproductibilité de la fluidisation et des dépôts sur fibres courtes. Les travaux présentés ici étendent donc ces observations aux mélanges fibres courtes/poudre et proposent une transition vers de nouveaux précurseurs et d'autres types de dépôts aux propriétés très différentes. Ces travaux de thèse constituent donc une étude originale et novatrice de par l'étude hydrodynamique adaptée aux conditions de fluidisation subatmosphériques, l'utilisation de fibres courtes en CVD-LF et les dépôts de céramiques.

Chapitre

1 Analyse bibliographique

Ce premier chapitre expose et détaille les principales notions utiles à la compréhension de ces travaux de thèse. L'analyse bibliographique commence avec le contexte dans lequel ce travail s'inscrit, puis les spécificités des matériaux composites à matrice céramique (CMC) sont développées. Une attention particulière est portée sur la description de la nature, de l'élaboration et de la caractérisation des interphases dans ces matériaux. Les méthodes d'élaboration par CVD et par CVD à lit fluidisé sont plus amplement exposées, en même temps que les conditions spécifiques liées à ces travaux, à savoir : des températures élevées, des pressions subatmosphériques ou encore des particules non sphériques. Enfin, un aperçu de l'état de l'art sur le sujet principal de ces travaux est présenté en conclusion de ce chapitre.

Table des matières

1.1 Les composites à matrice céramique **7**
1.1.1 CMC C_f/C_m 8
1.1.2 CMC C_f/SiC_m 9
1.1.3 CMC SiC_f/SiC_m 10
1.1.4 CMC Ox_f/Ox_m 11
1.2 Les constituants des CMC **12**
1.2.1 La matrice 12
1.2.2 Les renforts 12
1.2.2.1 Renforts continus 13
1.2.2.2 Renforts discontinus 14
1.2.3 L'interphase 14
1.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) **17**
1.3.1 Définition et historique 17
1.3.2 Processus de dépôt 18
1.3.3 Paramètres expérimentaux et régimes de dépôt 19
1.3.3.1 Influence de la pression 19
1.3.3.2 Influence de la température 19
1.3.4 Dépôt de céramiques 20
1.4 Matériaux de dépôt **21**
1.4.1 Carbone pyrolytique (PyC) 21
1.4.1.1 Généralités sur le PyC 21
1.4.1.2 Qualité des PyC 22
1.4.1.3 Structure 22
1.4.1.4 Texture 23
1.4.1.5 Graphitisation 24
1.4.1.6 Précurseurs de PyC 25
1.4.2 Nitrure de bore (BN) 26

1.4.2.1 Généralités sur le BN . . . 26
1.4.2.2 Dépôt BN CVD . . . 28
1.4.2.3 Précurseurs de BN . . . 28
1.4.3 Carbure et nitrure de silicium (SiC et Si_3N_4) . . . 29
1.4.3.1 Généralités sur le SiC . . . 29
1.4.3.2 Généralités sur le Si_3N_4 . . . 30
1.4.3.3 Précurseurs siliciés . . . 31
1.5 Fluidisation gaz/solide . . . 31
1.5.1 Historique du procédé . . . 32
1.5.2 Applications . . . 33
1.5.3 Régimes de fluidisation . . . 33
1.5.4 Hydrodynamique du lit fluidisé à pression subatmosphérique . . . 35
1.5.4.1 Équation d'Ergün . . . 35
1.5.4.2 Équation de Darcy-Klinkenberg modifiée . . . 36
1.5.5 Influence de la pression et de la température . . . 39
1.5.5.1 Pression . . . 39
1.5.5.2 Température . . . 40
1.5.6 Expansion des lits fluidisés . . . 41
1.5.7 Fluidisation d'objets non sphériques . . . 43
1.5.7.1 Particularités de la fluidisation d'objets cylindriques . . . 43
1.5.7.2 Travaux de Boer *et al.* . . . 44
1.5.7.3 Travaux de Chen *et al.* . . . 45
1.6 Dépôts CVD-LF . . . 47
1.7 Statistiques bibliographiques . . . 50

1.1 Les composites à matrice céramique

Les composites à matrice céramique (*CMC*) sont des matériaux réfractaires mécaniquement résistants, constitués d'une matrice céramique (de type oxyde : verre ou vitrocéramique ; ou de type non-oxyde : carbure ou nitrure) et renforcés par l'intermédiaire de fibres céramiques, souvent tissées. Les CMC ont été développés pour des applications dans des environnements sévères généralement caractérisés par des températures élevées, des niveaux de contrainte importants et des atmosphères corrosives [2]. Les CMC sont relativement nouveaux par rapport à d'autres matériaux structuraux comme les aciers, les alliages d'aluminium, de titane, de nickel ou plus simplement les céramiques monolithiques. Malgré leur développement relativement récent à partir des années 1980, les CMC ont déjà été envisagés pour quelques applications bien établies et prometteuses dans différents domaines de haute technologie et à haute valeur ajoutée.

Les propriétés des CMC sont directement liées à l'utilisation de renforts céramiques de faible diamètre, à haute résistance et à module élevé. Les fibres organiques ou polymères sont exclues en raison de leur dégradation précoce à des températures inférieures à 500°C, tandis que les fibres de verre ne peuvent pas être utilisées pour les applications cibles en raison de leur faible température de transition vitreuse inférieure à 700°C [3]. Les fibres inorganiques à base de carbure de silicium ou les fibres de carbone sont des choix préférentiels pour le renforcement des matériaux céramiques à haute température. Les fibres de carbone présentant les meilleures propriétés mécaniques à haute température, mais sont sujettes à l'oxydation [2]. Les fibres à base de SiC, développées au Japon au milieu des années 1970, ont émergé comme une nouvelle solution présentant la meilleure résistance à l'oxydation [4]. En comparaison, les fibres oxydes réfractaires tel que l'alumine présente une excellente résistance à l'oxydation, mais un fluage important, même à des températures modérées. Par conséquent, les fibres à base de carbone et de SiC sont les renforts les plus couramment utilisés.

Les CMC se distinguent des composites à matrice polymère ou métallique par leur caractéristique clé : être des composites dits : « *inverses* ». Cette caractéristique signifie que sous charge, la matrice fragile se rompt en premier à une faible déformation, typiquement $\varepsilon_r \approx 0{,}1\%$. Ainsi, il est crucial de dévier les fissures de la matrice à l'interface fibre-matrice (F/M) pour éviter la rupture précoce des fibres dont la déformation à rupture est très supérieure à celle de la matrice. Cette caractéristique est obtenue en affaiblissant délibérément la liaison *F/M-matrice*, généralement en introduisant une fine couche à la surface des fibres, agissant comme un « *fusible mécanique* » et appelée *interphase*. Cette couche est typiquement de l'ordre de 50 à 500 nm [5] et est un élément clé de la conception des CMC [2].

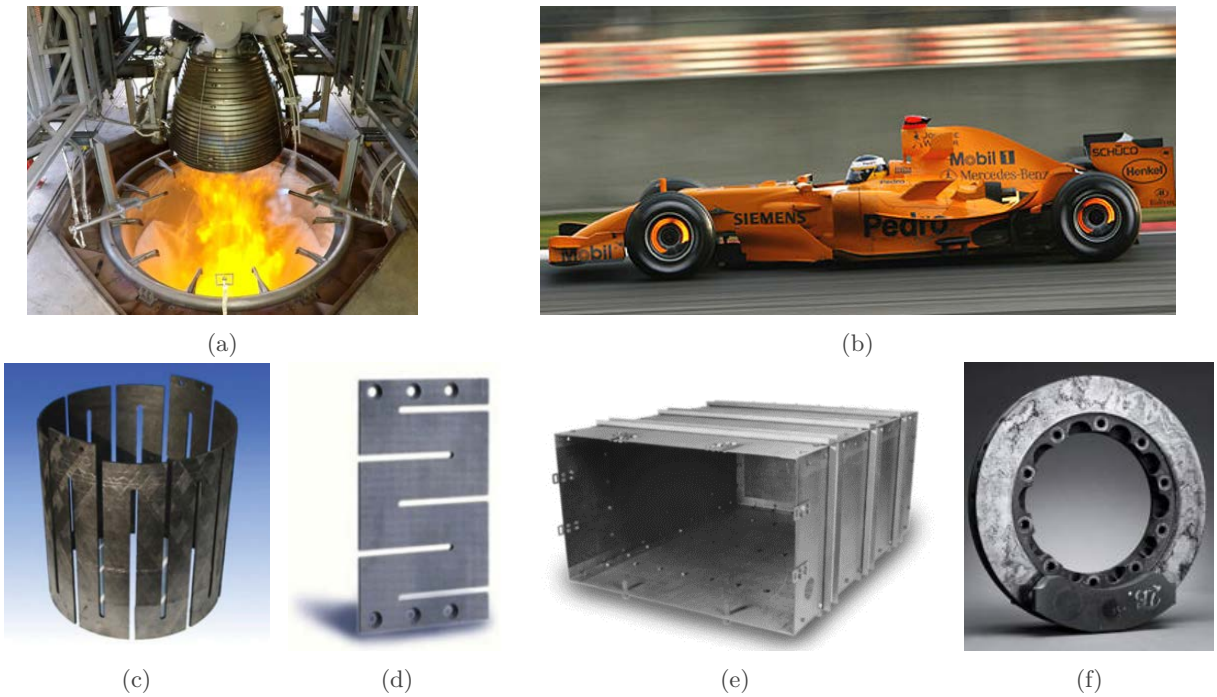
FIGURE 1.1 – Températures et temps d'utilisation de différentes catégories de CMC. Adapté de [6].

1.1.1 CMC C_f/C_m

Développés dans les années 1960 pour des applications militaires, les composites C_f/C_m ont ensuite gagné d'autres applications dans les domaines civils. Leur grande stabilité thermique (> 3000°C) et leur très faible masse volumique (< 2,2 g.cm^{-3}) rendent ces matériaux très intéressants et prometteurs pour les applications à haute température. Ces domaines d'utilisation nécessitent des tenues thermomécaniques élevées à cause des conditions environnementales extrêmement sévères (atmosphères corrosives, oxydantes, chaudes et/ou humides). Généralement, dans le cas d'utilisation en atmosphère oxydante et humide notamment, ces composites sont conçus pour une utilisation unique et brève sans objectif de réutilisation.

Aux plus hautes températures d'utilisation, se trouvent généralement les applications de rentrées atmosphériques et la propulsion pour le spatial et la défense. Aux températures intermédiaires, on trouve la propulsion aérospatiale et les applications anti-usure pour le freinage grâce aux propriétés tribologiques des C_f/C_m. Outre les applications des composites C_f/C_m connues pour les tuyères de fusée ou pièces de rentrée atmosphérique pour les projets militaires ou spatiaux, on peut aussi citer les disques de freins pour les avions militaires et civils (Concorde, chasseurs F-15, etc...), les voitures de course de Formule 1 et les voitures de luxe (Porsche, Audi, Ferrari et Mercedes). Ces composites sont également utilisés en tant qu'équipements thermiques des fours à vide à haute performance.

Le principal facteur limitant l'application des composites à matrice carbone renforcée par des fibres de carbone est leur résistance à l'oxydation, surtout à des températures supérieures à 400°C sous air. Néanmoins, les composites C_f/C_m continuent d'être les plus produits dans le monde en matière de quantité, représentant la plus grande partie de la production à l'échelle mondiale, tel que rapporté par plusieurs études récentes [7-9].



(a) (b)

(c) (d) (e) (f)

FIGURE 1.2 – Applications des composites C_f/C_m : a) Moteur Vulcain d'Ariane 6 sur le banc de test (crédit : ArianeGroup), b) Disques et plaquettes pour Formule 1 (photo : WRI2), c) et d) Éléments chauffants tubulaires et plats en forme de serpentin [8], e) Chambre pour fours à vide sous gaz inerte pour des températures allant jusqu'à 2400°C [8] et f) Disque de frein carbone (photo : Matthieu Lambert).

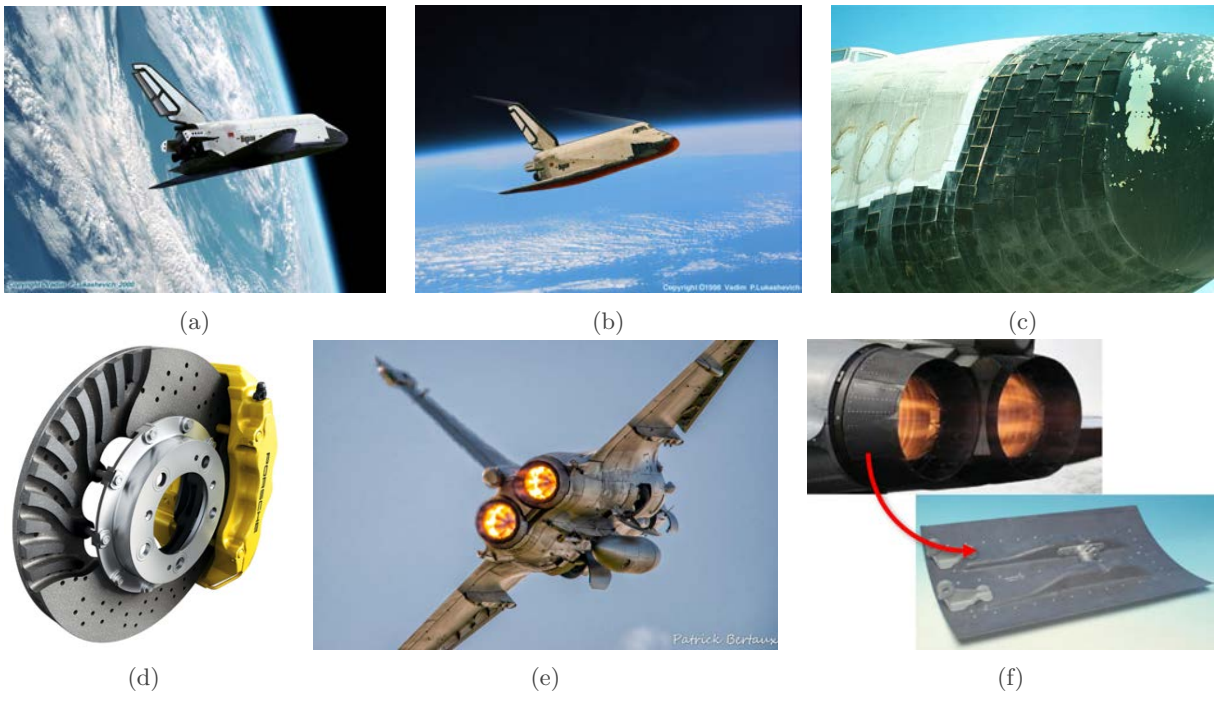
1.1.2 CMC C_f/SiC_m

Pour augmenter la stabilité à l'oxydation des composites C_f/C_m, des fibres et des matrices C hautement graphitisées, obtenues par traitement thermique ou des sels infiltrés, agissant comme des inhibiteurs d'oxydation, peuvent être utilisés pour les applications à court terme. Pour des durées de service accrues, la matrice de C est remplacée par une matrice à base de SiC pour réaliser des composites C_f/SiC_m.

À des températures d'utilisation entre 1000 et 1500°C environ, mais avec des temps de vie plus longs par rapport aux composites C_f/C_m, on retrouve des applications pour la protection thermique spatiale ou l'aéronautique militaire. Les composites C_f/SiC_m trouvent la plupart du temps des applications dans les parties chaudes des moyens de propulsion.

Les propriétés massiques spécifiques et la stabilité thermique élevée demeurent primordiales pour les applications commerciales de matériaux composites à matrice céramique tels que les disques et plaquettes de frein, les embrayages ou les dispositifs de chargement des fours. En outre, les propriétés fonctionnelles telles que la faible expansion thermique et le bon comportement tribologique ont été identifiées comme des paramètres clés pour garantir une performance optimale de ces matériaux dans ces applications industrielles. Il est à noter que ces mêmes propriétés ont été mises en évidence dans des applications spatiales de pointe, tels que les systèmes de protection thermique réutilisables pour les engins spatiaux, notamment avec la coiffe avant et les bords d'attaque des ailes de l'orbiteur soviétique Bourane.

On peut également citer comme application typique de ces composites les volets extérieurs des moteurs M88-2 (Développés par la SNECMA, aujourd'hui Safran Ceramics). À titre d'exemple, les CMC C_f/SiC_m permettent un gain de poids de 50% par rapport aux volets en superalliage précédemment utilisés (Inconel 718) [10-12].



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

FIGURE 1.3 – Applications des composites C_f/SiC_m : a) et b) Vues d'artistes du vaisseau spatial réutilisable soviétique Bourane (images : Vadim P.Lukashevich), c) Nez du Bourane après sa rentrée atmosphérique (buran.fr), d) Disque de frein Porsche (crédit : Porsche), e) et f) Turboréacteurs M88-2 sur un avion de chasse Rafale et volets extérieurs (Photo : Patrick Bertraux, [11]).

1.1.3 CMC SiC_f/SiC_m

Conçus dans les années 1980 pour remplacer les superalliages métalliques base nickel, les composites SiC_f/SiC_m ont trouvé des applications en tant que composants dans les turboréacteurs et les systèmes de protection thermique. Développés pour atteindre des températures cibles de l'ordre de 1200°C pendant des centaines d'heures, tout en conservant des propriétés thermomécaniques maximales, les CMC SiC_f/SiC_m sont employés ou en cours d'intégration dans des applications aéronautiques civiles [13, 14].

Les CMC SiC_f/SiC_m présentent un avantage significatif par rapport aux superalliages qui ne supportent pas les températures supérieures à 1100°C. En effet, les CMC SiC_f/SiC_m sont capables de réduire considérablement le poids des turboréacteurs tout en minimisant le besoin en refroidissement et en offrant une meilleure efficacité énergétique aux aéronefs. Cette amélioration du rapport poussée/poids permet également de réduire la consommation de carburant, ce qui est d'une importance primordiale dans l'industrie de l'aviation [15].

Pour citer des applications concrètes, les matériaux SiC_f/SiC_m ont été utilisés comme : chambre de statoréacteur pour fusée à propulsion solide, chambres de combustion et tuyères pour moteurs de fusée à propergol liquide, stators et aubes de disque dans les moteurs LOx/LH_2, systèmes de protection thermique pour les véhicules spatiaux, volets de tuyère, cône de tuyère, porte-flammes de post-combustion pour moteurs à réaction, disques de rotation ou encore comme joints de tuyères dans le moteur à turbine à gaz F100-229 du motoriste américain Pratt & Whitney [15].

Outre leurs propriétés thermomécaniques exceptionnelles, les CMC SiC_f/SiC_m présentent une bonne tenue sous irradiation et peuvent donc être utilisés dans le domaine de l'énergie, en particulier dans les systèmes d'énergie nucléaire. Les réacteurs rapides refroidis par gaz sont l'une des cibles les plus importantes [16-19].

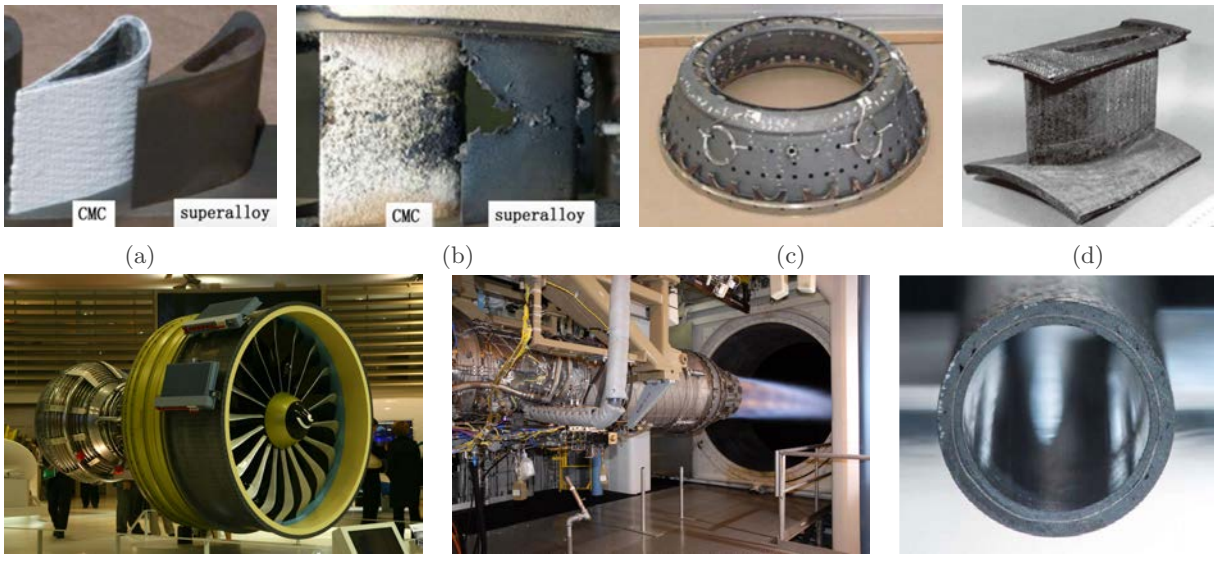


FIGURE 1.4 – Applications des composites SiC_f/SiC_m : Aubes de turbine CMC et en superalliage a) avant et b) après un test destructif, c) Chemise de chambre de combustion fabriquée par SNECMA, d) Aube de guidage [15] e) Anneaux de turbine haute pression sur les turboréacteurs LEAP-X de CFM International, f) Moteur F100-229 de Pratt & Whitney et g) Tube CMC en structure de type sandwich avec un liner étanche entre deux couches de SiC_f/SiC_m pour le nucléaire [20].

1.1.4 CMC Ox_f/Ox_m

Les CMC sont des matériaux prometteurs pour les applications à haute température en raison de leur résistance thermique et de leur résistance à l'usure. Cependant, les CMC les plus avancés, qui utilisent des fibres et des matrices en SiC, présentent des limitations en matière de durée de vie due à leur sensibilité à l'oxydation, en particulier dans les environnements de combustion et autres environnements à pression de vapeur d'eau élevée. Pour améliorer la stabilité environnementale à haute température de ces composites, une approche consiste à remplacer les composants carbures par des oxydes pour la fibre et la matrice (Ox_f/Ox_m). Cette stratégie a été largement étudiée et a montré des résultats prometteurs en matière de durée de vie et de performances mécaniques à haute température.

Les CMC Ox_f/Ox_m possèdent une résistance au fluage et une ténacité plus faibles que les CMC SiC_f/SiC_m. Ils peuvent néanmoins représenter une solution de choix pour certaines applications. On les retrouve en tant que chemises de chambre de combustion dans les turbines à gaz, composants d'échappement pour les avions et les hélicoptères, les volets de tuyère pour les avions de chasse et les conduits d'échappement légers d'hélicoptères qui isolent et protègent la structure environnante.

Dans les applications actuelles des CMC à base d'oxydes, le chargement mécanique principal de la pièce est dans le plan, ce qui correspond à la direction des fibres. Cependant, la résistance interlaminaire et hors axe des CMC actuels est tellement inférieure à celle dans la direction des fibres que la rupture interlaminaire demeure un problème limitant la conception [21, 22].

FIGURE 1.5 – Applications des composites Ox_f/Ox_m : a) et b) Mélangeur en phase de contrôle métrique et sur le moteur GE Passport 20 (source : GE), c) Arrière-corps central (source : GE), d) Radômes haut débit à large bande (crédit : Rock West Composites), Tube à flamme e) avant utilisation, f) en opération et g) après plus de 20000h d'utilisation [23].

Mises à part ces quatre principales familles de CMC, d'autres matériaux peuvent être envisagés à la place des fibres ou de la matrice. C'est notamment le cas des composites à matrice intermétallique qui allient céramiques et métaux. Ces composites hybrides offrent de bonnes propriétés de ductilité à haute température, de conductivité thermique et électrique ou encore de résistance mécanique. Les siliciures, disiliciures de molybdène ou de titane, les carbures, borures et nitrures sont autant d'exemples de composés intermétalliques qui peuvent entrer en jeu dans la composition d'un composite à matrice intermétallique. Mélangés avec des renforts de type céramiques, ces matériaux offrent de nouvelles possibilités d'application des composites en tant que pièces thermostructurales. La prochaine partie détaille plus amplement les constituants des CMC, en particulier les matériaux constitutifs de la matrice et des renforts.

1.2 Les constituants des CMC

1.2.1 La matrice

Le but de la matrice est de protéger les fibres du milieu extérieur et d'assurer le transfert de charge entre les limites de la pièce et le renfort. Les propriétés réfractaires et l'inertie chimique des céramiques en font des matériaux de choix en tant que matrice. En revanche, le coefficient de dilatation thermique est un paramètre critique. En effet, afin de limiter au maximum les contraintes résiduelles, néfastes à la tenue mécanique du matériau, les coefficients de dilatation thermique de la matrice et du renfort se doivent d'être les plus proches possibles. Les premières matrices conçues sont en carbone avec des fibres de même nature [24, 25]. Les CMC C_f/C_m offrent une très bonne tenue thermomécanique et un fort coefficient de friction à haute température [26, 27] mais souffrent d'une oxydation rapide dès 400°C ce qui limite leur utilisation en atmosphère neutre et/ou réductrice. Les matrices à base de carbure de silicium combinées à des fibres de carbone (C_f/SiC_m) ou de carbure de silicium (SiC_f/SiC_m) étendent le domaine d'utilisation des CMC aux atmosphères oxydantes et à haute température. D'autres matrices de type carbure (TiC, Mo_2C, ...), nitrure (TiN, Si_3N_4, AlN, ...) ou intermétalliques réfractaires ($MoSi_2$, $HfSi_2$, $NbSi_2$, ...) sont également utilisées ou envisagées.

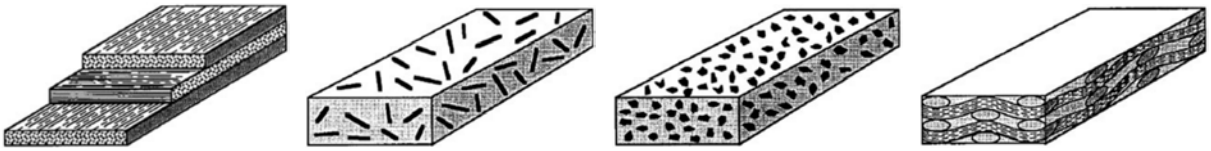
La matrice céramique peut être homogène ou composée de différentes phases afin de lui conférer des propriétés spécifiques. C'est en particulier le cas des matrices autocicatrisantes qui incluent des composés borés. Le procédé historique d'élaboration de la matrice est l'infiltration par voie gazeuse (CVI). Les compositions des phases ainsi déposées et les microstructures sont bien contrôlées et présentent d'excellentes propriétés mécaniques. Cependant, le procédé est long, coûteux et peut faire intervenir des précurseurs ou des sous-produits dangereux [28].

Après avoir passé en revue les différentes caractéristiques et possibilités de matériaux matriciels, il est également primordial d'examiner en détail les différents types de renforts intégrés dans ces matériaux composites. Les renforts jouent un rôle essentiel dans la performance et les propriétés finales des CMC, apportant une résistance mécanique, une rigidité structurelle et d'autres caractéristiques spécifiques qui les rendent adaptés à des applications variées. Une diversité de renforts peut être utilisée dans les CMC. Chaque type de renfort présente des avantages et des limitations spécifiques en matière de comportement mécanique, de conductivité thermique, de résistance à la corrosion et d'autres propriétés clés.

1.2.2 Les renforts

La plupart des renforts céramiques composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures ont démontré leur aptitude à être incorporés de manière appropriée dans des matrices céramiques fragiles. Parmi ces renforts, les renforts en carbure de silicium suscitent un intérêt particulier en tant que matériaux de renforcement, en raison de modules de Young relativement élevés, de faibles coefficients d'expansion thermique, de faibles masse volumique et de leur

disponibilité sous différentes formes, allant de particules de diamètres et sphéricités variées à des whiskers monocristallins, des câbles multifilaments (type Nicalon) et des monofilaments de plus gros diamètre (par exemple SCS-6). Les CMC sont habituellement classifiés en fonction du type de renfort utilisé, tel que les fibres continues unidirectionnelles ou tissées, ou les renforts de type particulaires comprenant les fibres courtes (également appelées fibres discontinues), whiskers, plaquettes ou particules (cf. figure 1.6).



(a) (b) (c) (d)

FIGURE 1.6 – Schémas des différents types de renforts pour les CMC, à savoir les CMC renforcés par a) des fibres continues, b) des fibres discontinues (fibres courtes) ou des whiskers, c) des particules et d) des fibres continues tissées [9].

Les renforts particulaires visent essentiellement des fonctions anti-usure pour des applications de freinage dans l'aéronautique ou l'automobile par exemple. Les nanotubes de carbone peuvent également être envisagés en tant que renfort dans les composites grâce à leur haut module dans la direction longitudinale [29]. Cependant, ce sont les fibres longues tissées (2D, 3D voire 4D) qui sont principalement employées pour l'élaboration des CMC.

1.2.2.1 Renforts continus

Compte tenu de leur rôle au sein du composite, les fibres doivent posséder une masse volumique faible, une contrainte à la rupture et une résistance au fluage élevées. Elles doivent aussi être tissables, grâce à leur faible diamètre (environ 10 µm), afin de pouvoir réaliser des pièces de formes complexes. Les fibres en SiC présentent un vrai intérêt du fait de leur résistance à l'oxydation. Depuis les années 1980, trois générations de fibres SiC ont vu le jour, principalement commercialisées par Nippon Carbon. Le précurseur utilisé pour ces fibres est le polycarbosilane (PCS). Dans un premier temps, le polymère, fondu à 300°C, est filé sous atmosphère inerte. Il est ensuite réticulé pour obtenir une structure tridimensionnelle et la fibre céramique finale est obtenue par pyrolyse sous atmosphère inerte entre 1100 et 1300°C [30].

La deuxième génération de fibre SiC découle de la réduction du taux d'oxygène présent dans les fibres à l'issue de la pyrolyse. La teneur, auparavant de 12% massique en oxygène dans les fibres de première génération, a été considérablement diminuée, atteignant moins de 1% massique pour les fibres de deuxième génération. En effet, la présence d'oxygène rend la fibre instable thermiquement, la phase amorphe Si_xC_y-O se dégradant à partir de 1100°C. La fibre de seconde génération, dite *Hi-Nicalon* se compose quant à elle de nanocristaux de SiC et de C libre aux joints de grains, ce qui la rend stable jusqu'à 1350°C, bien que la présence du C libre détériore la résistance à l'oxydation sous air et la stabilité chimique [31]. Enfin, les fibres de troisième génération, dites fibres *Hi-Nicalon de type S* (abrégées *HNS*), ne contiennent pratiquement plus d'oxygène et sont cette fois-ci constituées essentiellement de SiC pur avec seulement quelques traces de carbone libre. Elles présentent les meilleures performances en matière de résistance à l'oxydation et au fluage, et peuvent être utilisées à des températures supérieures à 1400°C. D'autres fabricants que Nippon Carbon, tels que UBE Industries au Japon (fibres Tyranno), ou encore COI Ceramics aux États-Unis (fibres Sylramic) ont également proposés des fibres SiC de diverses générations et aux propriétés similaires.

Les fibres céramiques de faible diamètre sont très résistantes, mais elles présentent une grande fragilité intrinsèque et requièrent une immersion adéquate au sein d'une matrice

céramique réfractaire endommageable, qu'elle soit oxyde ou non. Ces fibres, dont la proportion volumique se situe généralement autour de 40 à 50%, constituent le composant le plus coûteux, mais indispensable des composites à matrice céramique [2]. À titre illustratif, le coût estimé des fibres longues, telles que les fibres *Hi Nicalon de type S*, se chiffre à environ 13 k€.kg^{-1} [32].

1.2.2.2 Renforts discontinus

Les nanorenforts, tels que les nanotubes de carbone, les nanofibres et les microfibres de SiC, ont d'abord été écartés des utilisations potentielles à cause de leur difficulté de manipulation, pour des considérations HSE ou pour leur coût considéré trop important [2]. Quelques travaux mentionnent l'étude de CMC renforcés par des fibres courtes, avec des composites : SiC_f ou $C_f/(BaAl_2Si_2O_8)_m$ [33, 34], $C_f/(ZrB_2\text{-}ZrSi_2)_m$ [35] ou C_f/SiC_m [36, 37].

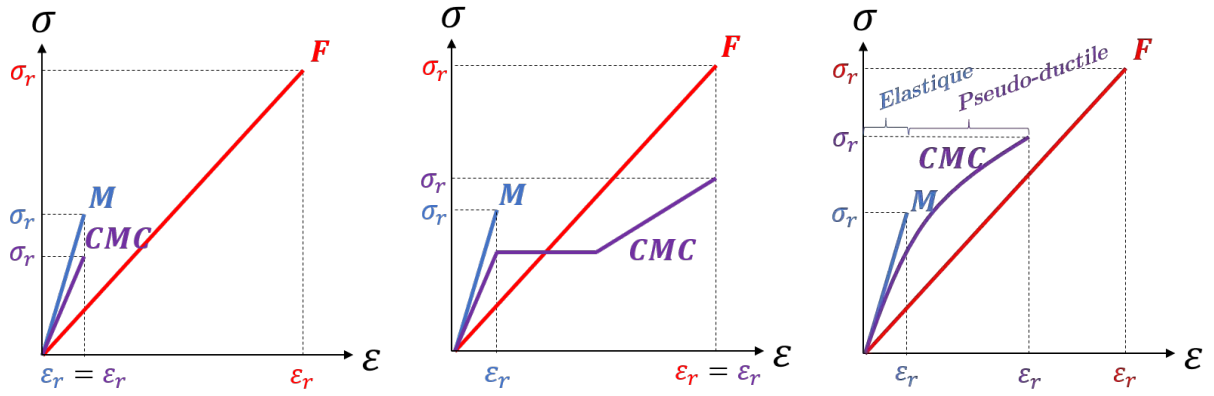
Contrairement aux CMC à renforts fibreux tissés ou unidirectionnels, les composites à renforts discontinus tendent à avoir, selon les méthodes d'élaboration, des propriétés mécaniques plus isotropes. De plus, des pièces plus fines ou avec des formes complexes non réglées peuvent être obtenues en empruntant des procédés d'élaboration à l'industrie des polymères, comme l'injection ou l'impression 3D par exemple. Les renforts discontinus seraient alors directement mélangés à une matrice polymère pour former le cru d'une pièce avant de subir un déliantage et les étapes classiques de densification des composites à matrice céramique. Bien que ces voies originales d'élaboration soient encore peu explorées à l'échelle du laboratoire, l'utilisation de renforts à fibres courtes permet d'envisager de nouvelles voies d'élaboration de CMC.

Il apparaît très clairement que les renforts jouent un rôle crucial dans les composites à matrice céramique en améliorant notamment les propriétés mécaniques des matériaux. Cependant, pour optimiser les performances des CMC, il est également essentiel de prendre en compte les interphases entre la matrice et les renforts céramiques. Les interphases, en tant que zones de transition, influencent les interactions et les transferts de contraintes entre les phases constitutives, ce qui impacte significativement les propriétés mécaniques globales du matériau composite. La prochaine partie examine l'importance de ces interphases dans les CMC et les différentes stratégies utilisées pour optimiser leur structure et leurs propriétés.

1.2.3 L'interphase

Les matériaux céramiques sont caractérisés par un comportement rigide et fragile. Néanmoins, la maitrise des interfaces entre fibres et matrice permet d'introduire une tolérance à l'endommagement au composite à matrice céramique [38]. Une « *pseudo-ductilité* » apparaît, favorisant la déviation des fissures de la matrice (mode I) le long des fibres (mode II), à l'interface fibres/matrice. Le composite est ainsi capable de tolérer un endommagement partiel pour supporter un choc ou une déformation, sans se rompre de manière catastrophique.

Ce comportement spécifique est obtenu en introduisant une zone d'endommagement préférentielle (voire sacrificielle) sous la forme d'une couche mince entre les fibres et la matrice, appelée *interphase*. L'interphase doit être compatible avec les constituants des CMC, adhérente et capable de supporter les hautes températures d'utilisation. Elle doit également être mécaniquement plus faible que la matrice pour jouer le rôle de « *fusible mécanique* » [39]. Une interphase mécaniquement trop faible mène à un endommagement précoce, donc à une diminution des niveaux de charges supportés par le CMC, tandis qu'une liaison mécaniquement trop forte renforce le caractère rigide et fragile du CMC. C'est pourquoi l'interphase doit maintenir une liaison dite « *équilibrée* », ni trop forte, ni trop faible, pour mener à un comportement pseudo-ductile sans limiter les contraintes maximales du matériau final (cf. figure 1.7) [40].

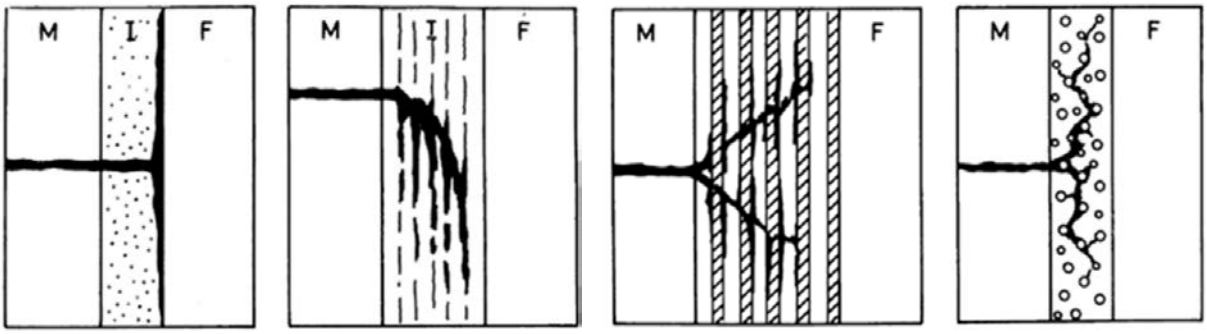


(a) Liaison F/M forte (b) Liaison F/M faible (c) Liaison F/M équilibrée

FIGURE 1.7 – Schéma du comportement en traction des fibres longues SiC de 1ère génération (F), de la matrice SiC monolithique (M) et d'un CMC SiC_f/SiC_m (ε_r et σ_r sont respectivement les déformations et contraintes à rupture de la fibre (rouge), de la matrice (bleu) et du CMC (violet)). Adapté de [40].

Comme le montre schématiquement la figure 1.8, différents types d'interphases ont été suggérés et testés pour les CMC [41]. L'objectif principal est toujours de moduler la liaison *F/M*.

- Les interphases de ***type I*** conduisent à une interface faible avec la fibre. Elles jouent alors uniquement le rôle de « *fusible mécanique* » c'est-à-dire que la couche absorbe et dissipe les contraintes ou les tensions qui se produisent entre les matériaux adjacents. [41].
- Les interphases de ***type II*** sont les plus recherchées et couramment utilisées dans les CMC SiC_f/SiC_m. Ces interphases présentent une structure cristalline lamellaire avec, idéalement, les feuillets parallèles à la surface de la fibre et faiblement liés les uns aux autres. Ces interphases doivent être fortement liées à la surface de la fibre pour éviter le *type I* et présenter un fort degré d'anisotropie structurale. Les plans de base du cristal, orientés parallèlement à la surface de la fibre, permettent une meilleure déviation des fissures matricielles. Ainsi, l'interface *F/interphase* n'est plus le principal fusible mécanique et les fissures matricielles sont déviées au sein de l'interphase elle-même. Le nombre de matériaux pouvant être déposés et présentant une structure cristalline lamellaire et anisotrope est extrêmement limité. Il s'agit essentiellement du carbone pyrolytique et du nitrure de bore turbostratique.
- Les interphases de ***type III*** étendent le concept utilisé dans les interphases de *type II* aux échelles nano ou micrométriques. Ces interphases consistent en un empilement de couches de natures différentes $(X\text{-}Y)_n$, fortement liées à la surface de la fibre, mais avec des interfaces internes faibles pouvant être soit l'interface entre la couche X et la couche Y, soit des plans atomiques, si l'une des couches a une structure cristalline lamellaire. Ce type d'interphase peut être modulé par la nature de X et Y, le nombre n de séquences (X-Y), ainsi que les épaisseurs des couches X et Y de la séquence. Un autre avantage important de ces interphases réside dans le fait que les fonctions de l'interphase seule peuvent être découplées. Par exemple, la couche X peut servir de fusible mécanique et la couche Y de barrière de diffusion. Des interphases de ce type sont, par exemple, des séquences $(BN\text{-}SiC)_n$ ou $(C\text{-}SiC)_n$ [42].
- Les interphases de ***type IV*** sont constituées d'une couche d'un matériau poreux utilisé en général pour les CMC de type Ox_f/Ox_m [39]. Un moyen simple de former des matériaux oxydes poreux consiste à déposer un mélange de carbone/oxyde sur la surface de la fibre, d'enrober ces fibres revêtues dans la matrice et enfin de brûler le carbone de l'interphase [43].



(a) Type I (b) Type II (c) Type III (d) Type IV

FIGURE 1.8 – Différents types d'interphases dans les composites à matrice céramique : a) interface fibre/interphase faible, b) interphase avec une structure cristalline en couches, c) interphase multicouche $(X\text{-}Y)_n$, et d) interphase poreuse. Les chemins de déviation des fissures sont représentés schématiquement. [41]

Historiquement, ces interphases ont été formées soit : i) *in-situ* dans les composites $SiC_{(Nicalon)}$/verre-céramique par décomposition des fibres et/ou interactions *F/M* pendant le traitement à haute température des composites [16, 44, 45], soit ii) déposées par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) à partir de précurseurs gazeux, dans les composites C_f/SiC_m et SiC_f/SiC_m [46, 47]. Ces deux procédés ont été développés dans les années 1980. Lorsque la liaison *F/M* est suffisamment faible, les composites à matrice céramique (CMC) présentent des caractéristiques d'élasticité non linéaire endommageable. Cela signifie que, au-delà de la limite élastique, la matrice fragile subit la formation de multiples microfissures sous l'effet de la charge. Ces fissures sont dissipées dans (ou à proximité de) l'interface entre la matrice et les fibres, lesquelles peuvent se décoller partiellement (ou totalement) et être exposées à l'atmosphère avant que la rupture ultime ne se produise, généralement à une déformation d'environ 0,5 à 1,5% [2]. Tous ces phénomènes d'endommagement se produisent avec l'absorption d'énergie et sont responsables de la haute ténacité des matériaux (une caractéristique très rare pour les céramiques). Une étape importante dans ce domaine a été le travail de pionniers tels que A. Kelly au début des années 1970.

L'amélioration de la résistance à l'oxydation des CMC est une caractéristique importante, notamment en vue d'expositions de longues durées à des températures élevées. Dans les composites C_f/SiC_m et SiC_f/SiC_m, les points faibles sont les fibres elles-mêmes et l'interphase. Une première stratégie consiste à utiliser des fibres SiC pures suffisamment cristallisées, qui présentent une bonne résistance à l'oxydation, plutôt que des fibres à base de SiC de génération antérieure (qui contiennent généralement du carbone libre et sont mal cristallisées) ou des fibres de carbone. Dans ce domaine, le développement des fibres de SiC stœchiométriques *Hi Nicalon de type S* au Japon à la fin des années 1990 a constitué une étape déterminante. Une deuxième approche pour augmenter la résistance à l'oxydation des composites SiC_f/SiC_m consiste à remplacer l'interphase de PyC couramment utilisée (qui s'oxyde à basse température $\sim$ 400 à 500°C) par une interphase BN qui, grâce à la formation de B_2O_3, présente une meilleure résistance à l'oxydation en atmosphère oxydante sèche. Une troisième possibilité consiste à utiliser des revêtements autocicatrisants (monocouche ou multicouche), tels que les revêtements SiC/B_4C ou un mélange ternaire Si-B-C [48]. Le rôle principal du revêtement est de fermer la porosité résiduelle ouverte du composite pour empêcher la diffusion en profondeur de l'oxygène. Les revêtements à base de SiC/B_4C ou Si-B-C subissent des microfissures sous charge, mais l'oxygène qui diffuse le long des microfissures réagit avec la paroi de la microfissure pour former une phase réparatrice SiO_2-B_2O_3. Enfin, la meilleure protection contre l'oxydation des composites à base de SiC est obtenue en étendant le concept de cicatrisation à la matrice elle-même, qui est maintenant multicouche alternant SiC/couches de formateurs de verres

borosilicatés/couches de fusible mécanique (comme le PyC dopé au bore), ce qui permet d'obtenir une durée de vie sous charge supérieure à 1000 heures entre 1000 et 1200°C.

Les matériaux d'interphase les plus couramment utilisés adoptent une structure cristalline en couches, ces dernières étant grossièrement parallèles à la surface de la fibre et faiblement liées les unes aux autres pour favoriser la déviation des fissures et la dissipation de l'énergie de rupture. Le carbone pyrolytique ou pyrocarbone (PyC) et le nitrure de bore hexagonal (BN) sont les matériaux les plus utilisés.

L'un des objectifs majeurs de cette thèse est de développer une interphase sur des substrats pulvérulents (les fibres courtes). Pour atteindre cet objectif et en considérant les études existantes sur les fibres longues notamment, la méthode choisie est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) en lit fluidisé. Les prochaines sections de ce chapitre se concentrent sur ces deux procédés (CVD et fluidisation gaz/solide), d'abord de manière indépendante, puis combinés.

1.3 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

1.3.1 Définition et historique

Au sens le plus large, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition* en anglais) conduit à la formation d'un film solide mince à la surface d'un substrat par réaction chimique d'un précurseur en phase vapeur. Si les premiers travaux autour du procédé CVD datent des années 1880 grâce au vif intérêt envers l'industrie des lampes électriques, son développement à l'échelle industrielle a connu, quant à lui, un véritable essor entre les années 1945 et 1960, grâce à l'industrie des semi-conducteurs [49]. Depuis, le procédé n'a cessé d'être étudié et développé.

Originellement, l'élévation en température du gaz au voisinage du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour initier la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée (plusieurs centaines de °C), la diffusion des espèces absorbées à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de la réaction et conditionne la microstructure, la masse volumique et l'adhérence du revêtement. Ce procédé permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages, composés métalliques ou céramiques sur tous matériaux suffisamment réfractaires. Il permet aussi d'obtenir, en plus des revêtements, des poudres fines (par nucléation en phase homogène) ou des échantillons massifs [50].

Depuis ce procédé originel isotherme-isobare, beaucoup de variantes ont été développées, visant, soit à diminuer les températures d'élaboration, en recourant à des sources d'énergies non thermiques, comme les plasmas (*PE-CVD*) [51, 52], les lasers (*L-CVD*) [53, 54], ou à des précurseurs labiles comme les organométalliques (*MO-CVD*) [55, 56], soit à accroître les rendements de dépôt, en utilisant des techniques de spray par exemple, ou bien en travaillant de manière « *localisée* » pour la construction de micro-objets bi- ou tridimensionnels [50, 57, 58]. La technique varie selon le moyen d'activation de la phase gazeuse. Dans le cas du plasma, les espèces actives sont produites dans la phase gazeuse par des collisions électrons/molécules, ou sur la surface du solide lors de l'impact d'ions, d'électrons ou de photons produits dans le plasma. Dans le cas du laser, les espèces sont produites via l'absorption des photons du laser par des espèces spécifiques introduites dans le réacteur. Enfin, on peut également citer les techniques de dépôt particulières comme l'utilisation de gradient thermique [42, 59, 60], de gradient de pression [61-64] ou encore la CVD pulsée [65-67].

1.3.2 Processus de dépôt

Les processus de dépôt en phase vapeur sont extrêmement complexes et impliquent une série de réactions en phase gazeuse et en surface. Ils sont souvent résumés par des schémas de réaction globaux, comme l'illustre la figure 1.9 qui décrit plusieurs étapes clés :

1. **Le transport de réactifs** (c'est-à-dire des précurseurs) jusqu'à la zone chaude du réacteur.
2. **Réactions en phase gazeuse** (réactions dites « *homogènes* ») des précurseurs dans la zone de réaction pour produire des intermédiaires réactifs et les sous-produits gazeux.
3. **Transport de masse des espèces réactives** du milieu libre à la surface du substrat, à travers la couche limite.
4. **Adsorption des réactifs** à la surface du substrat, diffusion de surface vers les sites de croissance, nucléation et réactions chimiques de surface (réactions dites « *hétérogènes* ») conduisant à la formation d'un film.
5. **Désorption et diffusion** des sous-produits de décomposition à l'écart de la zone de réaction.
6. **Transport des réactifs non consommés** et des sous-produits en dehors de la zone réactionnelle.

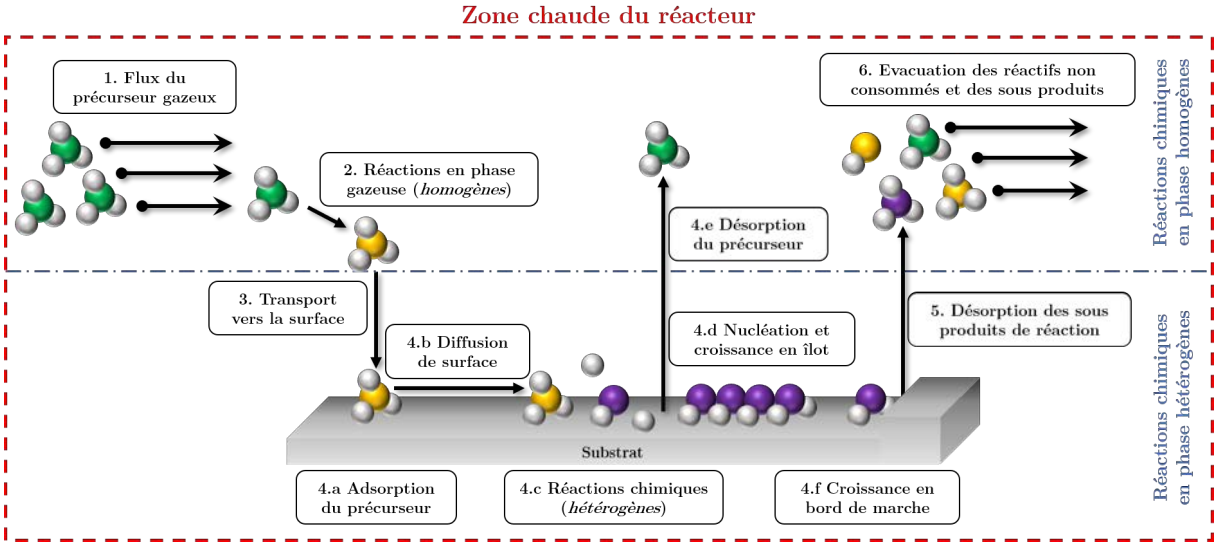


FIGURE 1.9 – Le transport des précurseurs et les processus de réaction CVD. Inspiré de [68].

Les dépôts CVD peuvent être réalisés en utilisant des réacteurs dits à « *parois froides* » ou à « *parois chaudes* », qui présentent des différences significatives dans leurs principes de fonctionnement.

- Dans le cas de la **CVD à parois chaudes**, le réacteur lui-même est chauffé, par exemple avec des résistances thermiques disposées autour de l'enceinte réactionnelle, pour atteindre une température élevée. Les réactifs chimiques sont introduits dans le réacteur, où ils se décomposent à haute température et réagissent avec le substrat pour former la couche souhaitée. Les avantages de la CVD à parois chaudes résident dans sa capacité à élaborer des couches uniformes sur des pièces de grande dimension et éventuellement poreuse (CVI).
- En revanche, la **CVD à parois froides** implique l'utilisation d'un réacteur dont les parois sont maintenues à une température relativement basse, seul le substrat est chauffé, par induction ou micro-ondes par exemple. Les réactifs sont introduits dans le réacteur et se décomposent au voisinage de la surface chaude du substrat. Cette méthode présente la particularité de limiter les réactions homogènes avant l'arrivée des gaz sur le substrat à revêtir.

La CVD à parois chaudes permet des températures élevées avec une décomposition thermique du précurseur importante, appelée aussi, maturation en phase homogène (phase gazeuse). Le degré de maturation dépend de la température, mais aussi d'un autre paramètre lié à la cinétique : le temps de séjour. À l'inverse, la CVD à parois froides maintient une température plus basse pour minimiser les réactions en phase homogène (maturation quasi nulle). Le choix entre ces deux options dépend des exigences spécifiques du dépôt chimique, du précurseur employé, du substrat ou encore du moyen de chauffe choisi.

Dans le cas de la CVD à parois chaudes, qui est retenue dans notre cas, le temps de séjour joue un rôle crucial dans la réactivité des précurseurs, la cinétique de dépôt et la microstructure du revêtement. Outre le temps de séjour, d'autres paramètres tels que la pression et la température de dépôt sont également à prendre en considération. La suite aborde plus en détail ces différents paramètres pour une meilleure compréhension de leur influence sur le processus de dépôt.

1.3.3 Paramètres expérimentaux et régimes de dépôt

Le processus de dépôt chimique en phase vapeur repose sur des notions de mécanique des fluides, de thermique, de thermodynamique et de chimie homogène et hétérogène. La cinétique et la nature du dépôt sont fonction des conditions opératoires telles que la pression, la température, la vitesse du gaz, la composition du mélange gazeux, le temps de séjour, etc... Tous vont donc avoir une grande importance.

1.3.3.1 Influence de la pression

La pression au sein du réacteur CVD est un paramètre déterminant, à la fois pour les processus physiques et chimiques. Bien que certains réacteurs CVD fonctionnent à pression atmosphérique, d'autres procédés CVD sont réalisés à des pressions subatmosphériques, en particulier pour la CVI. Le choix des basses pressions présente plusieurs avantages significatifs. Tout d'abord, leur utilisation permet de favoriser le transfert de masse en phase gazeuse. Les réactions chimiques se produisent principalement à la surface du substrat, ce qui favorise la formation de revêtements plus homogènes, en particulier en CVI. De plus, l'utilisation de pressions subatmosphériques permet de réduire la quantité de gaz nécessaire pour le processus CVD. Cela entraîne une économie substantielle en matière de consommation de gaz. Ces facteurs font des pressions subatmosphériques un choix préférentiel pour de nombreux domaines d'application des revêtements CVD [50].

En condition de dépôt CVD, la diminution de la pression permet également de modifier la nature des écoulements. À basse pression, l'écoulement devient laminaire, voire moléculaire. Ainsi, les flux sont homogènes et la distribution des espèces précurseurs uniforme. Outre ces aspects de mécanique des fluides, l'utilisation de pressions subatmosphériques augmente la diffusivité des gaz grâce à la réduction de la résistance à leur déplacement. Du point de vue réactionnel, en régime de transfert de masse, la diminution de la pression augmente la cinétique de dépôt (cf. figure 1.10).

1.3.3.2 Influence de la température

D'une manière générale, tandis que la pression régit principalement les réactions en phase homogène, la température influe directement et au premier ordre sur le régime cinétique. Selon la température du substrat, deux (à trois) processus peuvent limiter le dépôt [49] :

- À **basse température**, la réaction de surface est suffisamment lente et le transfert de masse en phase vapeur suffisamment rapide pour que la quantité de matière nécessaire à la réaction soit toujours en excès. Une augmentation de la température va se traduire par

une augmentation de la vitesse de dépôt. Ce régime dit cinétique se caractérise par une dépendance de la vitesse de dépôt avec la température suivant une loi d'Arrhenius [1] :

$$k = A_0 e^{\frac{-E_a}{\mathcal{R}T}} \tag{1.1}$$

Où k et A_0 sont des grandeurs homogènes à des vitesses de dépôt, E_a est l'énergie d'activation apparente, $\mathcal{R}$ la constante des gaz et T la température. Lorsque la vitesse de dépôt est contrôlée par la cinétique chimique, une épaisseur de dépôt uniforme ne peut être obtenue qu'en minimisant les variations de température sur la surface du substrat.

On mesure typiquement dans ce cas des énergies d'activation de la centaine à quelques centaines de kJ.mol^{-1}. Il s'agit ici du régime limité par la réaction chimique, RCC (régime réactionnel).

- À **plus haute température**, la réaction de surface est tellement rapide que l'étape limitant la croissance du dépôt devient l'apport de matière de la phase gazeuse vers la surface. La vitesse de croissance est alors peu dépendante de la température, qui agit essentiellement sur la diffusion et les énergies d'activation apparentes (valeurs expérimentales de l'ordre de quelques kJ.mol^{-1}). Il s'agit ici du régime limité par les phénomènes de transfert de masse, RTM (régime diffusionnel).
- À des **températures encore plus élevées**, la vitesse de dépôt a tendance à diminuer, en raison d'un taux accru de désorption des précurseurs de dépôt ou des éléments de la surface de croissance ou de l'épuisement des réactifs sur les parois du réacteur ou directement en phase gazeuse (nucléation en phase homogène).

Selon les paramètres opératoires (pression totale et température), il existe une compétition entre ces deux régimes réactionnel (RCC) et diffusionnel (RTM). Le régime de croissance diffusionnel est plutôt utilisé pour l'épitaxie, pour favoriser la diffusion de surface nécessaire à la croissance cristalline. Pour les couches polycristallines à grains fins voire amorphes, le régime réactionnel est privilégié, il est incontournable, en particulier pour la CVI. La figure 1.10 expose les courbes typiques obtenues en traçant le logarithme de la vitesse de dépôt ($ln(k)$) en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) pour deux pressions : P_1 et P_2 tel que $P_1 < P_2$.

1.3.4 Dépôt de céramiques

En général, un dépôt sur la surface d'une pièce est utilisé pour lui conférer une fonctionnalité particulière. Les dépôts céramiques sont utilisés pour donner : une plus grande dureté, des propriétés isolantes ou conductrices tant du point de vue électrique que thermique, une meilleure résistance à l'usure, une résistance chimique supérieure, en particulier à la corrosion, une imperméabilité aux liquides ou aux gaz, un effet décoratif, etc...

Naturellement, le choix du dépôt et de sa méthode d'élaboration dépendent de nombreux paramètres tels que : l'épaisseur visée, le matériau dont est constitué le substrat et ses propriétés, en particulier son coefficient de dilatation ou la géométrie de l'aire à couvrir. Il en va de même des conditions d'utilisation du composant, notamment l'atmosphère et la température de service. Tout cela bien entendu en prenant en considération les coûts de fabrication par rapport au gain apporté par le dépôt.

1. *Svante August Arrhenius (1859 - †1927) chimiste suédois, il reçoit le prix Nobel de chimie en 1903 pour sa théorie sur la dissociation électrolytique.*

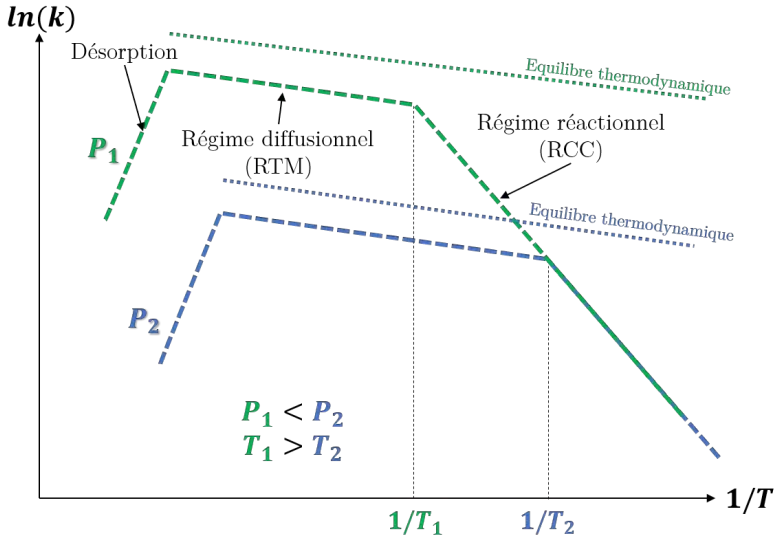


FIGURE 1.10 – Graphique du taux de croissance en fonction de l'inverse de la température de croissance. Adapté de [69-71].

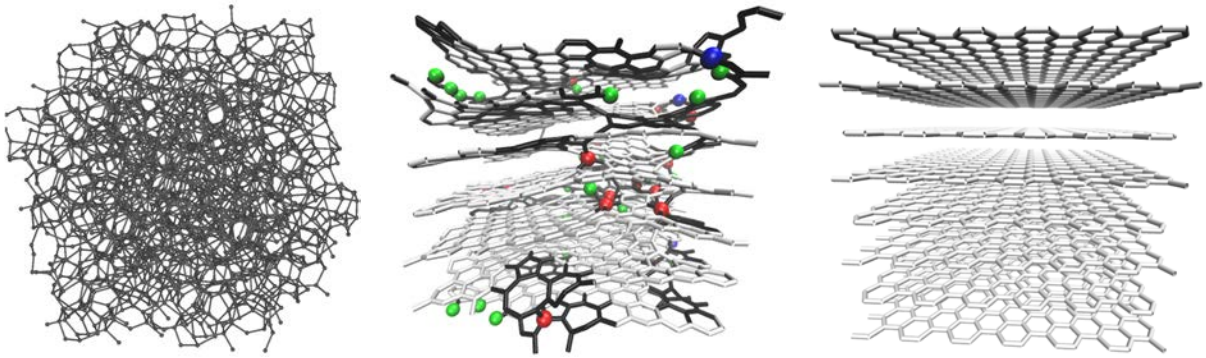
1.4 Matériaux de dépôt

1.4.1 Carbone pyrolytique (PyC)

1.4.1.1 Généralités sur le PyC

La plupart des matériaux carbonés existants sont artificiels : ils sont en général synthétisés à partir de précurseurs organiques suivant différents traitements, essentiellement d'ordre thermique, tels que la pyrolyse, la carbonisation ou la graphitisation, par ordre croissant de température de traitement. D'un point de vue thermodynamique, ils constituent des phases métastables. En général, l'état d'hybridation des atomes de carbone dans ces matériaux est très majoritairement de type sp^2. Les atomes s'organisent de façon bidimensionnelle dans un système hexagonal sous forme de couches de graphène plus ou moins étendues et plus ou moins défectueuses. Par rapport à la forme cristalline stable que constitue le graphite, les matériaux carbonés présentent différents types de défauts en proportion plus ou moins importante : présence de carbone avec l'état d'hybridation sp^3, présence d'hétéroatomes (tels que l'hydrogène ou l'oxygène), couches aromatiques imparfaites non-planes (courbées ou plissées) avec présence de sites vacants, désordre d'empilement des couches les unes par rapport aux autres...

Plusieurs appellations existent pour désigner ces solides non-cristallins. Les termes de carbone « *paracristallin* » ou « *prégraphitique* » sont employés [72]. Les matériaux paracristallins se caractérisent par la perte de l'ordre à longue distance : il n'y a pas de périodicité à cette échelle. Néanmoins, localement, il existe de petites entités où une organisation tridimensionnelle des atomes de carbone persiste : elles peuvent être considérées comme des monocristaux appelés cristallites, qui présentent une taille variable suivant les matériaux. Le terme de carbone « *turbostratique* » est également couramment utilisé. Biscoe et Warren définissent cette notion en 1942. Ces matériaux sont constitués majoritairement de couches graphitiques plus ou moins étendues, quasi parallèles et équidistantes, mais qui s'empilent de façon désordonnée suivant l'axe perpendiculaire aux plans par comparaison à la structure du graphite [73]. Dans ces carbones turbostratiques, la distance entre deux couches de graphène reste toujours supérieure à celle du graphite. La figure 1.11 compare la structure du graphite à celle d'un carbone turbostratique et d'un carbone amorphe [74].



(a) (b) (c)

FIGURE 1.11 – Vue en perspective de a) carbone amorphe, b) pyrocarbone laminaire et c) graphite hexagonal. Liaisons blanches : fragments purement hexagonaux (graphéniques) ; liaisons noires : le reste ; sphères bleues et rouges : atomes de C divalents et tétravalents ; sphères vertes : atomes d'hydrogène [75].

1.4.1.2 Qualité des PyC

Le degré d'organisation des carbones turbostratiques dépend principalement de l'échelle à laquelle le matériau est étudié. Suivant les techniques utilisées pour analyser le solide, ce dernier apparaît comme plus ou moins ordonné. Deux notions importantes sont utilisées pour décrire l'organisation du matériau à l'échelle locale ou à longue distance : les notions de structure et de texture. Quelques-unes des techniques employées pour caractériser l'ordre dans ces matériaux, ainsi que les paramètres structuraux et texturaux correspondants sont cités ci-dessous. La forme cristalline stable dont la structure est la plus proche de ces carbones est celle du graphite. Il constitue une référence en termes d'organisation des matériaux carbonés. La comparaison de certains de leurs paramètres structuraux et de certaines de leurs propriétés avec celles du graphite constitue un moyen d'évaluer leur degré d'organisation. L'aptitude à la graphitisation sous l'effet d'un traitement à haute température est également une méthode pour estimer l'ordre dans ce type de matériau.

1.4.1.3 Structure

La structure des solides concerne la manière dont s'agencent les atomes dans l'espace. Pour les matériaux carbonés paracristallins ou turbostratiques, la structure peut être définie à une échelle locale. Il existe des domaines de matière de tailles variables où les atomes s'organisent avec une structure proche de celle du graphite. Dans ces zones d'espace, les atomes de carbone s'ordonnent suivant des couches de graphène, planes, plus ou moins étendues, empilées de façon parallèle et équidistante avec un certain ordre. La distance entre deux couches successives reste cependant supérieure à celle du graphite ($d_{002} = 3,35$ Å). Suivant les auteurs et les techniques employées, ces zones de matière organisée sont désignées par différents termes tels que les cristallites, les domaines cohérents ou encore les unités structurales de base : USB [76].

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

La microscopie électronique en transmission, MET, est une autre technique de caractérisation structurale. La technique en mode fond noir permet de visualiser les domaines de matière ordonnée. Les longueurs cohérentes de diffusion L_a (parallèlement aux plans

aromatiques) et L_c (perpendiculairement aux plans) peuvent être mesurées pour chaque domaine organisé. Ces valeurs sont à comparer aux valeurs moyennes, établies sur l'ensemble de l'échantillon, accessibles en diffraction des rayons X. La technique en mode de contraste de phase, qui fournit des images en franges de réseaux à haute résolution, conduit à la visualisation des couches graphitiques, quelle que soit leur orientation. Chaque frange représente une couche de graphène ; une frange continue est limitée par la présence d'un défaut sur la couche aromatique correspondante (présence de carbones hybridés sp^3, d'hétéroatomes, etc...). L_1 définit le diamètre d'une couche de graphène plane, sans défaut ; cette portion parfaite est limitée par la courbure de la couche. Cette grandeur est à rapprocher de L_a. N correspond au nombre de couches aromatiques empilées de manière parallèle et équidistante dans chaque domaine organisé. Cette valeur est à corréler avec L_c. Le schéma en figure 1.12 illustre ces différents paramètres structuraux [77].

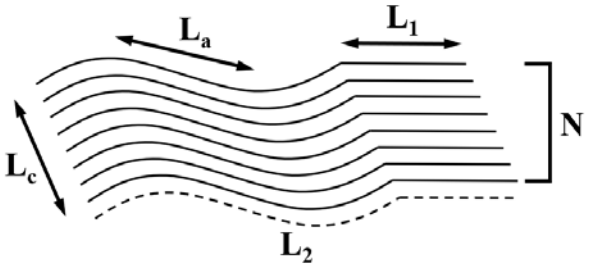


FIGURE 1.12 – Illustration des paramètres structuraux et texturaux accessibles par MET. D'après [77].

1.4.1.4 Texture

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

Dans les matériaux carbonés turbostratiques, les couches aromatiques ne sont pas forcément planes. Les domaines cohérents peuvent être associés bord à bord avec des angles de courbure ou de rotation. Les images en franges de réseau à haute résolution en MET permettent d'accéder aux paramètres texturaux L_2 et γ [77]. L_2, longueur d'une frange continue, représente le diamètre d'une couche graphitique pas forcément plane. γ désigne l'angle de courbure entre deux domaines cohérents adjacents. La figure 1.12 illustre la signification de ces deux paramètres.

La technique de Diffraction Électronique à Aire Sélectionnée (DEAS) permet de mesurer l'angle d'orientation OA, qui constitue un autre paramètre textural [78]. Ce dernier permet d'estimer la désorientation des domaines cohérents par rapport au plan d'anisotropie (constitué par la surface du substrat), sur une zone sélectionnée du matériau, à différentes échelles (de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique). Plus cet angle est élevé, plus le degré d'organisation du matériau est faible.

A. Oberlin classe l'ensemble des matériaux carbonés turbostratiques suivant deux groupes d'organisation texturale [76]. L'auteur considère que les unités structurales de base se distribuent dans les matériaux suivant une symétrie sphérique ou cylindrique de façon plus ou moins statistique. Les particules de noirs de carbone ou suies, ainsi que les dépôts de pyrocarbone constituent des exemples de distribution sphérique des USB. Dans le cas des dépôts de pyrocarbone, le rayon de courbure est infini. Par contre, dans les fibres de carbone, les USB s'organisent avec une symétrie cylindrique.

La texture et l'anisotropie des matériaux peuvent être définies suivant que les domaines cohérents sont fortement ou très peu désorientés les uns par rapport aux autres. Ces notions sont indissociables de l'échelle à laquelle est étudié le matériau et donc des techniques de

caractérisation utilisées. En effet, un matériau isotrope à l'échelle macroscopique ne l'est pas forcément à plus petite échelle.

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

1.4.1.5 Graphitisation

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

L'aptitude d'un matériau carboné turbostratique à la graphitisation constitue un moyen d'évaluer le degré d'anisotropie du solide. Plus les domaines cohérents sont désorientés les uns par rapport aux autres, moins le solide présente un caractère graphitisable. Trois catégories de carbone turbostratique peuvent être distinguées : les carbones graphitisables, les carbones partiellement graphitisables et les carbones non graphitisables. Pour ces derniers, le degré de désorganisation est tel, qu'un traitement thermique, quelle que soit sa température, ne permet pas d'obtenir la structure hexagonale du graphite. La figure 1.13 présente schématiquement la texture de ces trois catégories de matériau [79]. On notera qu'un carbone, considéré comme non graphitisable par activation thermique, peut le devenir en partie par l'ajout d'une contrainte externe exercée sur le matériau (pression, contrainte mécanique, etc ...). Suivant les applications envisagées pour les matériaux carbonés et les propriétés recherchées dans ce but, l'aptitude à la graphitisation constitue une des préoccupations majeures dans l'industrie du carbone et notamment dans celle des composites C_f/C_m.

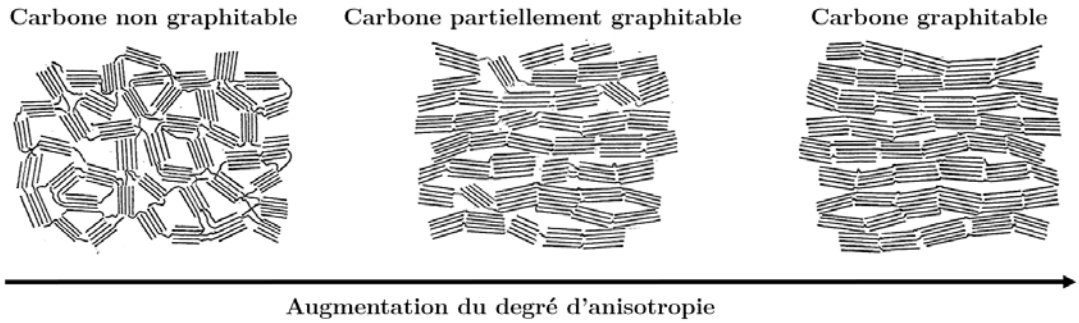


FIGURE 1.13 – Représentation schématique de la texture de carbones turbostratiques classés suivant leur aptitude à la graphitisation. Adapté de [79].

La graphitisation s'effectue de manière progressive, en différentes étapes. L'évolution des paramètres structuraux et texturaux précédemment définis (L_a, L_c, L_1, L_2, d_{002}...) ou des propriétés physiques du matériau permet de suivre le degré de graphitisation du solide en fonction de la température de traitement par exemple. Au cours de leur évolution, les différents paramètres passent par des changements de valeurs brutaux et des paliers ; ceci permet de définir

différents stades dans le processus de graphitisation (cf. figure 1.14) [76]. Le procédé consiste en une élimination des hétéroatomes, une augmentation de la taille des domaines cohérents et une diminution progressive du paramètre d_{002}, illustrées en figure 1.15 [80]. En général, les différents paramètres et propriétés ne subissent plus d'évolution au-dessus d'environ 2800°C ; les valeurs obtenues à cette température mettent en évidence le degré de graphitisation maximum du matériau et leur comparaison avec les valeurs correspondantes du graphite permet de définir l'aptitude à la graphitisation [81].

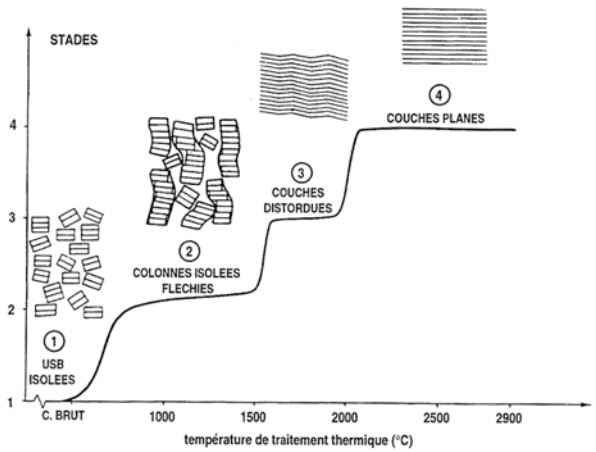


FIGURE 1.14 – Les différentes étapes du procédé de graphitisation : exemple de variations de paramètres structuraux ou texturaux en fonction de la température de traitement [76].

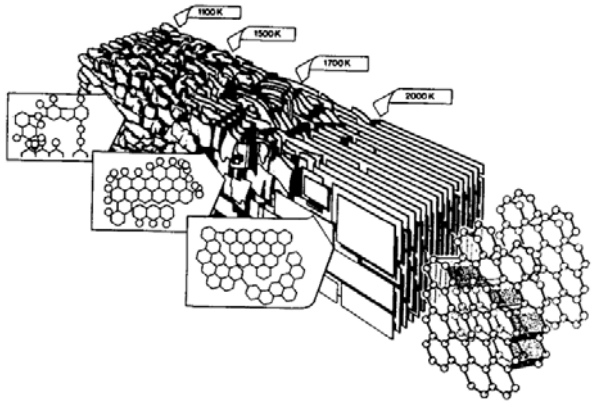


FIGURE 1.15 – Schéma des changements opérés dans la structure d'un carbone turbostratique graphitisable en fonction de la température du traitement thermique [80].

1.4.1.6 Précurseurs de PyC

Les hydrocarbures gazeux ou les mélanges d'hydrocarbures servent généralement de précurseurs. Le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), le propane (C_3H_8), l'éthylène (C_2H_4), l'acétylène (C_2H_4), le benzène (C_6H_6), le cyclohexane (C_6H_{12}) ou encore le toluène (C_7H_8) constituent autant d'exemples de précurseurs employés pour former du carbone pyrolytique. L'utilisation d'hydrocarbures a été motivée par leur facilité d'accès et leurs coûts relativement faibles. De plus, sous forme gazeuse et dans les conditions standards de température et de pression, leur manipulation et leur entraînement jusqu'à la zone réactionnelle ne représentent aucun défi technologique de taille. Sous l'effet de la température ($800°C<T<1200°C$), le précurseur gazeux se décompose au cours de réactions chimiques en phase homogène. Certaines

espèces issues de ces actions vont servir à former le dépôt solide de PyC sur le substrat chaud, au cours de réactions chimiques en phase hétérogène. Cette dernière étape a été intensivement étudiée et détaillée, principalement dans le cas du propane [82, 83].

Élaboré par CVD à lit fluidisé dans les années 60, le PyC a fait l'objet de nombreuses études en tant que revêtements sur particules de combustibles nucléaires (particules composites TRISO, acronyme pour TRIStructural ISOtrope). Ces particules « *core-shell* », dont le noyau est composé d'oxyde d'uranium, sont revêtues de trois couches alternant une coquille de PyC poreux, de SiC et une couche externe de PyC dense. À ce stade du développement de la technologie de revêtement, l'intérêt des industriels est centré sur des critères de qualité tels que la masse volumique et les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques des composites. Les paramètres critiques contrôlant le dépôt en CVD-LF ont été clairement définis par Bokros [74] dès 1969 :

- L'espèce précurseur
- La température et la pression de pyrolyse
- Le temps de séjour
- La géométrie du réacteur (rapport entre la surface du substrat et le volume libre du gaz)

En dehors des hydrocarbures, d'autres espèces carbonées peuvent être également utilisées comme précurseurs de PyC. C'est par exemple le cas des alcools. Des rapports antérieurs font mention de croissance de graphène de haute qualité en utilisant l'éthanol comme source de carbone [84-87]. Précurseur liquide dans les conditions standards de pression et de température, l'éthanol présente l'avantage d'être facile d'utilisation, peu cher et potentiellement biosourcé.

1.4.2 Nitrure de bore (BN)

1.4.2.1 Généralités sur le BN

Le nitrure de bore entre dans la catégorie des céramiques réfractaires, ultra-dures semi-conductrices (dans le cas du h-BN). Il est polymorphe. Parmi les polymorphes (cf. figure 1.16) on peut citer :

- **Le nitrure de bore amorphe**, noté *a-BN*, analogue au carbone amorphe, sa structure ne présente pas d'ordre à grande échelle.
- **Le nitrure de bore hexagonal**, noté *h-BN* (ou α-*BN*), constitué d'un empilement de plans d'hexagones B_3N_3 suivant l'axe c [0001] où chaque atome de bore est lié dans le même plan, à trois atomes d'azote et où inversement chaque atome d'azote est lié, dans le même plan, à trois atomes de bore. Les plans hexagonaux sont liés par des liaisons covalentes fortes dans un même plan et par des liaisons de Van der Waals entre les plans. Le nitrure de bore hexagonal peut être obtenu par recuit et recristallisation du nitrure de bore amorphe. Le nitrure de bore hexagonal est un bon diélectrique et n'absorbe pas la lumière visible. En outre, contrairement au carbone graphite, l'oxydation de la surface ne s'accompagne pas d'une consommation totale du matériau puisque le BN s'oxyde en B_2O_3 et N_2.
- **Le nitrure de bore würtzite**, noté *w-BN*. Après déformation de la maille du nitrure de bore hexagonal, on obtient le nitrure de bore de type würtzite. L'espace entre les plans dans le *h-BN* peut être réduit par une compression à haute pression avec une déformation des hexagones qui conduit à un changement d'hybridation de sp^2 à sp^3. Comme dans le nitrure de bore cubique, les atomes de bore et d'azote présentent une coordinence tétraédrique. Lorsque du *h-BN* est soumis à des séries de chocs compressifs, la phase würtzitique est observée avant l'apparition du *c-BN*.
- **Le nitrure de bore cubique**, noté *c-BN*, possède une structure de type blende avec des atomes d'azote formant un réseau cubique à faces centrées et des atomes de bore occupant

les sites tétraédriques. Ses propriétés remarquables en font un matériau d'intérêt dans les domaines de la mécanique, de l'optique et de la microélectronique. Il est très dur (proche du diamant) et possède une bonne conductivité thermique, ce qui en fait un revêtement mécanique potentiel pour les outils, prolongeant leur durée de vie et améliorant leurs performances. Les outils en c-BN massif existent, mais sont fragiles et coûteux, alors que les revêtements minces de c-BN offrent de grands avantages industriels. De plus, sa stabilité thermique élevée (jusqu'à 1400°C dans l'air) le rend préférable au diamant pour l'usinage d'alliages à haute température et d'alliages ferreux jusqu'à 1200-1300°C.

- **Le nitrure de bore turbostratique**, noté *t-BN*, cette structure est une forme particulière de *h-BN* car l'empilement des feuillets et leur orientation les uns par rapport aux autres sont aléatoires. Il s'agit de la forme la plus fréquemment rencontrée puisqu'elle se forme sous des conditions de température et de pression modérées. C'est une structure fréquemment obtenue dans les conditions à basse température CVD [88].
- **Le nitrure de bore rhomboédrique**, noté *r-BN*, moins connu, il est constitué de plans identiques au nitrure de bore hexagonal avec cependant un autre type d'empilement le long de l'axe c. De récentes études suggèrent qu'il s'agirait de la phase la plus thermodynamiquement stable dans les conditions usuellement utilisées en CVD (1100°C<T<1500°C et 10 mbar<P<100 mbar) tandis que le *t-BN* serait métastable [89]. D'autres études expérimentales confirment la coexistence de phases r-BN et t-BN [88, 90].

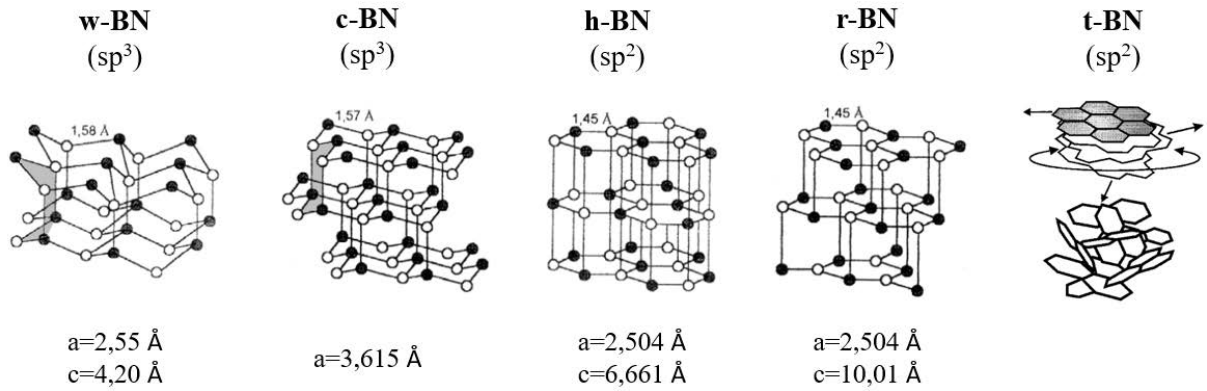


FIGURE 1.16 – Polymorphes du nitrure de bore (BN) et paramètres de maille. D'après [91, 92].

Le nitrure de bore turbostratique est utilisé ici en tant qu'interphase fibre/matrice. Le nitrure de bore tend à substituer le carbone pyrolytique historique en tant que matériau d'interphase. Tout comme le PyC, les propriétés physico-chimiques du BN-sp^2 sont fortement corrélées à sa structure cristalline. Comparé au PyC, le BN présente une tenue à l'oxydation bien supérieure [93]. Cette caractéristique tient à la température de début d'oxydation du matériau (environ 800°C pour le BN contre 400°C pour le PyC). Sur le plan de la tenue à l'oxydation, le BN n'est un réel concurrent du PyC que lorsque ce dernier est suffisamment organisé. En effet, la tenue à l'oxydation dépend de l'orientation des plans sp^2 par rapport à la face exposée à l'oxydation. En effet, dans le cas d'une oxydation unidirectionnelle parallèle à l'axe c, un dépôt de nitrure de bore anisotrope résiste mieux à l'oxydation qu'un BN isotrope [94, 95]. Par contre, perpendiculairement à l'axe c, la résistance à l'oxydation est médiocre [96].

Lorsque le dépôt BN s'oxyde, il forme de l'oxyde de bore B_2O_3. Cet oxyde est acide et se transforme en acide borique au contact de l'humidité. Liquide au-dessus de 450°C B_2O_3 fragilise et dissout les fibres et la matrice SiC pour former un verre borosilicaté. Ce verre visqueux, très peu volatil jusqu'à 950°C, renforce la liaison interfaciale et fragilise le composite.

1.4.2.2 Dépôt BN CVD

La principale méthode pour produire un revêtement d'interphase BN d'épaisseur uniforme autour de fibres céramiques est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou alternativement l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI), dans le cas d'un substrat fibreux poreux comme dans les composites. Différents mélanges gazeux ont été employés pour déposer du BN par CVD, tels que BF_3-NH_3 [97-99], des précurseurs à base de borazine ou de borane [100-105] et BCl_3-NH_3 [90, 106-109]. En général, les revêtements BN sont mieux organisés lorsque la température de dépôt dépasse 1000°C. Cependant, dans le cas du système BF_3-NH_3, le principal produit de réaction gazeux, l'acide fluorhydrique (HF), provoque de sérieux dommages aux fibres de SiC pendant le dépôt de BN. Les précurseurs à base de borazine/borane ne sont pas corrosifs et ne causent aucun dommage au substrat, mais ces espèces sont coûteuses et très sensibles à l'humidité. L'utilisation de BCl_3 comme source de bore conduit à un sous-produit gazeux, l'acide chlorhydrique (HCl), qui est moins agressif que HF envers les substrats à base de SiC. Pour ces raisons, le système BCl_3-NH_3 a été largement utilisé pendant plus de vingt ans pour le procédé CVD du BN.

Une bonne connaissance des différentes microstructures des interphases de BN est essentielle pour comprendre leur influence sur le comportement mécanique final des CMC. Puisque la structure du BN est très similaire à celle du PyC, les observations morphologiques et structurales des dépôts sont assez semblables [88]. L'organisation structurale du *t-BN* peut être déterminée par deux paramètres à partir des motifs de diffraction électronique (DEAS). Le premier paramètre quantifie l'anisotropie structurale (en utilisant la même méthode que Bourrat *et al.* pour le PyC [78]). Cela consiste à mesurer l'angle d'orientation (OA), c'est-à-dire l'ouverture azimutale des arcs associés à la réflexion de premier ordre des couches basales des atomes hybridés sp^2. Le deuxième paramètre est la longueur de cohérence (L_c), elle est mesurée à partir de la largeur totale à mi-hauteur de l'intensité radiale des arcs en utilisant une équation de type Scherrer comme dans l'analyse par diffraction des rayons X. Ce paramètre caractérise ainsi la hauteur d'un empilement de couches hexagonales. Plus ce paramètre est grand, plus la structure présente un arrangement ordonné dans les directions perpendiculaires aux couches.

1.4.2.3 Précurseurs de BN

Une alternative aux précurseurs usuels (BF_3, BCl_3, borane, etc...) est offerte par les précurseurs organoborés tels que le tris(diméthylamino) borane (TDMAB) : $B(N(CH_3)_2)_3$ ou le complexe triéthylamine borane (TEAB) : $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$. Ces précurseurs monosources, liquides à température ambiante, contiennent à la fois le bore et l'azote dans la même molécule (respectivement avec des ratios B:C:N de 1:6:3 et 1:6:1). Par ailleurs, ils sont non toxiques, non explosifs, stables à température ambiante, possèdent une pression de vapeur suffisante pour être entraîné par bullage et sont compatibles chimiquement avec les fibres ou les dispositifs CVD. En raison de la différence de prix très marquée entre les deux précurseurs (1957 €.mol^{-1} pour le TDMAB contre 227 €.mol^{-1} pour le TEAB), le TEAB sera le précurseur retenu pour cette étude.

La maitrise du procédé de dépôt de BN est essentiellement gouvernée par les paramètres du procédé CVD. Parmi ces paramètres essentiels, on peut citer : le ratio de dilution entre les débits d'ammoniac et du précurseur de bore ($\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TEAB}}$), le ratio de dilution entre le débit d'azote et des précurseurs de nitrure de bore (TEAB + NH_3) ($\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{TEAB}+Q_{NH_3}}$), le débit total ($Q_{tot}$), la température ($T$) et la pression du réacteur (P).

Les données expérimentales et thermodynamiques attestent de la nécessité d'ajouter l'ammoniac en excès avec le système TEAB/NH_3 [110-112]. Certains auteurs recommandent même un ratio $\alpha > 10$ [113]. En effet, un ratio α élevé diminue la présence de carbone dans les dépôts [114, 115] et permet de travailler à des températures plus faibles [113]. Les effets du

débit et de la dilution du précurseur ne sont pas clairement étudiés dans la littérature. Il s'avère néanmoins que la vitesse de croissance évolue linéairement avec la racine du débit de précurseur [113].

En ce qui concerne les températures de dépôt, beaucoup d'études ont été menées. Les températures généralement employées sont situées entre 600 et 900°C. Le TEAB se décompose entre 200°C et 500°C pour former le TEA ($(C_2H_5)_3N$) et le borane (BH_3). Au-delà d'une certaine température ($\sim$ 850°C, avec ajout de NH_3) la concentration en carbone dans le dépôt augmente résultant de la rupture des liaisons amine [114].

La littérature expose systématiquement des travaux de dépôt de *h-BN* ex-TEAB avec des pressions de réacteur faibles, de l'ordre de la dizaine de mbar, voire en dessous du mbar. La pression a été peu étudiée pour des valeurs dépassant 20 mbar. En tout cas, à très faible pression ($P < 1$ mbar), la vitesse de dépôt semble augmenter avec la diminution de P [113].

1.4.3 Carbure et nitrure de silicium (SiC et Si_3N_4)

1.4.3.1 Généralités sur le SiC

Le carbure de silicium est un matériau rare à l'état naturel, principalement présent dans certaines météorites en petites quantités. Il a été synthétisé pour la première fois par Jöns Jacob Berzelius [2] en 1824, et plus tard par Edward Goodrich Acheson [3] en 1893, qui a breveté un procédé industriel de synthèse à partir de silice et de coke. Le procédé consiste à chauffer par arc électrique une électrode carbonée dans un mélange de quartz et de graphite, ce qui produit du carbure de silicium synthétique appelé « *carborundum* ».

Le carbure de silicium est une céramique réfractaire ultra-dure et semi-conductrice, avec plus de 250 formes cristallines différentes. Parmi les principales formes cristallines, on trouve le SiC-α dans lequel on regroupe tous les polytypes non-cubiques (*6H*, *4H*, *2H*, hexagonal, etc...) et le SiC-β (ou polytype *3C*, structure blende). La structure cristalline du carbure de silicium est composée d'empilements de bicouches formées de tétraèdres de carbone et de silicium, et la structure globale du matériau varie entre celle de la blende (*3C*) et celle de la würtzite (*2H*), en fonction de l'arrangement des bicouches.

L'utilisation du carbure de silicium était limitée jusqu'en 1960 en raison de sa fabrication par voie solide, qui produisait des matériaux poreux contenant des impuretés. Cependant, le développement de techniques de fabrication améliorées et moins coûteuses a suscité un nouvel intérêt de la part des équipes de recherche et des industriels. Aujourd'hui, le carbure de silicium est utilisé dans divers secteurs tels que la microélectronique, l'aérospatiale et le nucléaire, grâce à ses multiples propriétés. Enfin, résistant aux radiations, le SiC trouve sa place dans des domaines comme l'aérospatiale ou le nucléaire, embarqué dans des satellites ou utilisé dans les cœurs des centrales [116]. Le marché mondial du carbure de silicium a été évalué à 1620,25 millions de dollars US en 2020 [117].

Le carbure de silicium est ici utilisé en tant que revêtement protecteur des fibres, dépôt dit « *prématriciel* ». De par son caractère réfractaire, sa faible masse volumique, ses excellentes propriétés mécaniques, son coefficient de dilatation thermique proche de celui du carbone et de sa bonne résistance à l'oxydation [118] il constitue une solution idéale pour les applications sévères à haute température des CMC. Également utilisé en tant que couche protectrice pour l'imprégnation de silicium fondu, le dépôt augmente la mouillabilité des fibres et limite la réaction entre les fibres, l'interphase et le silicium de la matrice [119].

2. *Jöns Jacob Berzelius (1779 - †1848) savant suédois, père de la chimie moderne.*
3. *Edward Goodrich Acheson (1856 - †1931) chimiste américain, inventeur de plusieurs procédés de synthèse à partir de four électrique.*

Des études antérieures ont exploré la réactivité des dépôts SiC vis-à-vis d'une imprégnation de silicium liquide à 1550°C. Les résultats pointent les importantes variations de résistance à la corrosion par le silicium liquide. En effet, le silicium liquide affecte la microstructure des dépôts en dégradant les plans non denses du carbure de silicium (220) et (311) en particulier, ce qui correspond aux zones désorganisées et aux bords de colonnes et d'excroissances. L'orientation préférentielle des dépôts et leur microstructure jouent un rôle crucial dans leur résistance à la corrosion. Ainsi, pour être résistant à la corrosion, un dépôt de carbure de silicium doit être idéalement pur, composé de larges colonnes de SiC orientées préférentiellement selon la direction <111>, avec des bords rectilignes et une juxtaposition parfaite, sans excroissance ni zone désorganisée entre les colonnes perpendiculaires au substrat [120].

1.4.3.2 Généralités sur le Si_3N_4

Le nitrure de silicium est une céramique de couleur blanche légère (3,2 à 3,5 g.cm^{-3} selon la compacité du matériau), dure (8,5 sur l'échelle de Mohs), relativement inerte chimiquement (uniquement attaquée par l'acide fluorhydrique HF dilué et l'acide sulfurique H_2SO_4 à chaud), résistance à l'oxydation [121] et stable thermiquement jusqu'à 1300°C. Ces propriétés sont notamment dues aux liaisons fortes Si_xN_y, covalentes à 70% [122]. Le nitrure de silicium offre une barrière diffusionnelle efficace et compatible avec les fibres et l'interphase. On retrouve 4 formes allotropiques de nitrure de silicium :

- **La forme ditrigonale-pyramidale**, Si_3N_4-α, constituée d'un empilement de couches $ABCDABCD$ (a = 0,7753 nm, c = 0,5618 nm) [123-125]
- **La forme hexagonale**, Si_3N_4-β, constituée d'un empilement de couches $ABAB$ (a = 0,7607 nm, c = 0,2911 nm) [123-125]
- **La forme cubique**, Si_3N_4-γ, issue de conditions de pression et de température extrêmes (P > 15 GPa, T > 2000 K) [126, 127]
- **La forme amorphe**, notée a-SiN_x. Elle est généralement plus riche en silicium et ne présente des motifs d'organisation qu'à courte distance.

Les formes hexagonales sont particulièrement propices à la protection à l'oxydation et à l'attaque du silicium [128]. Un traitement en température permet une transition de la forme amorphe vers la forme α puis vers la forme β [128]. La transition $\alpha \rightarrow \beta$ est lente et n'intervient qu'à partir de 1400°C en présence d'une phase liquide, ou à 1600°C sans phase liquide [122, 124]. Si_3N_4 se décompose en Si et N_2 à faible pression partielle de N_2 et/ou haute température [128-131]. La pression de vapeur de N_2 dans l'air à pression et température ambiante est cependant suffisante pour maintenir un état métastable. L'emploi de pressions de N_2 élevées lors des traitements thermiques permet de retarder ou d'éviter sa dégradation [128]. Le nitrure de silicium est un isolant électrique avec une bande interdite d'environ 5 eV, qui diminue en fonction des impuretés telles que Si libre [132], le caractère amorphe ou encore la présence d'hydrogène [133].

L'utilisation du nitrure de silicium en tant que couche barrière dans les composites à matrice céramique est bien moins développée dans la littérature que l'utilisation du carbure de silicium. Des brevets font mention de l'utilisation d'une couche de Si_3N_4 [134, 135] et quelques auteurs ont publié des travaux concernant ce type de revêtement [136, 137]. Les dépôts sont réalisés par décomposition et réaction d'un mélange gazeux silane(SiH_4)/ammoniac(NH_3), à basse pression (< 1 mbar) et à 750°C. Les dépôts se révèlent être amorphes sur les fibres de SiC. Les dépôts sont ensuite traités thermiquement à 1450°C pendant 30 min sous différentes atmosphères (vide primaire, Ar et N_2). Les micrographies montrent une préservation du revêtement lorsque les fibres sont traitées sous azote. Dans les autres cas, le dépôt est fissuré, voire partiellement décollé des fibres.

1.4.3.3 Précurseurs siliciés

Plusieurs sources gazeuses peuvent être utilisées pour déposer SiC (ou Si_3N_4). Pour les dépôts SiC, il est possible d'envisager, notamment au sein des composés chlorés, des mélanges de type chlorures ou chlorosilane/hydrocarbures, tels que $SiCl_4/CH_4$ ou $SiHCl_3/C_3H_8$, mais les systèmes les plus connus et les plus utilisés font appel à des carbosilanes, comme le dichlorométhylsilane (DCMS ou CH_3SiHCl_2) et surtout le méthyltrichlorosilane (MTS ou CH_3SiCl_3). Le MTS, couramment employé, aussi bien en laboratoire que dans l'industrie, est un produit au prix de revient peu élevé (76 €.mol^{-1}), qui se décompose dès les basses températures ($\sim$ 700°C à 1010 mbar ou $\sim$ 900°C à 100 mbar) et dont le rapport Si/C est égal à 1. Liquide dans les conditions standards de température et de pression, le MTS doit être évaporé ou entraîné au moyen d'un gaz vecteur, qui est le plus souvent l'hydrogène, réducteur vis-à-vis du chlorosilane. Notons que ce précurseur doit être utilisé avec précaution en raison de son caractère corrosif, sa volatilité et sa réaction très exothermique avec l'eau. De manière générale, les précurseurs de SiC chlorés sont peu coûteux, mais impliquent des surcoûts sur les installations de dépôt (maintenance, traitement des effluents, etc...).

Des solutions alternatives non chlorées existent également : le vinylsilane (C_2H_6Si), diéthylsilane ($C_4H_{12}Si$), triéthylsilane ($C_6H_{16}Si$), tétraméthylsilane ($C_4H_{12}Si$), bis(triméthylsilyl)méthane ($C_6H_{18}Si_2$), hexaméthyldisilane ($C_6H_{18}Si_2$) ou le silane (SiH_4) mélangé à un hydrocarbure (C_nH_m). Ces précurseurs non chlorés organométalliques sont généralement plus coûteux, mais plus simples de mise en œuvre. Parmi ceux présentés ici, le triéthylsilane (TES) est économiquement viable : 142 €.mol^{-1}. Le TES, liquide à température ambiante, a notamment été utilisé comme précurseur monosourcé pour le dépôt PE-CVD et CVD en parois froides de SiC [138].

Outre la possibilité de déposer un revêtement SiC via le TES, ce précurseur peut également être utilisé pour former des dépôts Si_3N_4 lorsqu'il est mélangé avec une source azotée telle que l'ammoniac par exemple. Ce précurseur est donc intéressant puisqu'il permet de basculer d'un système Si-C à un système Si-N(-C) grâce à l'ajout d'ammoniac uniquement.

1.5 Fluidisation gaz/solide

La fluidisation est un procédé de mise en contact d'une phase granulaire solide et d'une phase fluide (gaz ou liquide) qui permet de maintenir la phase granulaire en suspension. Le terme « *fluidisation* » vient du fait que la suspension gaz-solide est amenée à un état semblable à celui d'un liquide en ébullition par l'intermédiaire d'un courant fluide ascendant [139]. Ce mode de contact gaz/solide a de nombreuses applications dans des traitements physiques ou chimiques de la matière [140].

Le comportement d'un lit fluidisé dépend fortement des propriétés de la phase fluide et des particules solides qui doivent donc être parfaitement connues. Par ailleurs, la fluidisation gaz-solide est souvent caractérisée par la présence de bulles et l'on parle alors de régime bouillonnant. Celles-ci sont responsables de l'agitation des particules et jouent un rôle important dans les mécanismes de transfert de matière et de chaleur. La compréhension du comportement des bulles et la connaissance de leurs caractéristiques sont donc essentielles pour le dimensionnement des lits fluidisés. Enfin, de nombreuses difficultés opératoires sont associées à la mise en œuvre des lits fluidisés : entraînement des particules fines (phénomène d'élutriation), attrition des particules, érosion des surfaces immergées, nécessité de nombreux dispositifs auxiliaires (distributeurs, filtres, cyclones, jambes de retour, etc...). Tous ces facteurs font que la conception, l'extrapolation et le dimensionnement d'unités font encore largement appel à l'expérience et ne sont pas sans risque.

1.5.1 Historique du procédé

Les premières traces historiques du procédé de fluidisation remontent au début du siècle dernier avec le procédé Haber, où l'hydrogène et l'azote étaient directement combinés pour produire de l'ammoniac. Mis au point en 1909 par Fritz Haber [4] et Robert Le Rossignol [5], le procédé a été racheté par BASF (Badische Anilin- & Soda-Fabrik signifiant Fabrique d'aniline et de soude de Bade) groupe chimique allemand et plus grand groupe chimique au monde. Le procédé a été ensuite mis en œuvre à grande échelle en 1910 sous la direction de Carl Bosch [6]. Le réacteur d'origine est situé au siège de BASF à Ludwigshafen, en Allemagne [141].

C'est en décembre 1921 que, chez BASF, Fritz Winkler [7] a inventé le premier lit fluidisé réussi [142]. Son invention était destinée à la gazéification du charbon, qui fournissait une variété de gaz et de combustibles liquides, y compris de l'hydrogène pour l'usine d'ammoniac de BASF. Son lit fluidisé présentait l'avantage de mélanger le charbon avec du chlorure de zinc carbonisé pour éliminer le soufre, un contaminant pour le flux d'hydrogène. Le premier gazéifieur à lit fluidisé a ensuite été commercialisé en 1926 [141].

Historiquement, la gazéification du charbon représente l'une des premières applications à échelle industrielle de la fluidisation gaz-solide et remonte aux années 1920. Cette technique a connu un développement rapide et important à partir des années 1940, avec le lancement des réacteurs de craquage catalytique du pétrole (procédé FCC). Ce procédé représente une avancée majeure non seulement dans le milieu du génie chimique, mais aussi pour l'histoire elle-même. À la fin des années 1800, la production de carburant était centrée sur le kérosène, utilisé principalement pour l'éclairage. Plus tard, en 1910, l'éclairage électrique a remplacé la lampe au kérosène et a considérablement diminué la demande en kérosène. La demande de carburant est ensuite passée du kérosène à l'essence avec l'avènement de l'automobile. Les nouvelles demandes de carburant étaient produites par craquage thermique. Cette méthode était inefficace, avec des rendements inférieurs à 50% [141]. À la fin des années 1920, Eugène Jules Houdry [8] a introduit le craquage catalytique, qui permet d'obtenir des rendements et des niveaux d'octane plus élevés [143-145]. La production commerciale, utilisant le craquage catalytique, a commencé en 1937 mais le procédé produisait des hydrocarbures hautement insaturés, ou coke, qui bouchaient les pores du catalyseur en quelques secondes. De fait, la courte durée de fonctionnement du catalyseur excluait toute pertinence économique.

En 1940, les bouleversements géopolitiques étaient déjà en cours, et la Seconde Guerre mondiale était inévitable. Les États-Unis étaient motivés pour augmenter de manière significative l'essence pour l'aviation avec un indice d'octane élevé [146, 147]. La Catalytic Research Association a été créée et se composait de la Standard Oil Company (aujourd'hui ExxonMobil), de la M.W. Kellogg Company (aujourd'hui KBR), de l'Anglo-Iranian Oil (aujourd'hui BP), de la Royal Dutch Shell, de Texaco et de Universal Oil Products (aujourd'hui UOP-Honeywell) [148]. Les circonstances mondiales désastreuses ont forcé toutes ces entreprises à collaborer et partager collectivement leurs technologies respectives. Les défis tels que la gestion de la perte de charge, l'érosion, l'attrition, l'aération, etc... auxquels chacune de ces entreprises a été confrontée ont trouvé des solutions auprès de ceux qui étaient auparavant leurs concurrents [149]. Une partie de

4. *Fritz Haber (1868 - †1934) chimiste allemand, prix Nobel de chimie en 1918 pour ses travaux sur la synthèse de l'ammoniac.*

5. *Robert Le Rossignol (1884 - †1976) chimiste anglais, connu pour ses travaux avec Fritz Haber sur la fixation de l'azote à partir de l'air atmosphérique.*

6. *Carl Bosch (1874 - †1940) ingénieur et chimiste allemand, colauréat du prix Nobel de chimie en 1932 pour le développement de méthodes chimiques à hautes pressions.*

7. *Fritz Winkler (1888 - †1950) chimiste allemand et employé de la BASF, inventeur du procédé de gazéification du charbon par lit fluidisé en 1926.*

8. *Eugène Jules Houdry (1892 - †1962) ingénieur français de l'École nationale supérieure d'arts et métiers de Châlons-sur-Marne, inventeur du procédé de craquage catalytique à froid du gazole à l'aide de silicates d'alumine et de titane.*

ce partage a conduit au concept de lit fluidisé circulant. La construction du premier lit fluidisé FCC fonctionnel a été achevée en mai 1942 et cinq ans plus tard, on dénombrait pas moins de 35 usines exploitant ce procédé. Grâce à l'effort de guerre, les Forces Alliées avaient un accès presque illimité au carburant, dont la part d'octane beaucoup plus élevée leur permettait de voler plus haut et plus vite. Après guerre, de nombreuses améliorations ont vu le jour : Shell a conçu le craquage en colonne montante en 1956 [150], Socony-Mobil (actuellement Mobil) a utilisé des catalyseurs sous forme de zéolite à haute activité en 1964 pour améliorer les rendements et la sélectivité de l'essence, etc... [141]

Couplée à la CVD dans les années 1960, la technologie de dépôt en lit fluidisé a trouvé une première application pour le revêtement PyC/SiC de particules nucléaires (UO_2, UCO) [74, 151]. Le principal avantage de la fluidisation réside dans la qualité de la mise en contact de manière intime de la phase fluide avec les particules solides. L'intensité des transferts de matière et de chaleur (aussi bien entre phases, qu'entre le lit et les surfaces immergées) se traduit par des températures et des concentrations uniformes au sein du lit fluidisé. Ces propriétés avantageuses expliquent que le phénomène de fluidisation soit actuellement exploité dans des applications industrielles nombreuses et variées (chimie, pétrochimie, métallurgie, céramique, agroalimentaire, pharmaceutique, etc...).

1.5.2 Applications

La fluidisation gaz-solide (aussi appelée « *hétérogène* ») rencontre un large domaine d'application dans le monde industriel. Les principales applications peuvent être rassemblées en deux groupes :

- **Fluidisation avec opération physique** : le lit fluidisé peut être utilisé pour le mélange, le séchage, l'enrobage de particules solides ou encore comme échangeur de chaleur
- **Fluidisation avec réaction chimique** : le lit fluidisé est alors le siège de réactions chimiques se divisant en plusieurs catégories :
  - **Les réactions catalytiques** : dans ce cas, les particules solides servent de catalyseur et ne subissent pas de transformation chimique. Historiquement, l'application majeure de la fluidisation dans cette catégorie correspond au craquage catalytique du pétrole.
  - **Les réactions à solide consommable** : dans ce cas, les particules solides subissent une transformation chimique. Elles constituent un réactif qui participe directement à la réaction. Les applications historiques sont la combustion et la gazéification de charbon ou de biomasse.
  - **Les réactions avec croissance solide** : dans ce cas de figure, les particules solides subissent un revêtement par activation et décomposition d'un gaz précurseur, par exemple par une source de chaleur thermique. Ce processus particulier se déroule dans un réacteur CVD à lit fluidisé.

1.5.3 Régimes de fluidisation

Selon la vitesse de fluidisation et la nature des particules solides, on peut observer différents régimes de fluidisation. La figure 1.17 présente les principaux régimes [146].

- **Lit fixe** (figure 1.17a) : Pour une vitesse inférieure à la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), le lit reste fixe et conserve son aspect compact. Le gaz passe entre les particules sans les soulever et subit une perte de charge due aux frottements avec la surface des grains. Cette perte de charge reste inférieure au poids du lit rapporté à la section droite de la colonne.

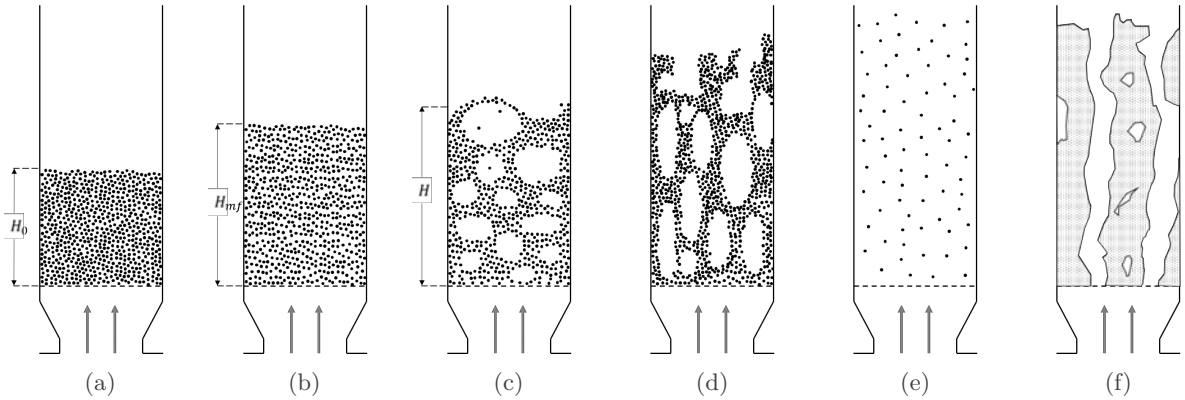


FIGURE 1.17 – Différents régimes de fluidisation. Adapté de [146].

- **Minimum de fluidisation** (fluidisation particulaire ou homogène) (figure 1.17b) : À la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}), le poids des particules est précisément compensé par les forces de frottement. Les particules bougent légèrement et se mettent en suspension, mais elles ne présentent aucun mouvement d'ensemble. En augmentant légèrement la vitesse du gaz, la hauteur et la porosité du lit augmentent lentement. On parle alors de fluidisation « *homogène* ».
- **Lit bouillonnant** (fluidisation agrégative ou hétérogène) (figure 1.17c) : À une vitesse légèrement supérieure à U_{mf}, on observe la formation de cavités pratiquement vides de particules que l'on appelle plus communément « *bulles* » : la fluidisation est alors dite « *hétérogène* ». La vitesse superficielle de gaz à partir de laquelle ces bulles apparaissent est appelée « *vitesse minimale de bullage* » et est notée U_{mb}. En général, les vitesses minimales de fluidisation et de bullage sont relativement proches. Au-delà de U_{mb} et sur une plage de vitesses relativement large, le lit reste fluidisé et les bulles ont une forme régulière, souvent sphérique. Chaque bulle entraîne dans son sillage une certaine quantité de particules, ce qui crée un mouvement et une agitation permanente des grains solides au sein du lit fluidisé. Il s'agit du régime de fluidisation bouillonnante. On parle également de « *lit dense* » dans la mesure où la limite supérieure du lit (la surface du lit) est clairement définie. Ces bulles se forment au voisinage du distributeur, appelé aussi grille de fluidisation. Au cours de leur ascension, elles grossissent par coalescence et viennent éclater en surface. Une certaine quantité de particules solides est ainsi projetée à la surface du lit par éclatement des bulles, ce qui crée une zone turbulente où la concentration en solide est plus faible que dans la zone dense inférieure : il s'agit de la « *splash zone* ».
- **Pistonnage** : Dans les colonnes de faible section droite ou avec des charges cohésives, il peut arriver que le diamètre des bulles atteigne celui du réacteur. Le phénomène de pistonnage peut alors rapidement se substituer à la fluidisation en régime bouillonnant. Les bulles de gaz « *poussent* » des particules devant elles. Il y a alternance dans le lit de passage de grosses bulles et de lit stable. La surface du lit se soulève et retombe de manière régulière. L'écoulement sous forme de bouchons fluides est accompagné de larges fluctuations de la perte de charge. Le pistonnage pose le problème de l'extrapolation à échelle industrielle de résultats obtenus à partir d'un lit pilote. En effet, un lit pilote peut présenter ce phénomène alors que le lit industriel, de section plus importante, ne le présente pas.
- **Lit turbulent** (figure 1.17d) : À mesure que la vitesse de fluidisation augmente, la taille et le nombre de bulles croissent progressivement et l'agitation de la suspension est de plus en plus turbulente. L'entraînement des particules au-dessus du lit dense devient notable et la surface supérieure du lit s'estompe peu à peu. À des vitesses importantes, le mouvement des bulles est chaotique et leur forme irrégulière.
- **Lit transporté** (figure 1.17e) : Lorsque la vitesse terminale de chute libre des particules (U_t)

est dépassée, ces dernières quittent le lit fluidisé et sont entraînées par le courant gazeux (transport pneumatique). Le lit est « *dilué* » (faible concentration volumique en solide) et sa surface supérieure disparaît. Il est également possible de récupérer les particules dans des dispositifs annexes (cyclones) afin de les réintroduire dans le lit fluidisé.

- **Renardage** (figure 1.17f) : Il arrive parfois que le gaz trouve dans le lit de particules des passages de moindre résistance. Les grains solides s'agglomèrent et créent ainsi des canaux préférentiels pour le gaz. Le reste de la couche est alors parcouru par un débit très faible. Ce phénomène est désigné par le terme de « *renardage* » (« *channeling* » en anglais) et concerne plus particulièrement les particules fines et cohésives.

Notons que les frontières entre les régimes ne sont pas parfaitement définies, tous les états intermédiaires sont possibles.

1.5.4 Hydrodynamique du lit fluidisé à pression subatmosphérique

De nombreuses lois hydrodynamiques sont proposées pour prédire les caractéristiques de l'écoulement au travers d'un milieu granulaire. Parmi elles, la loi d'Ergün est considérée comme une référence et d'autres, comme celle proposée par Zarekar *et al.* ajuste des coefficients pour tenir compte d'écoulements particuliers (par exemple raréfiés, dans ce dernier cas). Cette section examine la validité de ces équations dans le cas particulier d'un réacteur CVD à lit fluidisé, appliqué à un substrat également particulier : les fibres courtes et les poudres de SiC. Cette section présente les bases hydrodynamiques de l'équation d'Ergün et développe l'équation fondamentale d'un écoulement de Darcy-Klinkenberg, adaptée au cas d'un milieu poreux pulvérulent. Ces équations seront utilisées comme base pour l'ajustement des données expérimentales afin de déduire les informations intrinsèques aux différents milieux granulaires.

1.5.4.1 Équation d'Ergün

Très souvent, l'effet des paramètres pression/température est décrit par l'équation d'Ergün [152] :

$$\frac{\Delta P_{\text{lit}}}{H} = 150\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\frac{\mu U}{(\Psi_s d_g)^2} + 1,75\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}\frac{\rho_g U^2}{(\Psi_s d_g)} \tag{1.2}$$

Par un équilibre des forces au minimum de fluidisation et par l'introduction des nombres d'Archimède (Ar) et de Reynolds ($Re_{p,mf}$) pris dans les conditions du minimum de fluidisation, avec :

$$K_1 = 1,75\frac{1}{\varepsilon_{mf}^3 \Psi_s} \text{ et } K_2 = 150\frac{(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \Psi_s^2} \tag{1.3}$$

L'équation d'Ergün conduit à :

$$Ar = K_1 Re_{p,mf}^2 + K_2 Re_{p,mf} \tag{1.4}$$

La résolution numérique de cette équation du second degré en $Re_{p,mf}$ donne :

$$Re_{p,mf} = \sqrt{A^2 + BAr} - A \tag{1.5}$$

Où $A = {}^{K_2}/_{2K_1}$ et $B = {}^{1}/_{K_1}$. Soit une vitesse minimale de fluidisation égale à :

$$U_{mf} = \sqrt{\left(\frac{150\,(1-\varepsilon_{mf})\,\mu}{3,5\rho_g \Psi_s d_g}\right)^2 + \frac{\varepsilon_{mf}^3 g\,(\rho_p - \rho_g)\,\Psi_s d_g}{1,75\rho_g}} - \frac{150\,(1-\varepsilon_{mf})\,\mu}{3,5\rho_g \Psi_s d_g} \tag{1.6}$$

Wen et Yu [153] ont été les premiers à noter que A et B varient très peu en fonction du nombre de Reynolds. Dès lors, plusieurs auteurs ont proposé leurs propres coefficients issus de leurs données expérimentales. Le tableau 1.1 liste quelques-uns de ces coefficients.

TABLEAU 1.1 – Valeur des coefficients A et B proposés dans la littérature.

Auteurs	**Paramètres**	
	A	***B***
Babu *et al.* [154]	25,25	0,0651
Bourgeois et Grenier [155]	25,46	0,0384
Chitester *et al.* [156]	28,70	0,0494
Richardson et Jerónimo [157]	25,70	0,0365
Saxena et Vogel [158]	25,28	0,0571
Tannous *et al.* [159]	25,83	0,0430
Thonglimp *et al.* [160]	31,60	0,0452
Wen et Yu [153]	33,70	0,0408

1.5.4.2 Équation de Darcy-Klinkenberg modifiée

Puisque cette étude est réalisée en dessous de la pression atmosphérique, il est nécessaire de considérer un autre type d'écoulement, qui est négligeable aux pressions supérieures à la pression atmosphérique. En effet, l'équation d'Ergün est basée sur l'effet combiné des écoulements laminaires et inertiels (flux de Darcy et Forchheimer respectivement). Ces conditions sont vérifiées dans la plupart des études de fluidisation. Cependant, dans cette étude, l'écoulement tend à être plus laminaire qu'inertiel, et même, à pression réduite, raréfié. Dans le cas d'effets inertiels négligeables ($Re_p = {}^{U\rho_g d_p}/_{\mu} < 1$) et d'une contribution à la diffusion de Knudsen (effet « *slip-flow* » pour $Kn = {}^{\lambda}/_{d_p} > 10^{-2}$), l'équation d'Ergün n'est plus adaptée. Il est donc préférable d'utiliser la loi de Darcy corrigée par Klinkenberg [161], qui prend en compte la raréfaction du gaz porteur. Écrite en fonction du flux de masse, et en utilisant la loi des gaz parfaits, il vient :

$$j = \frac{M}{\mathcal{R}T} \underbrace{\left(\frac{K}{\mu}P + D_K\right)}_{K_{app}} \frac{\Delta P_{\text{lit}}}{H} \tag{1.7}$$

Dans cette expression apparaissent les coefficients de perméabilité K, spécifique à l'écoulement laminaire visqueux (Darcy) et de diffusivité de Knudsen D_K, spécifique à l'écoulement raréfié (les deux valeurs sont rassemblées dans le coefficient global, noté K_{app}). Les coefficients K et D_K sont liés au diamètre équivalent des pores (d_p) et respectivement aux tortuosités visqueuse et de Knudsen (η_V et η_K) par les relations suivantes :

$$K = \varepsilon \eta_V^{-1} \frac{d_p^2}{32} \tag{1.8}$$

$$D_k = \varepsilon \eta_K^{-1} \frac{1}{3} c d_p \tag{1.9}$$

Avec $c = \sqrt{8\mathcal{R}T/\pi M}$ la vitesse moléculaire. En intégrant l'équation 1.7 entre les pressions à l'entrée (P^+) et à la sortie du lit (P^-), il vient :

$$\int_{P^-}^{P^+} j = \frac{M}{\mathcal{R}T}\int_{P^-}^{P^+}\left(\frac{K}{\mu}P + D_K\right)\frac{dP}{H} = \frac{M}{H\mathcal{R}T}\left[\frac{K}{\mu}\left(\frac{P^2}{2}\right) + D_K P\right]_{P^-}^{P^+} \tag{1.10}$$

$$\frac{Q}{S} = \frac{M}{H\mathcal{R}T}\left[\frac{K}{\mu}\left(\frac{P^{+2} - P^{-2}}{2}\right) + D_K\left(P^+ - P^-\right)\right] \tag{1.11}$$

Or $\dfrac{P^{+2} - P^{-2}}{2} = \Delta P_{\text{lit}}\left(\dfrac{\Delta P_{\text{lit}}}{2} + P^-\right) = \Delta P_{\text{lit}} \times P_{\text{moy}}$, ce qui conduit à :

$$\frac{Q}{S\Delta P_{\text{lit}}} = \frac{M}{H\mathcal{R}T}\left(\frac{K}{\mu}P_{\text{moy}} + D_K\right) \tag{1.12}$$

À partir des coefficients K et D_K, il est donc possible de déterminer le diamètre de pore équivalent (d_p) représentatif du lit fluidisé à partir des équations 1.8 et 1.9, en supposant les valeurs de tortuosité (η_V et η_K) :

$$d_p = \sqrt{\frac{32K}{\eta_V \varepsilon}} \tag{1.13}$$

$$d_p = \frac{3D_K\eta_K}{\varepsilon}\sqrt{\frac{\pi M}{8\mathcal{R}T}} \tag{1.14}$$

Ou déterminer les tortuosités (η_V et η_K) à partir du diamètre de pore équivalent (d_p) :

$$\eta_V = \frac{32K}{d_p^2\varepsilon} \tag{1.15}$$

$$\eta_K = \frac{\varepsilon d_p}{3D_K}\sqrt{\frac{8\mathcal{R}\mathcal{T}}{\pi M}} \tag{1.16}$$

Une des difficultés de l'écoulement visqueux à travers les milieux poreux est que la longueur caractéristique est assimilée au diamètre des pores (d_p), alors que la taille souvent disponible dans les milieux pulvérulents est le diamètre des particules (d_g). Kozeny et Carman [162] ont développé une expression où la quantité impliquée est la surface interne S_v :

$$K = \frac{\varepsilon^3}{K_{KC}S_v^2} \tag{1.17}$$

où la constante K_{KC} dépend de la famille du milieu poreux étudié et est égale à deux fois la tortuosité visqueuse. La surface interne est égale à la surface spécifique S_s (en m^2 de surface par m^3 de volume solide) du milieu poreux multipliée par la fraction volumique solide (Ψ) : $S_v = \Psi S_s$. La surface interne peut être reliée au diamètre hydraulique des pores [163] par :

$$S_v = \frac{4\varepsilon}{d_p} \tag{1.18}$$

Vient ensuite la relation de Kozeny-Carman en fonction du diamètre des pores (d_p) ou des particules (d_g) :

$$K = \varepsilon\frac{d_p^2}{32\eta_V} = \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}\frac{d_g^2}{32\eta_V} \tag{1.19}$$

Étant donné la relation entre le diamètre des pores (d_p) et le diamètre des particules (d_g) :

$$d_p = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} d_g \tag{1.20}$$

À partir des équations 1.8, 1.9, 1.12 et 1.20, il vient :

$$U = \frac{\Delta P_{\text{lit}}}{H} \left[\frac{1}{32\eta_V} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \frac{d_g^2}{\mu} + \frac{1}{3\eta_K} \frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)} \frac{c d_g}{P_{\text{moy}}} \right] \tag{1.21}$$

U ne dépend donc de la température que par l'intermédiaire de la viscosité du gaz porteur (elle-même proportionnelle à $T^{0,8}$ dans le cas de l'azote) et de la vitesse moléculaire c (proportionnelle à $T^{0,5}$). En utilisant, comme pour Ergün, l'équilibre des forces, il vient :

$$\Delta P_{\text{lit}} S = S H_{mf} \left(1 - \varepsilon_{mf}\right) \left(\rho_p - \rho_g\right) g \tag{1.22}$$

L'expression de U_{mf} aux conditions de vitesse de fluidisation minimale est déduite :

$$U_{mf} = \left(1 - \varepsilon_{mf}\right) \left(\rho_p - \rho_g\right) g \left[\frac{1}{32\eta_V} \frac{\varepsilon_{mf}^3}{\left(1-\varepsilon_{mf}\right)^2} \frac{d_g^2}{\mu} + \frac{1}{3\eta_K} \frac{\varepsilon_{mf}^2}{\left(1-\varepsilon_{mf}\right)} \frac{c d_g}{P_{\text{moy}}} \right] \tag{1.23}$$

Ou, écrite en faisant intervenir les coefficients K et D_K, tel que :

$$U_{mf} = \left(1 - \varepsilon_{mf}\right) \left(\rho_p - \rho_g\right) g \left[\frac{K}{\mu} + \frac{D_K}{P_{\text{moy}}} \right] \tag{1.24}$$

L'équation 1.7 conduit, en combinant les équations 1.8, 1.9 et 1.20, à une relation de Darcy généralisée où apparaît une perméabilité apparente K_{app}, qui est fonction du diamètre de la particule (d_g), des tortuosités visqueuse et de Knudsen (η_V et η_K), de la pression (P) et de la vitesse moléculaire (c) :

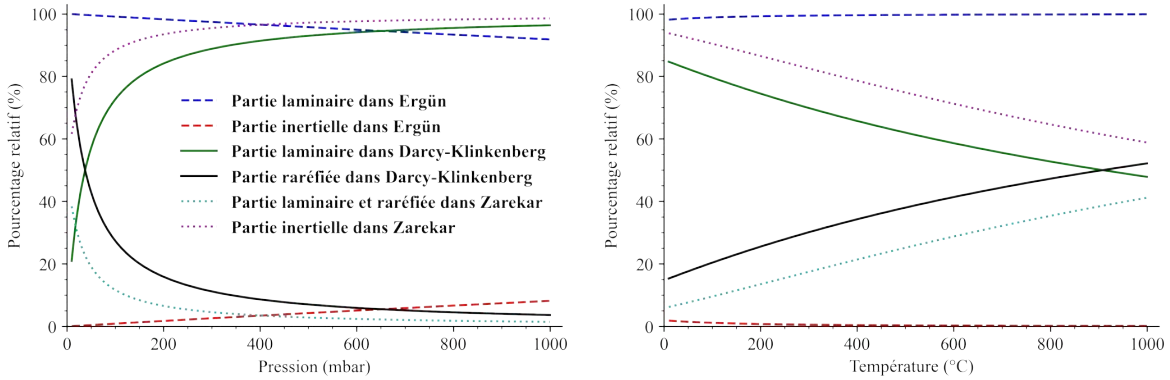
$$K_{app} = \frac{\varepsilon^2 d_g}{(1-\varepsilon)} \left[\frac{\varepsilon P d_g}{32\eta_V (1-\varepsilon)\mu} + \frac{c}{3\eta_K} \right] \tag{1.25}$$

La figure 1.18 montre le poids des contributions relatives laminaire/inertiel dans l'équation d'Ergün (cf. équation 1.2) et laminaire/raréfié dans l'équation 1.23 et 1.27, à température ambiante, et dans la gamme de pression explorée ensuite (cf. équation 1.25). Avec l'équation d'Ergün, le flux inertiel représente au maximum 8% à température ambiante et à pression atmosphérique. À pression réduite, le flux raréfié ne peut être négligé, contrairement au flux inertiel. En effet, à 200 mbar et quelle que soit la température, la contribution de l'écoulement inertiel est négligeable.

La forme de l'équation 1.23 est proche de celle proposée par Zarekar *et al.* [164], mais elle s'en distingue par i) l'hypothèse d'un écoulement inertiel négligeable et ii) l'utilisation des caractéristiques de tortuosité plutôt que de sphéricité. Il est possible de mettre en évidence une pression critique de 115 mbar, pour laquelle l'écoulement raréfié représente au moins 10% de l'écoulement global, pour des particules d'un diamètre de 213 µm, fluidisées dans l'air à 20°C ($\varepsilon = 0,4$, $\eta_V = 8$ et $\eta_K = 4$). Dans le cas de particules de 70 µm de diamètre, fluidisées dans l'azote à 20°C ($\varepsilon = 0,4$, $\eta_V = 8$ et $\eta_K = 4$), le flux raréfié représente au moins 10% du flux total lorsque la pression est inférieure à 340 mbar.

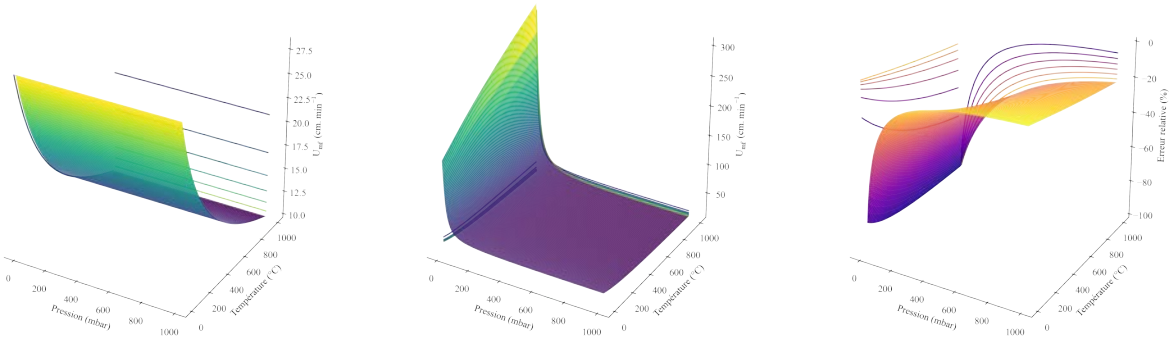
La figure 1.19 compare la prédiction de U_{mf} en fonction de la température et de la pression à partir des équations 1.2 et 1.23, ainsi que l'erreur relative faite en considérant

l'équation d'Ergün au lieu de l'équation 1.23. À basse pression, la contribution du flux raréfié est significative et ne peut être négligée. L'effet de la température sur le flux raréfié devient de plus en plus significatif au fur et à mesure que la température augmente même à pression atmosphérique.



(a) (b)

FIGURE 1.18 – Contribution des coefficients des écoulements laminaire/inertiel dans l'équation d'Ergün et de laminaire/raréfié dans les équations de Zarekar et de Darcy-Klinkenberg. Selon a) la pression à 20°C et b) selon la température à 200 mbar. (calculé avec $\varepsilon = 0,5$; $d_g = 60$ µm ; $\eta_V = 6$ et $\eta_K = 2$)



(a) (b) (c)

FIGURE 1.19 – Comparaison de U_{mf} tel que prédit par les équations a) d'Ergün et b) de Darcy-Klinkenberg, et c) cartographie de l'erreur relative $^{\text{Ergün}-\text{DK}}/_{\text{Ergün}}$. (calculé avec $\rho_p = 3210\ kg.m^{-3}$, $d_g = 60$ µm ; $\varepsilon_{mf} = 0,4$; $\Psi_s = 1$; $\eta_V = 6$ et $\eta_K = 2$)

1.5.5 Influence de la pression et de la température

1.5.5.1 Pression

Un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à la prédiction du comportement de U_{mf} en fonction de la pression et de la taille des particules. La plupart des travaux (réalisés au-dessus et au-dessous de 1 bar) appliquent l'équation d'Ergün pour déterminer le comportement de la fluidisation, en fonction de la pression, par le biais de la masse volumique du gaz porteur. Cependant, l'équation d'Ergün suppose la connaissance, *a priori*, de la porosité du lit à la vitesse minimale de fluidisation (ε_{mf}) et de la sphéricité des particules (Ψ_s), deux caractéristiques parfois difficiles à évaluer. Une grande partie des recherches de l'effet de la pression sur les phénomènes de fluidisation gazeuse ont été menées à des pressions supérieures à 1 bar [165-167]. Les auteurs rapportent une dépendance entre l'effet de la pression et la taille des particules

fluidisées. De manière générale, pour des particules inférieures à 100 µm, la pression a un impact limité sur la vitesse minimale de fluidisation alors que pour des particules supérieures à 100 µm, les auteurs observent une diminution de U_{mf} lorsque la pression augmente. Les résultats expérimentaux sont expliqués par Rowe *et al.* [168] qui ont modifié l'équation d'Ergün [152] pour exprimer la vitesse minimale de fluidisation en matière de taille et de masse volumique des particules, ainsi que de masse volumique et de viscosité du gaz. De nombreuses études [153-156, 159] proposent des coefficients de corrélation qui évitent les hypothèses faites sur ε_{mf} et Ψ_s, mais la multiplicité de ces coefficients, spécifiques à la nature du lit fluidisé, rend ces corrélations peu fiables. De plus, il est important de noter que les corrélations proposées ne sont valables que dans le cas d'un écoulement laminaire et inertiel (hypothèse de base de l'équation d'Ergün).

Certaines études se concentrent sur l'influence des pressions réduites (< 1 bar) sur U_{mf} [164, 169-173], avec des particules du groupe B ou du groupe A [‡‡] (par exemple : sable, SiC, TiO_2, Ni, etc...). Llop *et al.* [174] soulignent qu'à basse pression, le régime d'écoulement hydrodynamique n'est plus laminaire et est mieux décrit avec l'hypothèse d'un effet de glissement (« *slip-flow* »). Dans ces conditions, le comportement hydrodynamique s'écarte de celui observé à la pression atmosphérique. Zarekar *et al.* [164] proposent de modifier les corrélations proposées par Richardson et Llop [146, 174] en incluant la contribution de l'écoulement raréfié. Ces corrélations considèrent l'effet de glissement de l'écoulement à travers le nombre de Knudsen ($Kn = \lambda/d_p$), c'est-à-dire le rapport entre le libre parcours moyen des molécules de gaz (λ) et la longueur caractéristique de l'écoulement considérée ici comme le diamètre des pores (d_p) créé par la charge granulaire. Zarekar *et al.* [164] démontrent ainsi la dépendance du nombre de Reynolds des particules à la vitesse minimale de fluidisation ($Re_{p,mf} = U_{mf}\rho_g d_g/\mu$), au nombre d'Archimède ($Ar = g(\rho_p-\rho_g)\rho_g d_g^3/\mu^2$), à la sphéricité des particules (Ψ_s) et au nombre de Knudsen :

$$Re_{p,mf} = \sqrt{\left(\frac{25,7}{\Psi_s(1+8,8Kn+4,96Kn^2)}\right)^2 + 0,0365\Psi_s Ar} - \frac{25,7}{\Psi_s(1+8,8Kn+4,96Kn^2)} \tag{1.26}$$

Soit en fonction de U_{mf} :

$$U_{mf} = \sqrt{\left(\frac{25,7\mu}{\rho_g\Psi_s d_g(1+8,8Kn+4,96Kn^2)}\right)^2 + 0,0365\frac{g\left(\rho_p-\rho_g\right)\Psi_s d_g}{\rho_g}} - \frac{25,7\mu}{\rho_g\Psi_s d_g(1+8,8Kn+4,96Kn^2)} \tag{1.27}$$

1.5.5.2 Température

Peu d'études expérimentales ont été consacrées à la dépendance en température de la vitesse minimale de fluidisation. De plus, lorsque l'étude est réalisée, c'est souvent à des températures inférieures à 700°C. D'un point de vue théorique, la température intervient dans la masse volumique du gaz vecteur ($\rho_g \propto 1/T$), dans la viscosité ($\mu \propto T^n$ avec $n = 0,5$ à 1) et dans le libre parcours moyen du gaz ($\lambda \propto \sqrt{T}$). Ainsi, lorsque la température augmente, la masse volumique diminue, la viscosité et le libre parcours moyen augmentent. Le lien direct avec la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} n'est pas trivial et dépend de la taille des particules fluidisées. Une grande variété de particules a été étudiée : de nature différente (ilménite, sable, calcaire, quartz, etc...) ou de catégorie Geldart différente (A, B et C principalement) [167, 175-177]. Pour les particules qui nous intéressent ici (c'est-à-dire les particules des groupes A et B), les auteurs distinguent deux comportements distincts :

- Les particules du **groupe A** : pour lesquelles U_{mf} tend à diminuer lorsque T augmente.
- Les particules du **groupe B** : pour lesquelles U_{mf} augmente avec T à basse température et diminue à plus haute température.

‡‡. *La classification de Geldart (Groupes C, A, B et D) est définie dans la section 2.2.1.5.*

À la pression atmosphérique, Shao *et al.* [176] montrent que selon la masse volumique et la taille des particules, la variation de U_{mf} est plus ou moins importante. Les plus petites particules provoquent une très faible variation de U_{mf} en fonction de la température, alors que les plus grosses particules présentent des courbes de vitesse de fluidisation minimale plus raides en fonction de la température. Ce comportement s'explique par la force de traînée plus faible créée par les plus grandes particules, ce qui implique la nécessité d'une vitesse superficielle du gaz plus élevée pour que l'écoulement se produise. Dans le cas de particules plus petites, les grandes zones de contact impliquent une vitesse superficielle du gaz plus faible pour l'écoulement.

Une des principales difficultés dans l'utilisation des corrélations à haute température est la mesure de la porosité du lit à la vitesse minimale de fluidisation. Cette valeur est difficile à mesurer, car, la plupart du temps, le lit fluidisé est caché par des éléments chauffants. En 1981, Botterill *et al.* [178] attirent l'attention sur les prédictions généralisées trop rapides basées sur des tests effectués dans les conditions ambiantes puis extrapolés à haute température. Ils ont mesuré la porosité d'un lit de sable ($d_g = 775$ µm) en fonction de la température et ont remarqué qu'elle variait avec la température. Cette porosité diminue de l'ambiante à 170°C de 0,422 à 0,408 et augmente jusqu'à 0,432 à 860°C. Saxena et Grewal [179] ont répondu à Botterill *et al.* que la méthode de mesure de la porosité du lit ne permet pas une évaluation précise de l'incertitude de la porosité moyenne du lit à la vitesse minimale de fluidisation. Une dispersion des mesures sur seulement 6% ne permet pas d'affirmer une dépendance en température de la porosité du lit à la vitesse minimale de fluidisation, d'autant plus qu'il n'y a pas d'explication physique à cette variation de la porosité en fonction de la température du lit. Pour des particules de sable plus petites ($d_g = 100$ µm), Raso *et al.* [180] ont mis en évidence l'impact potentiel des forces interparticulaires sur la porosité du lit à la vitesse minimale de fluidisation, en fonction de la température. En effet, lorsque la température augmente, les forces interparticulaires deviennent plus fortes (surtout pour les particules de petit diamètre où les forces de Van der Waals ne sont pas négligeables) et la porosité du lit augmente avec la température jusqu'à plus de 25%.

1.5.6 Expansion des lits fluidisés

L'expansion du lit varie de manière complexe en fonction des propriétés hydrodynamiques de la charge de particules. La hauteur initiale du lit, la masse volumique des particules, la viscosité et la masse volumique du gaz sont parmi les paramètres qui déterminent la propension d'une charge de particules à plus ou moins s'expanser. Les corrélations proposées sont basées sur la théorie des deux phases [181, 182] et/ou de la croissance des bulles [183-186]. En général, il n'existe pas de modèle unique pour l'expansion des lits fluidisés ; chaque auteur propose une corrélation spécifique à ses conditions particulières (cf. tableau 1.2). Tous les modèles peuvent être réduits à une seule formule, dont les coefficients diffèrent selon les auteurs :

$$\frac{H}{H_{mf}} = 1 + a_1 \left(U - U_{mf}\right)^{n_1} U_{mf}^{n_2} \rho_p^{n_3} \rho_g^{n_4} d_g^{n_5} \tag{1.28}$$

Malgré les divergences constatées entre chaque auteur, tous s'accordent à dire que H/H_{mf} varie en fonction de $(U - U_{mf})^{n_1}$ avec $n_1 > 0$. Par contre, pour les exposants n_i ($i = 2$ à 5) des autres paramètres, il n'y a pas de tendance générale clairement identifiée.

TABLEAU 1.2 – Corrélations des expansions proposées par la littérature [156, 187-189].

Auteurs	**Paramètres**						**Conditions**		
	a_1	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	**Paramètres**	**Minimum**	**Maximum**
Chitester *et al.* [156]	1,957	0,738	-0,937	0,376	-0,126	1,006	H/H_{mf} *(-)*	1	1,1
							P *(bar)*	1	63
							d_g *(µm)*	102	361
							ρ_p *(kg.m^{-3})*	1116	2472
Feng *et al.* [187]	2,58	0,2014	0,154	0	0,0846	-0,1004	H/H_{mf} *(-)*	1	2,4
							P *(bar)*	1	25
							d_g *(µm)*	550	1340
							ρ_p *(kg.m^{-3})*	1020	1020
Lewis *et al.* [188]	0,0188	1	0	0	0	-0,5	H/H_{mf} *(-)*	1	1,9
							P *(bar)*	0,008	0,12
							d_g *(µm)*	100	600
							ρ_p *(kg.m^{-3})*	2355	2483
Rashid *et al.* [189]	20	0,716	-0,937	0,376	-0,126	1,006	H/H_{mf} *(-)*	1	1,7
							P *(bar)*	0,1	0,1
							d_g *(µm)*	275	275
							ρ_p *(kg.m^{-3})*	2500	2500

1.5.7 Fluidisation d'objets non sphériques

La fluidisation d'objets non sphériques a très peu été reportée dans la littérature dans le cadre de travaux expérimentaux. Quelques-uns mentionnent des dépôts CVD en lit fluidisé sur des fibres courtes de carbone [190-193] mais sans décrire leur comportement hydrodynamique. Cependant, les modélisations avec la méthode CFD (*Computational Fluid Dynamics*) couplée DEM (*Discrete Element Approaches*) permettent de rendre compte du comportement hydrodynamique des particules de forme complexe.

1.5.7.1 Particularités de la fluidisation d'objets cylindriques

Jusqu'à présent, il n'existe aucun modèle physique ou empirique simple et applicable dans tous les cas de figure pour prédire l'influence des paramètres de fonctionnement sur la charge dans un lit fluidisé [194, 195]. Pour combler cette lacune, différentes approches de simulation sont appliquées, comme les modèles à deux fluides [196] basés sur la théorie cinétique de l'écoulement granulaire [197] ou les approches par éléments discrets (DEM) couplées à des modèles continus pour résoudre le champ d'écoulement du fluide (CFD) [194]. Néanmoins, ces méthodes restent limitées dans la représentation des caractéristiques de base de l'écoulement ainsi que du mélange et de la ségrégation. L'approche DEM/CFD est particulièrement adaptée pour résoudre le comportement à la fluidisation de particules dites « *complexes* » [198-201]. Cependant, il faut noter que les simulations d'écoulements granulaires utilisant la méthode DEM ont des limites et ne peuvent pas résoudre tous les problèmes rencontrés dans les processus industriels. Ces modèles doivent être complétés des particularités des matériaux utilisés, avec les forces interparticulaires notamment.

Les modélisations, malgré leurs limites ou hypothèses simplificatrices, donnent de précieuses indications quant au comportement en fluidisation d'objets spéciaux, cylindriques par exemple. Premièrement, les particules allongées semblent adopter une orientation préférentielle dans les lits fluidisés. À faible vitesse de gaz, les particules préfèrent se coucher horizontalement, tandis qu'à haut débit, les particules allongées ont tendance à s'aligner parallèlement aux parois du réacteur dans la direction du flux. Un plus petit nombre de particules prenant des orientations perpendiculaires aux parois [202-205]. La longueur des particules et/ou leur proportion dans un mélange semblent être des paramètres déterminants pour de nombreuses propriétés hydrodynamiques telles que :

- La capacité du lit à se mélanger efficacement sous un débit de gaz fixe. Les particules allongées ont tendance à se mélanger plus lentement lorsque leur facteur de forme augmente [203].
- La capacité du lit à se tasser. Plus les particules sont allongées, moins le lit est compact [204, 206].
- La vitesse minimale de fluidisation. Les particules dont une longueur est inférieure aux autres dimensions (type chips) ont une vitesse minimale de fluidisation plus petite que les particules sphériques équivalentes, et plus la sphéricité est faible, plus U_{mf} est petit [207]. À l'inverse, plus les particules sont allongées (c'est-à-dire avec une longueur supérieure aux autres dimensions de type cylindre allongé) plus la vitesse minimale de fluidisation augmente [208].
- Pour les mélanges fibres/poudres sphériques, la valeur du ratio entre fibres et poudre influe sur la qualité de fluidisation. Plus les fibres sont en proportion importantes moins la fluidisation est aisée, pouvant parfois conduire à une ségrégation du lit ou une incapacité totale à fluidiser sous certaines conditions [208, 209].

Comme pour les mélanges classiques de poudre avec des particules cohésives sphériques l'ajout de fibres dans un mélange fibres/poudre n'est pas sans conséquence. Dans le cas classique,

l'ajout de poudre se fait afin de diminuer le caractère cohésif du lit et modifie les propriétés hydrodynamiques comme la porosité du lit, U_{mf}, etc... Dans le cas d'ajout de fibres, c'est la même chose avec quelques spécificités propres à la géométrie des fibres.

Un lit exclusivement composé de particules cylindriques présente un comportement hydrodynamique particulier. En effet, à faible vitesse de gaz, les particules sont tassées, mais lorsque le débit augmente, des canaux peuvent se former. Dans un premier temps, on observe un renardage dit « *passif* », ce qui signifie qu'aucune particule ne se déplace dans les canaux. À une vitesse du gaz légèrement supérieure, on observe un renardage « *actif* », les particules circulent dans les canaux et forment des jets de fontaine. Enfin, bien au-dessus de la vitesse minimale de fluidisation, les particules présentent une fluidisation bouillonnante et/ou turbulente. Parfois, et ce même aux débits les plus élevés, les particules peuvent présenter un comportement de masse macroscopique, en se déplaçant en groupes compacts. Il a été démontré par des expériences portant sur deux tailles différentes de particules en forme de cylindres allongés et de particules sphériques que le comportement décrit ci-dessus est entièrement un effet de la forme des particules, plutôt que de leur diamètre moyen ou de leur nature chimique [205].

Pour les mélanges de particules sphériques et cylindriques, une ségrégation peut se produire dans le régime d'écoulement sans bullage (proche de U_{mf}). Pour que la ségrégation ait lieu, le lit doit être mobile, de sorte que les particules puissent se déplacer librement au travers du lit. À de faibles vitesses de fluidisation, supérieures à U_{mf}, le lit est mobile et les particules peuvent se déplacer librement ; on observe alors une ségrégation. Si la vitesse augmente jusqu'au régime de bullage, la ségrégation diminue en raison du mélange induit par les bulles [209]. En conditions de dépôt CVD en lit fluidisé, il faut donc veiller à dépasser de plusieurs fois la vitesse minimale de fluidisation. En plus des phénomènes de ségrégation, il a été observé que les particules en forme de bâtonnets peuvent former des structures organisées dont la taille s'étend jusqu'à plusieurs longueurs de particules (par exemple : des canaux de renardage suite à des enchevêtrements des particules).

1.5.7.2 Travaux de Boer *et al.*

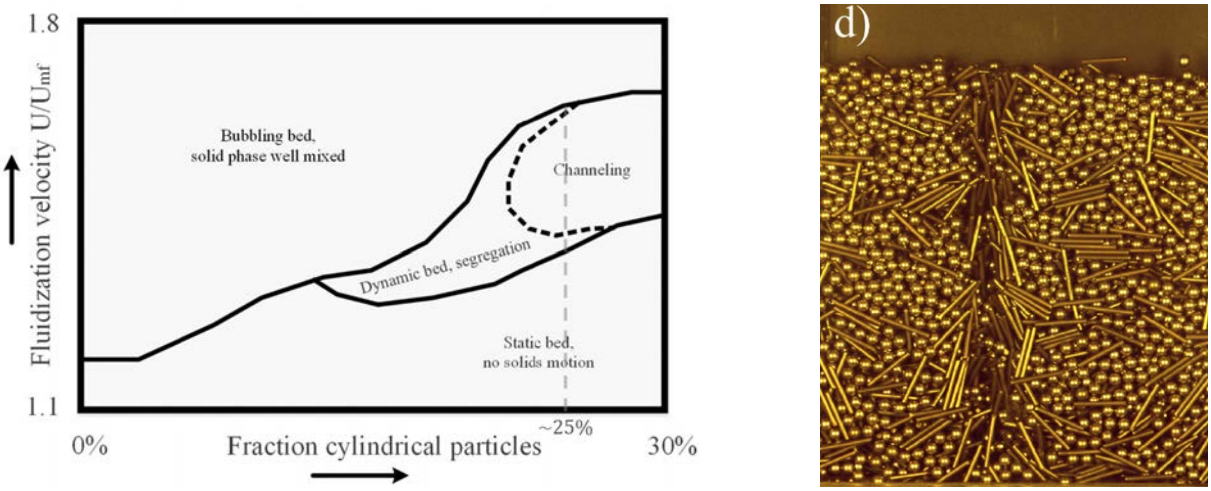
Le comportement en fluidisation a différentes vitesses du gaz porteur, pour des mélanges particules cylindriques/poudre a été observé et commenté par Boer *et al.* pour construire une carte des régimes de fluidisation présentée à la figure 1.20. La mobilité du lit a été inspectée à différentes fractions massiques de particules cylindriques en acier inoxydable de 1,2 mm de diamètre et 12 mm de longueur, mélangées à des particules sphériques (3 mm de diamètre) de ce même matériau.

Aux faibles vitesses du gaz, le lit est essentiellement statique et aucun mouvement de la charge n'est observé. En augmentant la vitesse du gaz, le lit passe à un état dynamique, où toutes les particules peuvent se déplacer librement dans le lit, mais aucune bulle distincte n'est encore observée. L'augmentation du débit provoque la formation de bulles, ce qui favorise fortement le mélange. Pour les faibles fractions de particules cylindriques, la formation de bulles commence presque immédiatement lors de l'augmentation du débit de gaz (régime dynamique). Pour les fractions plus élevées de particules cylindriques, il existe une région dans laquelle les solides se déplacent, mais aucune bulle n'est encore observée. Lorsque le lit contient une fraction de particules cylindriques supérieure à $25\%_{\text{mass.}}$, les particules en forme de bâtonnets ont tendance à s'enchevêtrer et conduisent à la formation de canaux de renardage, sans permettre un régime dynamique aux vitesses intermédiaires.

Les particules sphériques permettent aux particules plus allongées de glisser les unes entre les autres, leur présence rend le lit plus fluide. Les vitesses pour lesquelles la ségrégation est observée sont situées dans la région « *dynamique* » (cf. figure 1.20), où les particules peuvent se déplacer, mais où aucune bulle n'est encore observée. Pour que la ségrégation s'installe, les

particules doivent pouvoir se déplacer librement dans le lit. À faible vitesse, le lit est trop statique pour que cela se produise. En revanche, lorsque la vitesse du gaz augmente et les bulles se forment, le mélange est fortement renforcé, cela empêche la ségrégation. La tendance à la ségrégation dépend également de la fraction massique des particules cylindriques.

À faible fraction de particules cylindriques, il y a simplement trop peu de particules cylindriques pour qu'elles se regroupent, elles se mélangent facilement. Plus il y a de particules cylindriques, plus il y a d'amas de ces mêmes particules. Pour les fractions élevées, la mobilité du lit diminue, ce qui empêche également les particules de se regrouper. Par conséquent, la ségrégation s'est avérée plus prononcée pour les lits contenant 15-20% de particules cylindriques. Lorsque plus de $20\%_{\text{mass.}}$ de particules de forme cylindrique sont présentes, aucune ségrégation n'est observée. Au lieu de cela, il y a une transition abrupte entre un lit statique et un lit turbulent. Pour des fractions plus élevées, d'autres phénomènes intéressants peuvent être observés. Dans ces mélanges, Boer *et al.* observent un renardage qui s'étend sur toute la hauteur du lit et un enchevêtrement entre les particules. Pour de faibles fractions de particules cylindriques ($< 20\%_{\text{mass.}}$), la formation de canaux de renardage est moins prononcée. Les canaux ne s'étendent jamais sur plus de quelques centimètres. Lorsque la vitesse augmente, les canaux se rompent en raison du mouvement accru des particules [209].



(a) (b)

FIGURE 1.20 – a) Carte des régimes de fluidisation, montrant les effets qualitatifs de la vitesse superficielle du gaz et de la fraction de particules cylindriques sur le comportement en fluidisation et b) Images en contraste du lit fluidisé montrant le phénomène de renardage pour $30\%_{\text{mass.}}$ de particules cylindriques à $U/U_{mf} = 1,5$. [209].

1.5.7.3 Travaux de Chen *et al.*

Chen *et al.* [208] ont également qualifié l'aptitude et le comportement en fluidisation de mélanges de particules cylindriques et sphériques. Les auteurs utilisent un mélange de poudre de silice ($d_g = 215$ µm et $\rho_g = 2650$ kg.m^{-3}) et de particules cylindriques de bambou ($4 \leq d_g \leq 6$ mm ; $13,5 \leq L \leq 30,4$ mm, $\rho_g = 741$ kg.m^{-3}) ou de polyoxyméthylène ($4 \leq d_g \leq 6$ mm ; $13,5 \leq L \leq 30,4$ mm, $\rho_g = 741$ kg.m^{-3}). La fraction massique de particules cylindriques varie de 10 à 90% avec des hauteurs initiales de lit allant de $H_0/D = 0,5$ à 1. Les auteurs distinguent quatre types de comportement en fluidisation à vitesse de gaz décroissante selon la fraction volumique de fibres :

- **Pour une proportion de particules cylindriques $\leq 10\%_{vol.}$**, le mélange suit le comportement classique en fluidisation, c'est-à-dire passe d'une fluidisation totale à haute

vitesse, à un régime bouillonnant aux vitesses modérées, à un lit fixe à faible vitesse.

- **Pour une proportion de particules cylindriques entre 10 et 50%$_{vol.}$**, le mélange part d'une fluidisation globale, puis les particules cylindriques commencent à s'accumuler au fond du lit et le régime d'écoulement transitionne vers une fluidisation dite « *transitoire* » où la perte de charge normalisée décroit lentement. Ce résultat marque l'apparition de zones statiques dans le lit (volume mort). À mesure que la vitesse du gaz diminue, la fluidisation des particules cylindriques cesse soudainement. Ce phénomène peut être attribué à l'interaction entre les bulles et les particules cylindriques : lorsque les bulles diminuent jusqu'à une certaine taille, l'agitation des bulles est si faible qu'elle ne peut pas entraîner le mouvement des particules cylindriques. Par conséquent, les particules cylindriques commencent à se tasser, ce qui renforce encore ce phénomène. Lorsque la vitesse du gaz diminue jusqu'à U_{mf}, la fluidisation de toutes les particules s'arrête et le lit devient fixe.
- **Pour une proportion de particules cylindriques entre 50 et 70%$_{vol.}$ environ**, les comportements extrêmes sont assez similaires à ceux précédemment cités, mais le comportement intermédiaire est plus marqué. Comme décrit précédemment, la fluidisation partielle est homogène et peu de bulles sont observées. Lorsque la vitesse du gaz diminue jusqu'au point d'inflexion, les particules cylindriques cessent soudainement de se déplacer. Le gaz commence alors à jaillir en jet de fontaine au-dessus du lit. Le régime de fluidisation est alors dominé par les interactions entre le matériau du lit et les particules cylindriques au lieu du brassage par les bulles.
- **Pour une proportion de particules cylindriques $\geq$ 70%$_{vol.}$ environ**, la charge est tout simplement impossible à fluidiser. Les courbes de perte de charge en fonction de la vitesse du gaz ne sont pas répétables, indiquant une condition de fluidisation instable. Ces instabilités n'ont pas été observées dans le cas de particules sphériques. Il est raisonnable de déduire que la fluidisation instable est causée par les propriétés anisotropes des particules cylindriques défavorables à leur capacité à fluidiser.

La figure 1.21 récapitule les différents comportements en fluidisation selon les pourcentages volumiques de particules cylindriques. Les régimes identifiés ne sont pas sensibles à la hauteur initiale du lit.

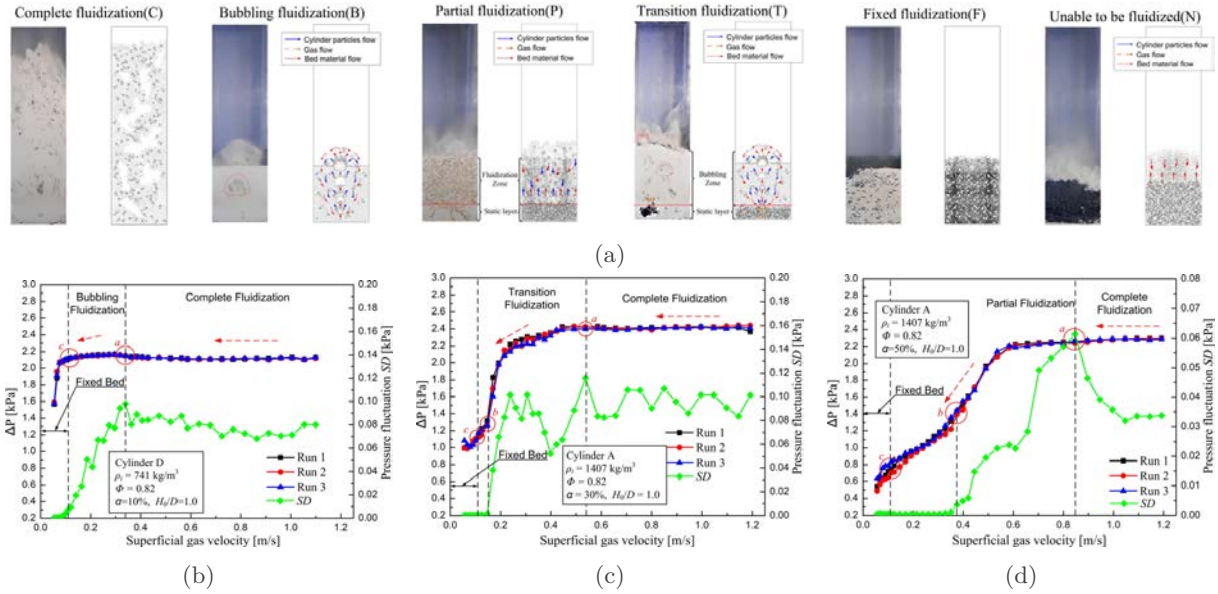


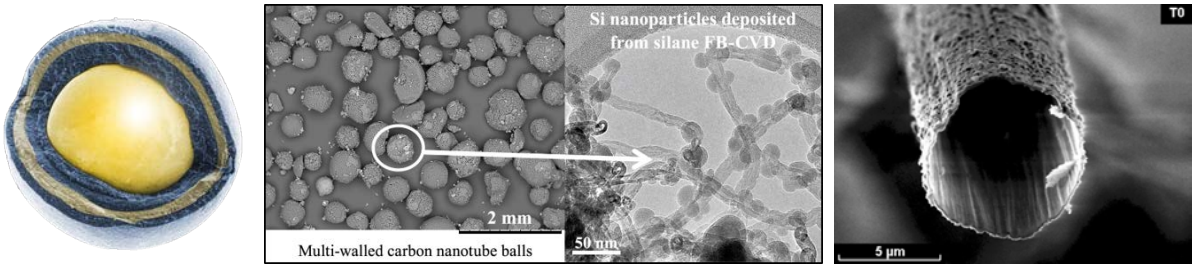
FIGURE 1.21 – a) Régimes de fluidisations observés par Chen *et al.* pour des mélanges contenant b) 10%, c) 30% et d) 50%$_{\text{vol.}}$ de fibres cylindriques [208].

1.6 Dépôts CVD-LF

La fluidisation de particules est un vaste domaine de recherche, toutefois, son application aux dépôts CVD reste relativement limitée. L'utilisation simultanée de la fluidisation gaz/solide et de la CVD implique les contraintes techniques des deux procédés, mais elle offre aussi certains avantages. La fluidisation permet, par exemple, d'obtenir des rendements de dépôt élevés grâce à l'efficacité des échanges de matière et de chaleur gaz/solide. En exploitant les avantages de la fluidisation gaz/solide, les dépôts CVD sont souvent caractérisés par une composition chimique homogène, une uniformité en matière d'épaisseur, un bon recouvrement et une bonne adhérence. Évidemment, ces caractéristiques ne sont observées qu'à condition d'assurer une fluidisation correcte, correspondant principalement à un régime bouillonnant.

Il convient de souligner que les paramètres opérationnels doivent respecter les critères de fluidisation de la charge, mais aussi être compatibles avec les conditions de dépôt CVD. La pression, le gaz porteur et la vitesse superficielle du gaz jouent un rôle crucial dans les deux procédés. Dans le cadre général de la CVD, l'utilisation de basses pressions favorise plutôt des dépôts uniformes [210, 211], tandis qu'une pression trop basse peut entraîner des inhomogénéités dans les phénomènes de fluidisation [212-214]. Le choix du gaz de dilution est également important pour assurer à la fois une fluidisation adéquate (pour permettre un échange thermique suffisant) et des dépôts CVD de qualité. La capacité d'échange et de répartition de la chaleur au sein du lit fluidisé est essentielle pour obtenir une homogénéité thermique tout au long du dépôt. Le diazote s'avère remplir ces critères et ce gaz reste compatible avec l'utilisation des précurseurs CVD choisis. Enfin, le débit total influence fortement le régime de fluidisation et doit être sélectionné de manière à favoriser un régime bouillonnant de préférence. Ce paramètre résulte donc d'un compromis entre une vitesse de gaz suffisante pour fluidiser la charge, sans être trop importante pour ne pas l'emporter, et un flux de précurseurs CVD adapté pour entraîner assez de matière, pour que la réaction ait lieu sur une hauteur suffisante du lit.

La technologie CVD-LF a historiquement trouvé une application pour le revêtement des combustibles nucléaires en oxyde d'uranium dans les années 60 avec les particules BISO (UO_2/PyC poreux/PyC dense) puis TRISO (UO_2/PyC poreux/SiC/PyC dense) [215] (cf. figure 1.22a). Parmi les applications les plus récentes, on retrouve les revêtements CVD-LF dits « *core-shell* » [216-219], l'élaboration de nanotubes de carbone [220] et leur fonctionnalisation de surface [221] (cf. figure 1.22b). Une large littérature est dédiée à l'étude des dépôts de silicium pour l'industrie photovoltaïque [222] ou nucléaire [223] par exemple sur des poudres quasi sphériques. Quelques travaux mentionnent des dépôts CVD-LF sur des fibres de carbone, tels que les recherches menées par M. Willert-Porada de l'université de Bayreuth en Allemagne, qui ont proposé des revêtements en réacteur à parois froides chauffées par micro-ondes de silicium, d'alumine et de nitrure d'aluminium [191, 192, 224] (cf. figure 1.22c).



(a) (b) (c)

FIGURE 1.22 – a) Fractographie colorée d'une particule TRISO (crédit : Idaho National Laboratory). b) Micrographies de dépôts Si sur nanoparticules [225] et c) d'un microtube d'alumine initialement déposé sur fibre de carbone [224].

D'autres études développent des dépôts de nitrure de silicium sur un feutre en fibres de carbone en utilisant une technologie de dépôt en lit fluidisé particulière : dite à « réactions chimiques à solide consommable » [226]. Dans ce cas, les particules solides fluidisées constitutives du lit subissent une transformation chimique et participent directement à la réaction. Le substrat est quant à lui plongé dans le lit de particules (cf. figure 1.23a). Les dépôts Si_3N_4 sont formés par l'intermédiaire de poudre de silicium porté en fluidisation et un mélange gazeux de bromure d'hydrogène (HBr), diazote (N_2) et ammoniac (NH_3). Le lit de particules de Si est maintenu à 600°C et la zone au-dessus des feutres à 1200°C. Les auteurs observent alors un dépôt Si_3N_4 amorphe, dur et compact à la surface des fibres du feutre (cf. figures 1.23b et 1.23c).

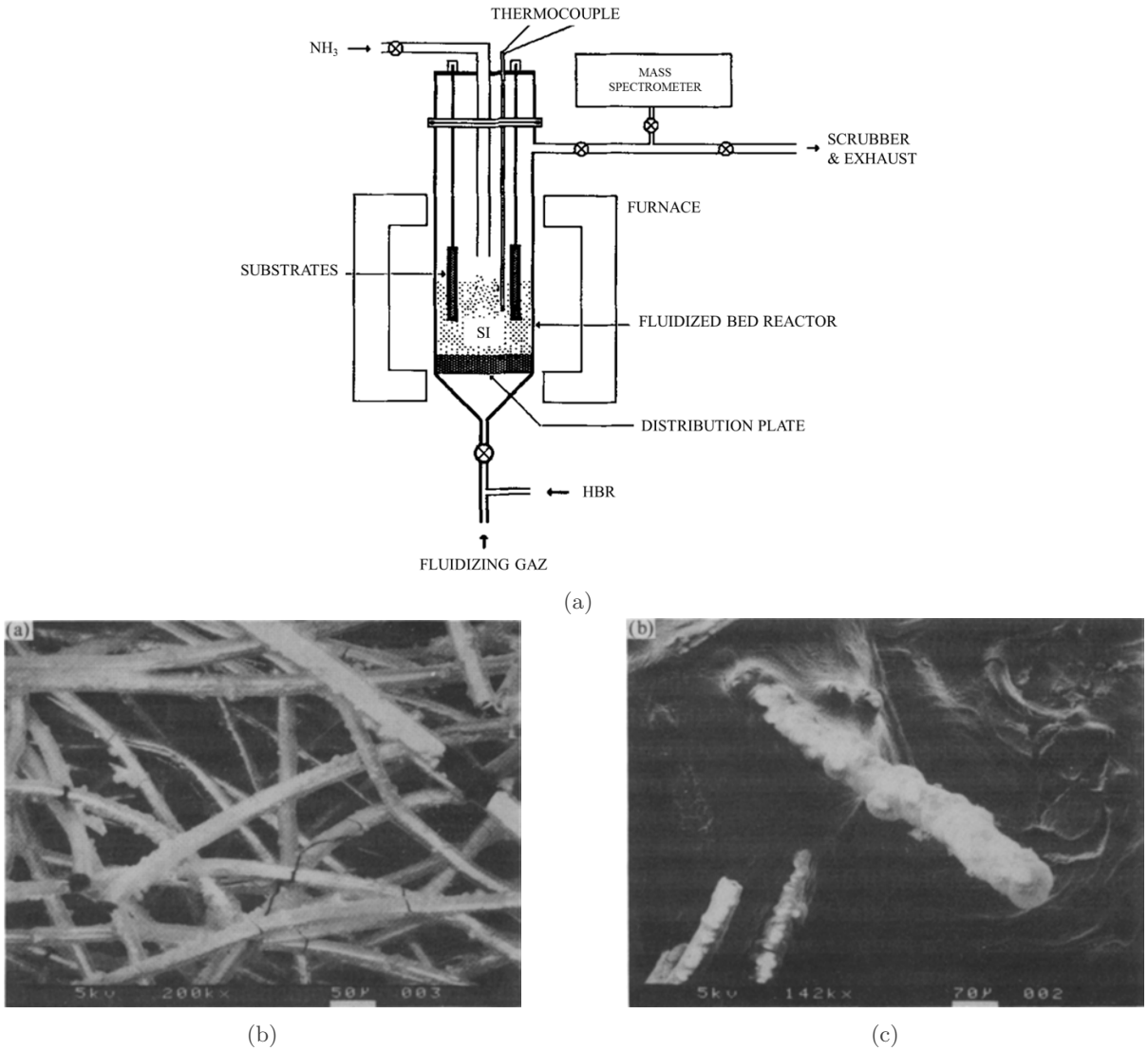


FIGURE 1.23 – a) Détail du réacteur CVD-LF à solide consommable. b) et c) Dépôt Si_3N_4 sur fibres de carbone [226].

Ces travaux de thèse font suite à une précédente étude de dépôt de PyC ex-propane par CVD-LF sur poudre micronique et submicronique cohésive (Al_2O_3 et SiC). Ces travaux ont été réalisés par A. El Mansouri [1] au laboratoire des composites thermostructuraux entre 2018 et 2020. L'objectif de ces travaux était d'obtenir une poudre céramique revêtue PyC utilisable pour des applications slurry-cast/melt infiltration. L'étude propose la description des conditions de fluidisation à l'ambiante et à température élevée des substrats envisagés, ainsi que l'analyse des conditions de dépôt permettant d'obtenir un revêtement PyC ex-propane. Des particules

modèles d'alumine ont été utilisées pour mieux comprendre le procédé. Ensuite, les travaux se sont concentrés sur l'utilisation de poudres de SiC submicroniques impliquées dans la fabrication des composites SiC/SiC. Ces travaux de recherche ont permis de développer et d'implémenter des solutions technologiques sur le réacteur CVD-LF utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse [227, 228]. Les dépôts sur les poudres Al_2O_3 microniques et SiC submicroniques ont permis d'identifier les mécanismes de dépôts particuliers sur substrat poreux agglomérés en lit fluidisé. La majorité des dépôts est menée à 400 mbar à 950°C sous mélange N_2/C_3H_8. Les dépôts PyC présentent une structure laminaire lisse ($OA = 63 \pm 4°$, $L_c = 3,2 \pm 0,1$ nm et $L_a = 4,9 \pm 0,9$ nm) et affichent des rendements compris entre 40% et 70% pour les poudres d'alumine non poreuses. En revanche, grâce à leur grande surface spécifique (100 à 200 $m^2.g^{-1}$), les dépôts sur poudres d'alumine poreuses atteignent des rendements de 100%. Les dépôts PyC sont adhérents et recouvrent toutes les aspérités des poudres y compris les pores ouverts. Enfin, quelques essais préliminaires réalisés par A. El Mansouri démontrent la possibilité de déposer des revêtements sur des fibres courtes [228].

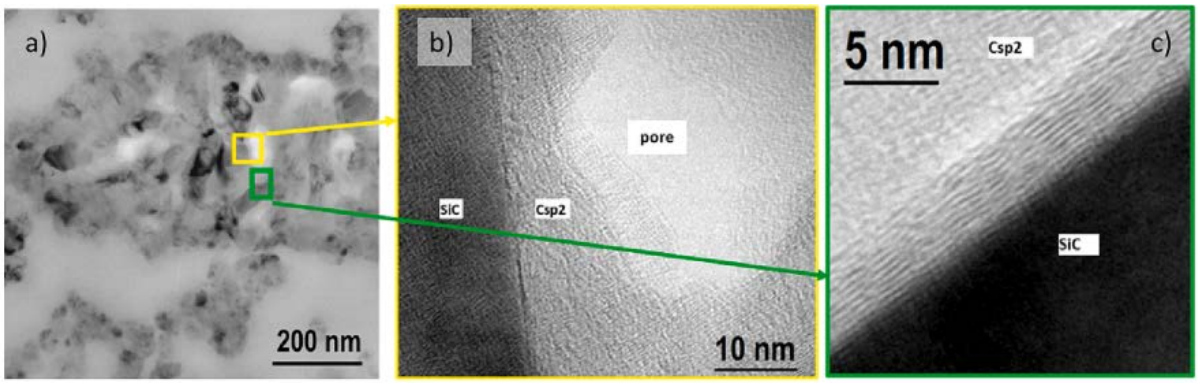


FIGURE 1.24 – Caractérisation MET du pyrocarbone déposé dans les agglomérats de SiC. a) Vue globale d'un agglomérat de poudre de SiC enrobé ; b) gros plan montrant un pore résiduel ; c) gros plan en mode haute résolution montrant l'orientation relativement bonne du carbone sp^2 autour des grains de SiC [219].

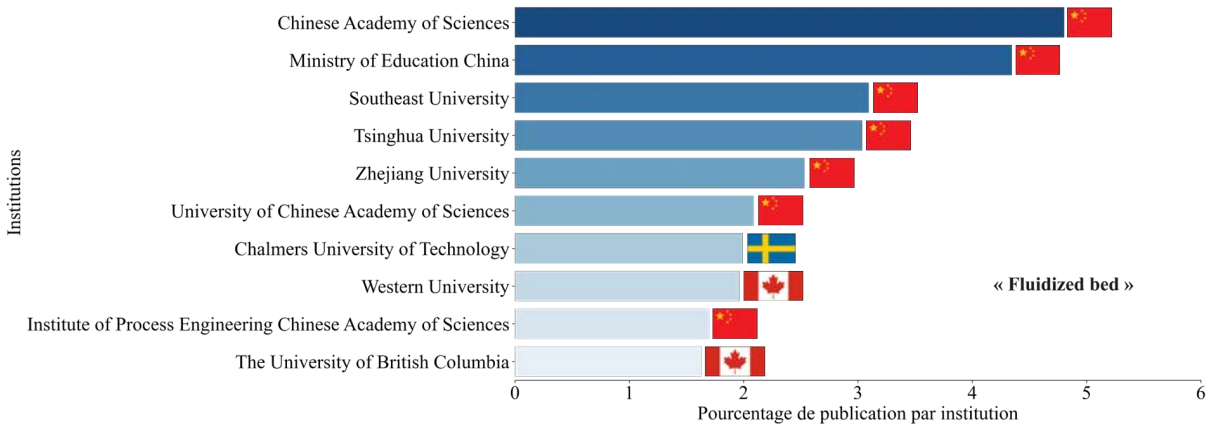
Jusqu'à présent, la littérature scientifique sur les dépôts CVD en lit fluidisé ne mentionne pas l'élaboration de revêtements d'interphase PyC/BN ou prématriciels SiC/Si_3N_4 sur fibres courtes Hi Nicalon de type S. De plus, bien que quelques études numériques proposent d'approcher les particularités de la fluidisation d'objets cylindriques mélangés ou non avec des particules de facteur de forme proche de 1 [208, 209], aucune approche expérimentale n'a été proposée pour étudier le comportement hydrodynamique des particules telles que les fibres courtes en carbure de silicium, ou des particules équivalentes en facteur de forme et en échelle (micrométrique).

L'originalité de ces travaux de thèse réside dans la méthode novatrice développée pour le dépôt d'interphase sur des fibres courtes SiC en utilisant la technique CVD-LF. Cette approche présente plusieurs aspects novateurs. Tout d'abord, le dépôt sur fibres courtes représente un défi technique important en raison de la nature géométrique des substrats. En adaptant la CVD-LF à ces substrats pulvérulents, ces travaux de thèse proposent une solution originale pour obtenir des revêtements céramiques homogènes et de haute qualité. Les études antérieures concernant la fluidisation se sont principalement concentrées sur la poudre quasi sphérique. En développant une approche spécifique pour le dépôt de céramiques sur fibres courtes, cette thèse ouvre de nouvelles perspectives et élargit les connaissances dans ce domaine. Cette approche originale offre également de nouvelles possibilités pour la conception et la fabrication de CMC avec des propriétés et des applications spécifiques.

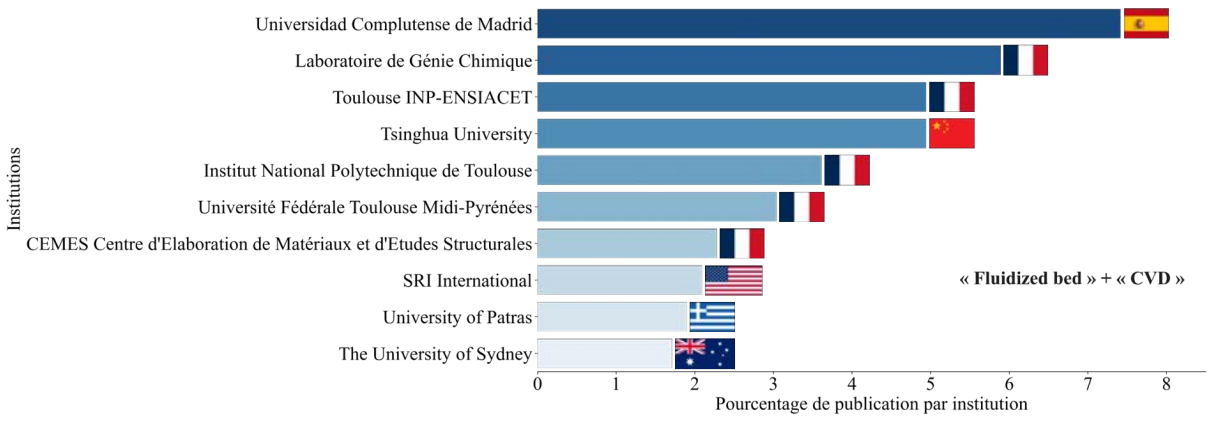
1.7 Statistiques bibliographiques

Cette section examine la littérature scientifique internationale concernant la fluidisation gazeuse et les dépôts CVD en lit fluidisé. Les données présentées dans les figures 1.25a, 1.25c et 1.25e offrent différentes perspectives sur l'importance de la recherche liée au lit fluidisé. Les premières études sur les lits fluidisés remontent aux années 1960, et depuis lors, l'intérêt pour ce domaine n'a cessé de croître en corrélation avec l'augmentation de l'utilisation de ce procédé. En 2017, plus de 2000 articles ont été publiés sur les lits fluidisés en général. Les données indiquent que le CNRS se positionne comme le cinquième plus grand contributeur dans la recherche sur ce sujet. Il convient toutefois de souligner que le procédé de lit fluidisé est vaste et peut englober de nombreuses applications potentiellement éloignées des dépôts CVD-LF.

Les résultats antérieurs sont complétés dans les figures 1.25b, 1.25d et 1.25f en incluant le terme « CVD » (pour Chemical Vapor Deposition) dans les recherches. On peut observer que les publications traitant des deux sujets combinés ont commencé plus tardivement, en 1991, tandis que les travaux sur les dépôts de carbone pyrolytique en lit fluidisé remontent à 1965 [151]. Le nombre d'articles a augmenté en moyenne de 6 par an jusqu'en 2006, puis de plus de 16 par an en moyenne, ce qui reflète une croissance des connaissances et une visibilité accrue du procédé au sein de la communauté scientifique et industrielle. Les travaux de recherche menés en France ont apporté une contribution significative à ce domaine, représentant 13,5% (48 publications) de toutes les publications sur ce sujet. Le Laboratoire de Génie Chimique (LGC UMR 5503), et plus spécifiquement l'équipe de la professeure Brigitte Caussat, fait partie des acteurs les plus actifs dans le domaine de la CVD en lit fluidisé.



(a)



(b)

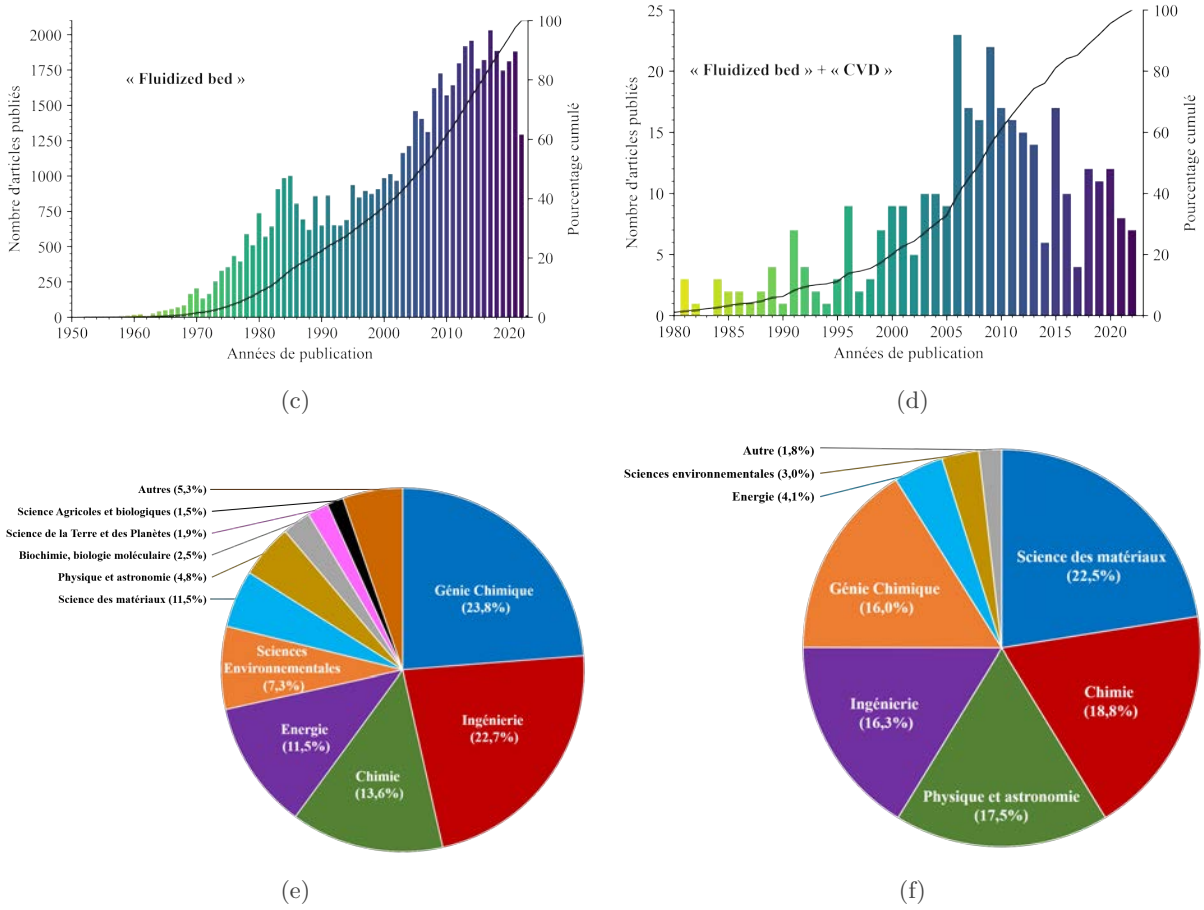


FIGURE 1.25 – Analyse bibliographique du nombre de publications par année sur le sujet : a) « *Fluidized Bed* » et b) « *Fluidized Bed* » + « *CVD* » ; du nombre de publications par institution scientifique sur le sujet : c) « *Fluidized Bed* » et d) « *Fluidized Bed* » + « *CVD* » ; et des catégories des articles scientifiques traitants du sujet : e) « *Fluidized Bed* » et f) « *Fluidized Bed* » + « *CVD* ».

Chapitre

2 Matériaux, méthodes et moyens expérimentaux

Le deuxième chapitre est divisé en quatre volets. Une première section détaille les substrats (fibres courtes et poudres) ainsi que les précurseurs CVD utilisés dans cette étude. Dans une deuxième section, les techniques de caractérisation des substrats et des dépôts sont brièvement exposées, en commençant par les techniques de caractérisation des substrats pulvérulents, suivies des techniques d'imagerie et de spectroscopie électronique, des techniques de spectroscopie vibrationnelles Raman et infrarouge ou l'analyse thermogravimétrique. Dans une troisième section, le fonctionnement du réacteur CVD à lit fluidisé utilisé pour revêtir les particules est décrit, ainsi que les méthodes de traitement des données obtenues à partir du réacteur. Enfin, dans la dernière section, les méthodes utilisées pour les calculs thermodynamiques, qui sont présentés au fur et à mesure de ce mémoire, sont brièvement expliquées.

Table des matières

2.1 Matériaux d'étude **55**
2.1.1 Historique des fibres *Hi Nicalon de type S* 55
2.1.2 Fibres courtes 56
2.1.3 Poudre de SiC 56
2.1.4 Mélanges fibres/poudre 57
2.1.5 Précurseurs CVD 58
2.1.5.1 Éthanol 59
2.1.5.2 Triéthylamine borane (TEAB) 60
2.1.5.3 Triéthylsilane (TES) 61
2.2 Méthodes et moyens de caractérisation **61**
2.2.1 Caractérisation des solides pulvérulents 61
2.2.1.1 Granulométrie laser 62
2.2.1.2 Granulométrie par analyse d'image 62
2.2.1.3 Masses volumiques 63
2.2.1.4 Propriétés rhéologiques 64
2.2.1.5 Classification des poudres 66
2.2.2 Imagerie et spectroscopie électronique 67
2.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB) 68
2.2.2.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) . . . 69
2.2.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET) 70
2.2.2.4 Diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS) 72
2.2.2.5 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) 73
2.2.2.6 Spectroscopie d'électrons induits par rayons X (XPS) 76
2.2.2.7 Spectrométrie d'électrons Auger (AES) 78

2.2.2.8 Analyse X par microsonde de Castaing 78
2.2.3 Spectroscopie Raman 79
2.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) 80
2.2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 81
2.3 Réacteur CVD à lit fluidisé 83
2.3.1 Description de l'installation 83
2.3.2 Traitement des données de perte de charge 85
2.4 Calculs thermodynamiques 87

2.1 Matériaux d'étude

2.1.1 Historique des fibres *Hi Nicalon de type S*

Nippon Carbon (日本カーボン株式会社 en japonais, abrégé *NCK*) est une entreprise japonaise spécialisée dans la production de carbone et de produits à base de carbone. Elle a été fondée en 1915 et est devenue l'un des principaux fournisseurs de carbone et de produits à base de carbone dans le monde. L'entreprise est connue pour sa technologie de pointe et ses produits de qualité supérieure, utilisés dans une variété d'industries, notamment l'automobile, l'aérospatiale, l'énergie et l'électronique. Nippon Carbon a également été pionnière dans le développement de matériaux à base de carbone pour l'environnement et l'efficacité énergétique. En 1927, la société réussit, pour la première fois au Japon, à produire des électrodes en graphite artificiel, technologie qui constitue toujours son activité principale. L'entreprise est spécialisée dans l'élaboration de graphites de différents grades de pureté, et dans la mise en forme de pièces diverses en graphite (électrodes, feuilles, éléments de four, paliers de pompes, poudres, feutres, fibres, tissus, etc...). Ses principaux clients sont les industriels de la sidérurgie est-asiatiques (électrodes). Ses travaux de recherche et développement lui permettent de proposer plusieurs technologies originales ou peu développées (fibres céramiques en carbure de silicium, composites carbone-carbone, etc...).

En 1962, Nippon Carbon industrialise la première fibre de carbone, appelée « *Carbolon* » et la première fibre continue de carbure de silicium en 1983, appelée « *Nicalon* ». Les fibres de carbure de silicium sont très résistantes à la traction, possèdent un module élastique élevé et une bonne stabilité thermique. Elles sont donc considérées comme des matériaux prometteurs pour renforcer les composites à matrice céramique. Nippon Carbon produit ces fibres par pyrolyse de polymères, ce qui leur donne l'avantage d'être souples et de présenter un diamètre fin par rapport aux fibres produites par d'autres méthodes comme le dépôt chimique en phase vapeur ou le frittage. La fibre « *Nicalon* », composée de Si+C+O et produite à partir de polycarbosilane (PCS), a été largement utilisée dans les matériaux résistants à la chaleur et le renforcement des composites à matrice céramique.

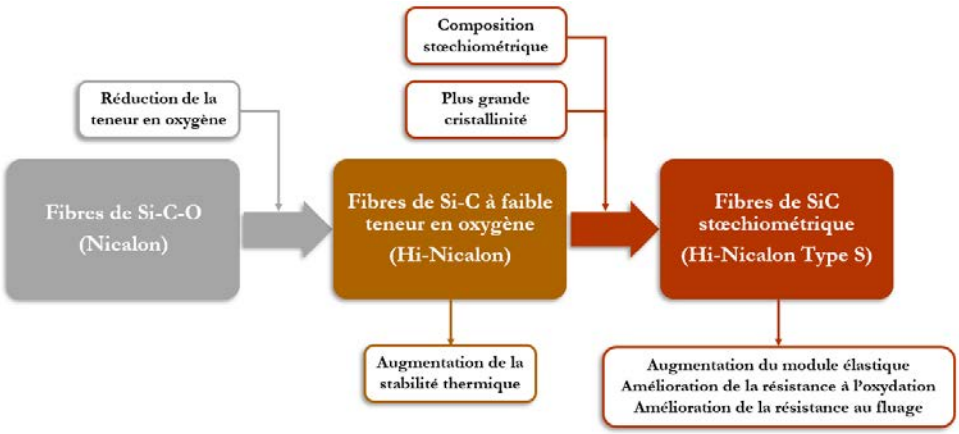


FIGURE 2.1 – Schéma du développement des fibres de SiC de Nippon Carbon. Adapté de [31].

La fibre de SiC à faible teneur en oxygène, *Hi-Nicalon*, a été mise au point au début des années 90. Les figures 2.1 et 2.2 présentent l'historique du développement de la fibre de SiC de Nippon Carbon. La fibre *Hi-Nicalon* a un module d'élasticité et une résistance au fluage plus élevés, et une stabilité thermique bien meilleure que celle de la fibre *Nicalon*. La *Hi-Nicalon* a été fourni pour améliorer les propriétés mécaniques des CMC. Sur la base de l'étude des propriétés thermomécaniques de fibres à divers taux C/Si, la fibre avec un rapport atomique C/Si de 1,05 a été sélectionnée comme la plus performante sous hydrogène. Cette fibre est pyrolysée à haute

température et les cristaux de SiC se développent sans diminuer la résistance de la fibre. Cette fibre de SiC quasi stœchiométrique et hautement cristalline est appelée « *Hi-Nicalon type S* ». Après élaboration, une couche d'ensimage en PolyAcétate de Vinyle (PVA) est déposée sur le fil pour faciliter sa manipulation, son bobinage et son tissage.

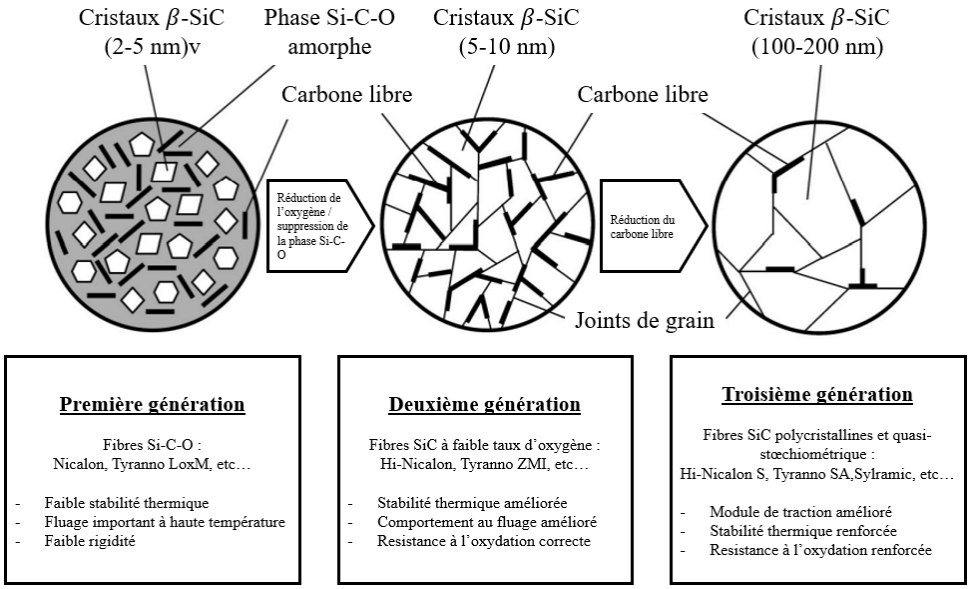


FIGURE 2.2 – Schémas du développement de la microstructure des fibres SiC. Adapté de [3].

En 2012, Safran et General Electric ont annoncé la création d'une coentreprise (NGS Advanced Fibers) avec Nippon Carbon pour fabriquer et vendre des fibres de carbure de silicium [229].

2.1.2 Fibres courtes

Dans le cadre de cette étude, les dépôts céramiques sont réalisés sur des fibres courtes de carbure de silicium (cf. figure 2.3c). Ces fibres sont essentiellement issues de chutes de préformes fibreuses tissées ou de bobines non utilisées, lesquelles sont broyées afin d'atteindre des longueurs de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Le processus de broyage produit des fibres courtes avec une grande dispersion de longueur (20 à 1000 µm) centrée autour de 150 µm et des diamètres allant de 12 à 25 µm (cf. figure 2.4). Une population de courts fragments de fibres (de longueurs et diamètres proches) apparaît sur les résultats de la distribution granulométrique, tant sur le diamètre des fibres (entre 20 et 30 µm) que sur leur longueur (entre 30 et 50 µm).

2.1.3 Poudre de SiC

Les poudres de carbure de silicium utilisées sont de deux types :

- La poudre **Lam Plan** (cf. figure 2.3a) constituée de carbure de silicium α (*FEPA 220* de LAM PLAN). La poudre est caractérisée par un diamètre médian : $D_{50} = 76{,}2$ µm et un diamètre de Sauter : $D_{3,2} = 71{,}0$ µm (cf. figure 2.4). Ses autres propriétés sont données dans le tableau 2.1.
- La poudre **Fiven** (cf. figure 2.3b) constituée de carbure de silicium α (*SIKA TECH* de Fiven). La poudre est caractérisée par un diamètre médian : $D_{50} = 61{,}2$ µm et un diamètre de Sauter : $D_{3,2} = 78{,}4$ µm (cf. figure 2.4). Ses autres propriétés sont données dans le tableau 2.1.

Les deux poudres sont extrêmement semblables en termes de granulométrie. Les distributions granulométriques des poudres sont ensuite réduites par tamisage entre 50 et 100 µm.

2.1.4 Mélanges fibres/poudre

Les propriétés des fibres courtes et des poudres sont présentées dans le tableau 2.1. Dans le cas des mélanges et afin d'assurer une bonne homogénéité, les mélanges sont homogénéisés dans le lit fluidisé à une vitesse supérieure à U_{mf} pendant plusieurs minutes (cf. figure 2.3d). La distribution granulométrique bimodale dans le cas des diamètres et des longueurs des fibres courtes dans la figure 2.4 est attribuable à la confusion du diamètre avec la longueur et inversement dans le cas des fibres courtes avec un facteur de forme proche de 1.

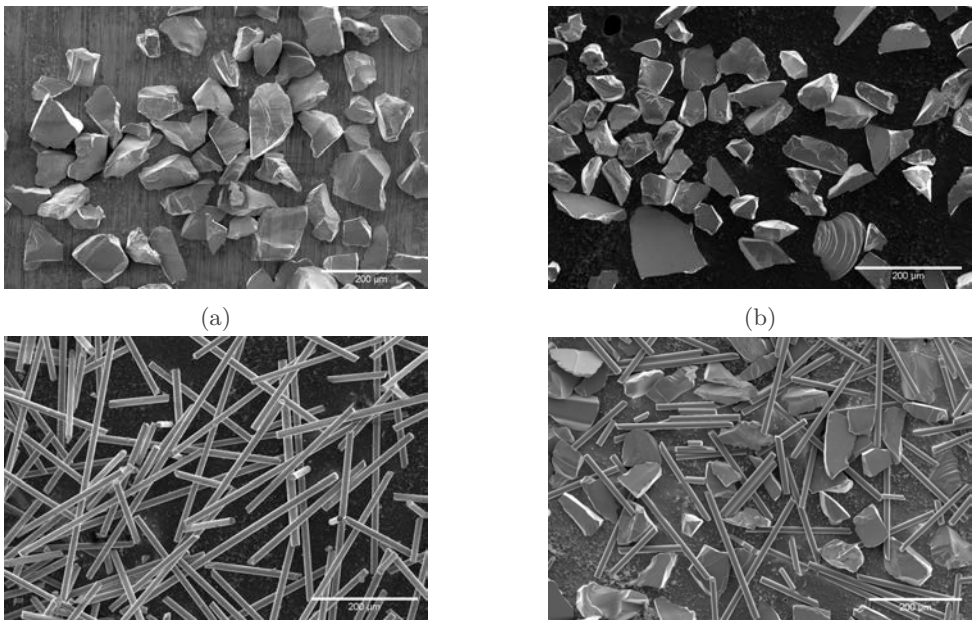


FIGURE 2.3 – Micrographie MEB en électrons secondaires a) de poudres de SiC Lam Plan, b) de poudres Fiven, c) de fibres courtes broyées et désensimées et d) d'un mélange de fibres courtes et de poudres Lam Plan.

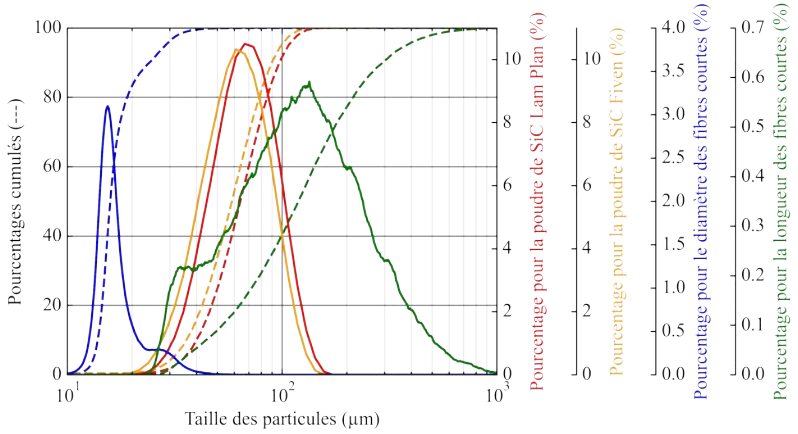


FIGURE 2.4 – Granulométrie des poudres SiC (Lam Plan en rouge et Fiven en orange) et des fibres courtes (diamètres en bleu et longueurs en vert).

TABLEAU 2.1 – Propriétés granulométriques, géométriques et de coulabilités des fibres courtes et des poudres SiC.

		Fibres courtes	**Poudre Lam Plan**	**Poudre Fiven**
Géométrie	Forme	Cylindrique	Facettés	Facettés
	Sphéricité (Ψ_s)	$\sim$ 0,67	$\sim$ 0,9	$\sim$ 0,9
	Facteur de forme (F_F)	$\geq$ 10	$\sim$ 1	$\sim$ 1
Longueurs (μm)	L_{min}	24,4	NA	NA
	L_{moy}	152,2	NA	NA
	L_{max}	2271,6	NA	NA
	L_{10}	44,3	NA	NA
	L_{50}	118,9	NA	NA
	L_{90}	293,7	NA	NA
	$L_{3,2}$	388,0	NA	NA
Diamètres (μm)	D_{min}	7,34	24,1	18,0
	D_{moy}	17,6	75,4	63,7
	D_{max}	92,8	186,0	149,1
	D_{10}	13,9	47,1	37,6
	D_{50}	15,9	76,2	61,2
	D_{90}	24,1	120,0	93,8
	$D_{3,2}$	21,2	71,0	78,4
Surface spécifique (10^{-2} $m^2.g^{-1}$)	S_s	8,25 $\pm$ 0,04	3,62 $\pm$ 0,02	3,30 $\pm$ 0,01
masse volumiques ($g.cm^{-3}$)	$\rho_{tassée}$	0,866 $\pm$ 0,006	1,773 $\pm$ 0,013	1,728 $\pm$ 0,008
	$\rho_{aérée}$	0,584 $\pm$ 0,003	1,642 $\pm$ 0,007	1,426 $\pm$ 0,007
Coulabilité	HR	1,482 $\pm$ 0,014	1,079 $\pm$ 0,008	1,212 $\pm$ 0,009

2.1.5 Précurseurs CVD

Plusieurs précurseurs (gazeux ou liquides dans les conditions standards de pression et de température) sont utilisés dans le cadre de ces travaux. Introduits, *in fine*, à l'état gazeux par évaporation directe via un évaporateur commercial, les précurseurs liquides sont stockés dans des bonbonnes sous vide directement connectées à l'évaporateur. L'éthanol ou le propane, le triéthylamine borane (TEAB) et le triéthylsilane (TES) sont respectivement utilisés pour réaliser les dépôts PyC, BN et SiC (et Si_3N_4).

Lors de l'utilisation de précurseurs liquides, un des paramètres clés est la pression de vapeur saturante (P_{vap}). Cette quantité peut être calculée à partir de la température (T) du précurseur, de l'enthalpie de vaporisation (ΔH_{vap}), et d'un point de pression de vapeur (P_0) à une température (T_0) par la relation de Clausius [1]-Clapeyron [2] intégrée en considérant que ΔH_{vap} ne dépend pas de la température [230] :

1. *Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822 - †1888) physicien prussien, connu pour ses contributions majeures en thermodynamique.*
2. *Émile Clapeyron (1799 - †1864) ingénieur et physicien français.*

$$ln\left(\frac{P_{vap}}{P_0}\right) = -\frac{\Delta H_{vap}}{\mathcal{R}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \tag{2.1}$$

Sur la base de l'équation de Clausius-Clapeyron, Louis Charles Antoine[3] a proposé une légère modification introduisant un nouveau paramètre C [231]. Des règles simples ont été proposées afin de relier ce paramètre C au point d'ébullition de certains composés liquides [232, 233]. Malheureusement, ces règles ne sont pas assez fiables et la seule façon de trouver le paramètre C est d'effectuer des régressions linéaires à partir de mesures expérimentales [234].

$$log_{10}(P_{vap}) = A - \frac{B}{T + C} \tag{2.2}$$

Où A, B, et C sont les constantes d'Antoine définies sur une plage de température donnée. Lorsque $C = 0$, l'équation d'Antoine revient à celle de Clausius-Clapeyron. Les valeurs des coefficients A, B, et C sont connues pour de nombreuses espèces, mais ne sont généralement valables que sur une plage de température réduite. L'équation d'Antoine ne doit pas être utilisée en dehors de l'intervalle de validité des coefficients. En effet, une extrapolation des données au-delà des limites peut mener à des résultats incohérents [234].

2.1.5.1 Éthanol

L'éthanol est à la fois le précurseur choisi des dépôts PyC, mais également le précurseur de test qui permet de valider le bon fonctionnement de l'évaporateur. Largement utilisé à l'échelle du laboratoire, l'éthanol est un solvant peu coûteux, potentiellement biosourcé et surtout peu dangereux comparé à ses homologues chlorés, acides, toxiques, corrosifs, etc... Ce précurseur est caractérisé par une enthalpie de vaporisation $\Delta H_{vap} = 42,355 \pm 0,087$ kJ.mol^{-1} (calculée à partir d'une moyenne des références : [235-242]) et une pression de vapeur $P_0 = 29,3$ kPa à $T_0 = 50$°C. La pression de vapeur est aussi déterminée grâce à l'équation d'Antoine à partir de la moyenne des coefficients proposés par C. Kretschmer [243] et D. Ambrose [244] valables entre environ 20 et 100°C : $A = 5,30953$, $B = 1634,541$ et $C = -43,3075$. Entre 100 et 200°C, Ambrose *et al.* [245] proposent de nouveaux coefficients : $A = 4,92531$, $B = 1432,526$, et $C = -61,819$. La figure 2.5 présente les courbes de pression de vapeur en fonction de la température calculée avec l'équation de Clausius-Clapeyron (cf. équation 2.1), l'équation d'Antoine (cf. équation 2.2) et à partir de la base de données *Fluidat.com* de Bronkhorst.

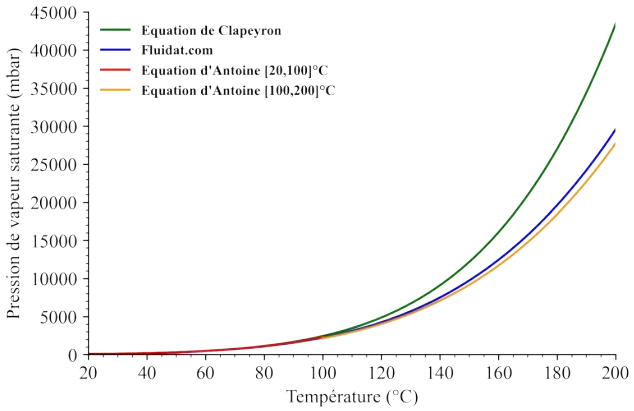


FIGURE 2.5 – Pression de vapeur saturante de l'éthanol calculée entre 20 et 200°C avec l'équation de Clapeyron (en vert), l'équation d'Antoine (en rouge et orange) et à partir de la base de données Fluidat.com de Bronkhorst (en bleu).

3. *Louis Charles Antoine (1825 - †1898) physicien et ingénieur du génie de la Marine française.*

2.1.5.2 Triéthylamine borane (TEAB)

Le triéthylamine borane (TEAB) de formule chimique $(C_2H_5)_3N{:}BH_3$, est fourni par Sigma Aldrich avec une pureté de 97%. Le précurseur se présente sous la forme d'un liquide transparent jaune clair. De masse volumique $\rho = 0,777$ g.cm^{-3} à 25°C, le TEAB est manipulé dans une salle ventilée, l'opérateur est alors muni de gants, d'une blouse et d'un masque à gaz avec cartouche de type *ABEK*. Les déchets souillés au TEAB sont conservés quelques jours sous sorbonne avant d'être évacués avec les autres déchets chimiques.

Le TEAB présente de nombreux avantages par rapport aux précurseurs traditionnellement utilisés pour les dépôts BN (BCl_3+NH_3 principalement). Non chloré, moins dangereux, moins nocif et moins corrosif envers l'installation CVD, le TEAB est toutefois inflammable, nocif en cas d'ingestion, de contact cutané ou d'inhalation, provoque de graves brûlures de la peau, de graves lésions des yeux et est sensible à l'oxygène. Au contact de l'air, le précurseur forme une poudre blanche solide d'oxyde de bore (B_2O_3) et d'hydroxyde de bore ($H_xB_yO_z$) solubles dans l'eau chaude. Cette caractéristique rend son utilisation particulièrement compliquée lors des étapes de remplissage des bonbonnes de précurseurs, de purge de l'évaporateur ou de toute autre maintenance nécessitant une mise à l'air des éléments pouvant contenir des traces de TEAB. Les conduits de faible diamètre sont très souvent obstrués par cette poudre et l'expérience de dépôt peut être brutalement arrêtée. Un protocole de nettoyage des éléments sensibles (dans l'évaporateur tout particulièrement) est mis en place afin d'éviter toute obstruction prématurée des conduits. Une purge complète est réalisée à l'eau déminéralisée chaude et à l'éthanol avant et après chaque manipulation. En prenant ces précautions, il est possible de réduire la fréquence de changement des pièces et assurer une bonne maintenance du réacteur à lit fluidisé.

Le TEAB présente aussi un inconvénient de taille vis-à-vis de sa pression de vapeur. Effectivement, avec une enthalpie de vaporisation $\Delta H_{vap} = 60,25 \pm 2,09$ kJ.mol^{-1} [246, 247] et des coefficients d'Antoine $A = 4,29888$, $B = 1808,4$, et $C = -73,15$ valables entre 90 et 150°C [247], le TEAB est très peu volatil. Entre 20 et 200°C, il affiche une faible pression de vapeur : P_{vap}(100°C)= 19 mbar seulement, en considérant l'équation de Clapeyron (cf. figure 2.6). Son évaporation nécessite de hautes températures pour la cellule d'évaporation et sur les canalisations du précurseur évaporé afin d'éviter toute recondensation. À ces températures, l'intégrité des joints est mise à mal et les éléments de bridage sont susceptibles d'être dégradés.

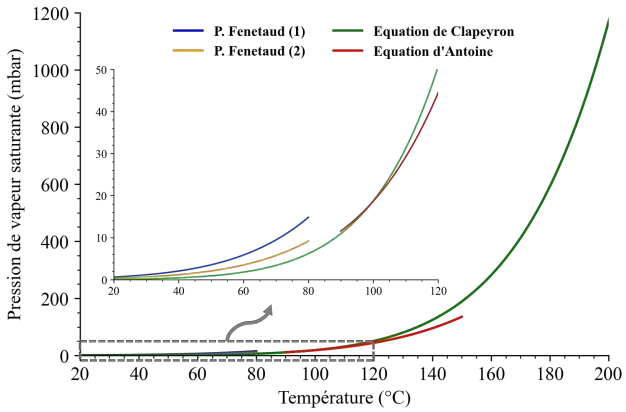


FIGURE 2.6 – Pression de vapeur saturante du triéthylamine borane calculée entre 20 et 200°C avec l'équation de Clapeyron (en vert), à partir des travaux de P. Fenetaud [248] (en bleu et orange) et l'équation d'Antoine (en rouge).

2.1.5.3 Triéthylsilane (TES)

Le triéthylsilane (TES) de formule chimique $(C_2H_5)_3SiH$, utilisé dans ces travaux est fourni par Sigma Aldrich avec une pureté de 99%. Liquide à température ambiante, le précurseur affiche une enthalpie de vaporisation $\Delta H_{vap} = 37,4 \pm 0,6$ kJ.mol^{-1} [249]. Le TES est manipulé dans une salle ventilée balisée, l'opérateur est alors muni de gants, d'une blouse et d'un masque à gaz avec cartouche de type *ABEK*. Les déchets souillés au TES sont conservés quelques jours sous sorbonne avant d'être évacués avec les autres déchets chimiques.

Le TES est une solution beaucoup moins agressive chimiquement que le méthyltrichlorosilane (MTS) généralement utilisé pour les dépôts SiC. Bien qu'inflammable et pouvant provoquer des irritations cutanées ou oculaires, le TES ne présente pas de toxicité aiguë (orale, dermale ou respiratoire) et reste moins corrosif que le MTS. De même, là où le MTS est complètement toxique par inhalation, le TES ne peut provoquer qu'une irritation des voies respiratoires. Évidemment, les caractéristiques HSE du TES par rapport au MTS ne sont que relatives. Le TES reste un produit chimique qu'il convient de manipuler avec la même prudence que ses homologues plus dangereux. Le TES n'est pas aussi sensible à l'air que peut l'être le TEAB, sa manipulation est donc plus facile. De plus, le TES est beaucoup plus volatile que le TEAB : $P_{vap}(100°C) = 963$ mbar en considérant l'équation de Clapeyron. Son évaporation est donc plus simple, il est possible d'atteindre de hautes pressions de vapeur à des températures de cellule d'évaporation modérées (cf. figure 2.7).

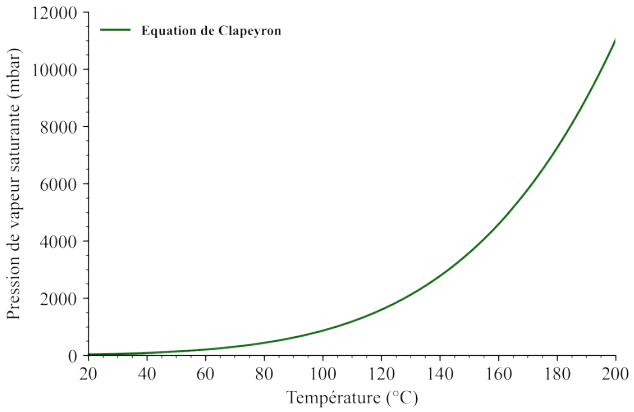


FIGURE 2.7 – Pression de vapeur saturante du triéthylsilane calculée entre 20 et 200°C avec l'équation de Clapeyron.

2.2 Méthodes et moyens de caractérisation

2.2.1 Caractérisation des solides pulvérulents

La taille des particules est sans aucun doute le paramètre le plus important pour caractériser une poudre. Ces particules peuvent être de forme simple et régulière, comme une sphère, ou plus complexe. Si le but est de caractériser une particule sphérique, il paraît évident d'utiliser son diamètre. En revanche, dès que la géométrie de la particule s'éloigne d'une sphère parfaite, le nombre de paramètres nécessaires à la description géométrique d'une particule augmente. Plus la forme se complexifie et plus il faut de paramètres. Ainsi, pour un grain de forme irrégulière, il existe une multitude de définitions des différents diamètres équivalents et facteurs de forme.

2.2.1.1 Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique créée dans les années 1970. De façon générale, la granulométrie permet de mesurer la taille des particules, ou plus exactement leurs rayons. La granulométrie laser, permet la mesure de tailles comprises entre 0,05 et 900 µm et est bien plus précise que la technique par tamis.

La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. D'après la théorie de Fraunhofer [4], où :

- Les particules sont considérées sphériques, non poreuses et opaques
- Ces particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde
- Les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres
- Les particules sont animées d'un mouvement aléatoire
- Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité, quelle que soit leur taille.

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite, plus l'angle de diffraction est grand. La norme ISO 13320 [250] précise la théorie et les bonnes conditions d'utilisation des granulomètres laser.

L'analyse est donc essentiellement réservée aux particules de rapport longueur/largeur ou diamètre/longueur ou de facteur de forme de manière générale proche de 1. Le granulomètre utilisé dans ces travaux pour les mesures sur poudre seulement est le granulomètre *Analysette 22 nanotec* de chez Fritsch. L'appareil est équipé de lasers permettant de couvrir une plage de mesure de 0,06 à 600 µm. Les analyses sont uniquement réalisées en voie liquide. Il est donc nécessaire de disperser correctement les poudres dans un solvant (eau déminéralisée) avant leur introduction dans le dispositif.

2.2.1.2 Granulométrie par analyse d'image

Dans le cas de particules non sphériques, poreuses ou opaques, la granulométrie laser n'est plus adaptée. Il est alors utile de faire appel à d'autres techniques d'analyse granulométrique. L'une d'elles consiste à disperser les particules à analyser en voie aqueuse dans un solvant (avec ou sans agent dispersant) ou dans une solution gélifiante ou bien en voie sèche, par jet d'air sur un substrat sec. En complément, l'appareil doit être équipé d'un moyen de prise d'image comme un microscope optique afin d'acquérir une image relativement étendue des particules dispersées. L'image est ensuite analysée par un logiciel de traitement d'images pour extraire les données représentatives des particules.

Cette technique est particulièrement adaptée aux fibres courtes. L'analyse est réalisée grâce à la dispersion des fibres courtes dans une solution gélifiante qui piège les fibres horizontalement dans un récipient de type boite de Petri. L'analyse d'image est ensuite réalisée sur une prise de vue de cette solution chargée en fibres courtes. Suivant un seuillage, une segmentation et une binarisation de l'image, il est possible d'extraire les données morphologiques des fibres courtes analysées telles que : leurs longueurs, leurs diamètres, leurs surfaces projetées, le facteur de forme, les sphéricités, etc ...

Les analyses granulo-morphologiques ont été réalisées par deux prestataires extérieurs : le Service Analyse et Procédé du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC-SAP) équipé d'un appareil *Morphologi G3S* de chez Malvern Instrument et Fasep équipé d'un équipement développé par leurs soins. Ces instruments d'analyses granulo-morphologiques sont tous deux

4. *Joseph von Fraunhofer (1787 - †1826) opticien et physicien bavarois, inventeur du spectroscope avec lequel il découvrit les raies d'absorption du spectre solaire.*

capables de déterminer des dispersions en longueur et diamètre des fibres courtes. Le système *Morphologi G3S* de chez Malvern Instrument est en plus capable de déterminer un rapport détaillé particule par particule avec des informations supplémentaires telles que le facteur de forme, l'aire projetée, la circularité, la rectitude des fibres, etc ...

2.2.1.3 Masses volumiques

La masse volumique d'un solide divisé est un critère important qui détermine l'intensité des forces gravitationnelles s'appliquant sur chaque particule. Cette caractéristique intervient directement dans les propriétés d'écoulement d'une poudre ou sur la facilité de mise en mouvement des particules lors de la fluidisation. Au sein d'un milieu granulaire, il existe différentes porosités qui peuvent se manifester à différentes échelles :

- **Porosité interne** χ (porosité intraparticulaire) : les particules solides peuvent comporter des cavités, ouvertes ou non vers l'extérieur, appelées pores
- **Porosité externe** ϵ (vide interparticulaire) : le volume d'un amas de particules au repos comprend le volume des particules et le vide interparticulaire (espace interstitiel entre les particules).

Par conséquent, il est possible de distinguer plusieurs masses volumiques [139] :

- **Masse volumique vraie d'une particule** $\rho_{\textbf{vraie}}$: il s'agit de la masse volumique du matériau qui constitue les particules solides (les porosités internes et externes sont exclues). La masse volumique vraie peut être déterminée par des méthodes pycnométriques qui consistent à mesurer le volume et la masse du solide. Le volume est déterminé en utilisant un fluide capable de pénétrer à l'intérieur de la couche de particules pour remplir toute la porosité (interne et externe). Pour les solides divisés, on utilise souvent la méthode de pycnométrie à hélium puisque ce dernier présente un faible diamètre atomique, ce qui lui permet de pénétrer dans les très petites cavités.
- **Masse volumique apparente d'une particule** $\rho_{\textbf{app}}$: elle correspond au rapport entre la masse de la particule et le volume de son enveloppe aérodynamique comprenant le volume du solide et la porosité interne (la porosité externe est exclue). Si les particules ne sont pas poreuses, il y a égalité entre les masses volumiques vraie et apparente. La méthode la plus précise pour mesurer la masse volumique apparente des particules est la pycnométrie au mercure. En effet, à basse pression, le mercure peut remplir le vide interparticulaire mais ne pénètre pas dans la porosité interne. Les masses volumiques ρ_{app} et ρ_{vraie} sont liées par la relation suivante :

$$\rho_{\text{app}} = (1 - \chi)\rho_{\text{vraie}} \tag{2.3}$$

- **Masse volumique en vrac d'une poudre** $\rho_{\textbf{vrac}}$: elle est définie comme le rapport entre la masse du lit de poudre et le volume total de la couche incluant le volume du solide ainsi que les porosités interne et externe. Cette masse volumique est fonction du degré de tassement du lit de particules. Il faut donc distinguer la masse volumique aérée, ou non tassée ($\rho_{\text{aérée}}$) et la masse volumique tassée ($\rho_{\text{tassée}}$). Ces masses volumiques peuvent être déterminées par un test de tassement. Les masses volumiques ρ_{vrac}, ρ_{app} et ρ_{vraie} sont liées par la relation suivante :

$$\rho_{\text{vrac}} = (1 - \varepsilon)\rho_{\text{app}} = (1 - \varepsilon)(1 - \chi)\rho_{\text{vraie}} \tag{2.4}$$

2.2.1.4 Propriétés rhéologiques

Afin de permettre une meilleure compréhension de la coulabilité des poudres, différentes méthodes peuvent être utilisées afin de reproduire différents niveaux de contraintes sur les poudres. L'aptitude à l'écoulement n'est pas une caractéristique intrinsèque des solides pulvérulents ; c'est une propriété qui dépend du processus et qui est liée non seulement aux propriétés physiques du matériau lui-même (taille, forme, densité, surface, etc...), mais aussi aux spécificités de leur manipulation [251]. Par conséquent, divers indices sont proposés pour définir la capacité d'écoulement, notamment l'angle de repos, le rapport de Hausner, l'indice de Carr, la fonction d'écoulement, la vitesse critique de remplissage, etc...

Les solides divisés adoptent principalement deux comportements lorsqu'ils occupent un espace fermé ; soit ils sont dispersés de façon aérée (c'est-à-dire que les particules sont naturellement reparties sans aide extérieure, comme le sable d'un sablier), soit les particules sont disposées de la façon la plus compacte qu'elles aient pu atteindre, on dit alors qu'elles sont tassées.

Pour reproduire un lit de poudre tassé, on peut citer : les testeurs de compactage ou la compression uniaxiale. Pour un lit de poudre aérée, il y a : l'angle de repos, le compactage vibratoire, le débit à travers une ouverture, le tambour rotatif, le test de fluidisation sur tambour rotatif ou le lit fluidisé. Différents paramètres ou indices peuvent être obtenus à partir de ces testeurs, tels que l'angle de repos, le rapport de Hausner (HR, cf. équation 2.5), l'indice de Carr ($1 - HR$), l'énergie d'écoulement de base, l'indice de fluidité, l'indice de débit, la qualité de fluidisation et l'indice d'aération. Chacun d'entre eux permet d'estimer et/ou quantifier le comportement d'écoulement dans différentes situations d'aération de la poudre [252].

Les méthodes disponibles pour reproduire un lit de poudre aérée sont beaucoup moins variées. Effectivement, la détermination d'un état aéré est sujette à interprétation et la mesure est, par conséquent, délicate. Plusieurs états aérés peuvent être obtenus notamment à cause de la méthode d'écoulement de la poudre ou des récipients utilisés. Les vides interparticulaires peuvent s'effondrer lorsque le matériau est secoué, ce qui entraîne une réduction du volume mesuré et donc une augmentation de la masse volumique aérée mesurée. En conséquence, la méthode utilisée doit être scrupuleusement précisée et si possible être répétable. Dans le cas contraire, les erreurs de mesure et/ou de répétabilité doivent être intégrées.

Le rapport de Hausner et l'indice de Carr sont deux méthodes empiriques étroitement liées qui permettent d'évaluer le comportement d'écoulement à partir des masses volumiques apparentes [252]. Largement utilisés et répandus en raison de la simplicité et de la rapidité de la mesure, les deux ratios de compression ont été obtenus dans le cadre de réflexions très différentes. C. Jelleff Carr [5] a suggéré en 1965 « *[...] il est évident que la compressibilité est une caractéristique d'écoulement très importante [...] plus un matériau est compressible, moins il sera fluide* » [253]. Introduit par H.H. Hausner [6] en 1967 lors de l'étude des poudres de cuivre, l'indice HR a été décrit comme : « *un indicateur de la condition de friction entre les particules de poudre* » [254]. Le rapport de Hausner peut être défini comme le rapport entre la masse volumique tassée et la masse volumique aérée, comme suit :

$$HR = \frac{\rho_{\text{tassée}}}{\rho_{\text{aérée}}} \tag{2.5}$$

Plusieurs classifications d'aptitude à l'écoulement sont proposées selon la valeur de l'indice de Hausner [252, 255, 256].

5. *Charles Jelleff Carr (1910 - †2005) pharmacien américain.*
6. *Henry H. Hausner (1905 - †1995) métallurgiste des poudres autrichien.*

- Pour $\boldsymbol{HR \leq 1,25}$ la poudre présente un comportement dit « *sableux* » ou « *granuleux* » en fluidisation. Cette aptitude est souhaitable pour une fluidisation efficace.
- Pour $\boldsymbol{1,25 < HR < 1,40}$ la poudre présente un comportement dit « *fusant* ». Ce comportement est à la limite entre une fluidisation correcte et difficile.
- Pour $\boldsymbol{HR \geq 1,40}$ la poudre présente un comportement dit « *cohésif* ». Dans ces conditions, la poudre fluidise difficilement, voire ne fluidise pas.

Ainsi, empiriquement, on considère que pour des ratios supérieurs à 1,40, la fluidisation n'est pas possible, car les forces entre les particules empêchent la suspension de fluidiser [255, 256]. La figure 2.8 récapitule les comportements en fluidisation selon l'indice de Hausner.

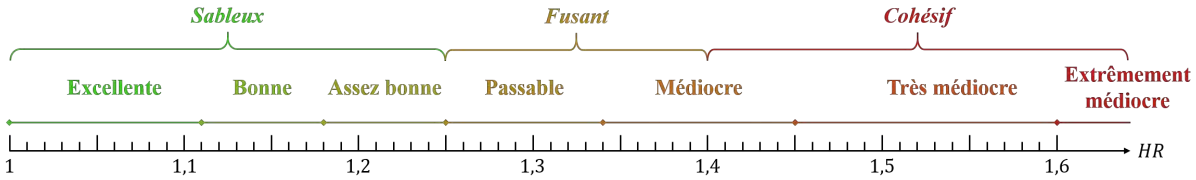


FIGURE 2.8 – Échelle des comportements en fluidisation selon l'indice de Hausner. D'après [252, 255, 256].

La masse volumique tassée est déterminée en se référant à la norme NF EN ISO 3953 [257] par un testeur de masse volumique *ERWEKA type SVM122*. La masse volumique aérée est quant à elle déterminée en faisant couler la poudre dans une cellule de volume calibré puis par pesée à l'aide d'une balance de précision. Les mesures sont répétées un grand nombre fois afin de déterminer l'erreur de répétabilité des mesures.

D'autres méthodes peuvent être employées pour déterminer la coulabilité d'un matériau particulaire. Parmi elles, on peut citer :

- L'indice de Jenike où le solide divisé est d'abord soumis à une compression uniaxiale en milieu confiné consolidant la poudre et où les particules dans le moule se réarrangent et certains vides à l'intérieur s'effondrent ou se rétractent, puis à une compression uniaxiale en milieu non confiné pour briser la précédente consolidation [258]. Le rapport entre la contrainte de consolidation et celle de déconsolidation forme l'indice de Jenike et renseigne sur la coulabilité de la poudre. Plus le ratio est important, plus la poudre a une bonne coulabilité [259].
- La mesure directe de débit avec des débitmètres à poudre Hall ou Flodex. À l'aide de ces appareils, on mesure le temps nécessaire pour décharger une certaine quantité de poudre d'un entonnoir ou d'un récipient avec un orifice bien défini. Le débitmètre Hall est largement utilisé dans l'industrie métallurgique des poudres et mesure le temps nécessaire pour décharger 50 g de poudre à travers un orifice de diamètre 2,5 mm situé au sommet d'un entonnoir conique. Le débitmètre Flodex utilise le même principe que celui du dispositif de Hall, la principale différence étant que le débitmètre Flodex se compose d'un cylindre qui peut être adapté à sa base avec une série de disques de différentes tailles d'ouverture [260].
- L'utilisation de rhéomètres à poudre dans lesquels une lame rotative tourne à l'intérieur d'une colonne de poudre. Le couple appliqué pour faire tourner la lame, ou la force sur la base de la cellule d'échantillonnage peut être mesurée en continu, et le travail effectué pendant le cycle d'essai peut être déterminé pour évaluer la coulabilité de la poudre [261, 262].

2.2.1.5 Classification des poudres

Toutes les poudres n'ont pas la même aptitude à être fluidisées et peuvent se comporter différemment en fluidisation. Bien que différents critères aient été proposés, la classification de Geldart [263] est la plus répandue (figure 2.9). En fonction du diamètre moyen $\bar{d_g}$ et de la masse volumique ρ_p des particules, cette classification indique le comportement en fluidisation dans les conditions de température et de pression ambiantes. Quatre groupes sont identifiés avec des régimes de fluidisation différents (cf. figure 2.9).

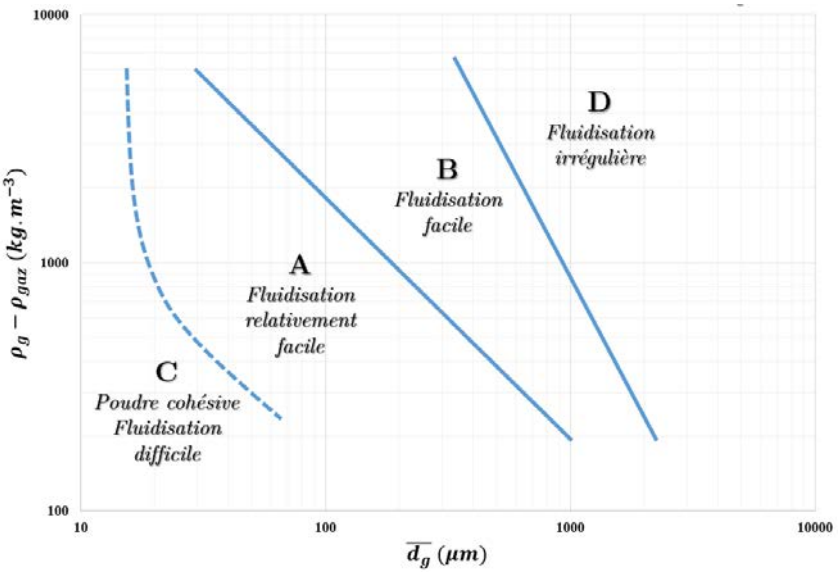


FIGURE 2.9 – Classification de Geldart. Adapté de [263].

- **Groupe A** Ce groupe correspond aux particules relativement fines (20 µm $\leq d_g \leq$ 150 µm) et/ou de faible masse volumique ($\rho_p \leq$ 1400 kg.m^{-3}) qui sont dites « *aérables* ». Avant apparition des bulles, les poudres de cette catégorie présentent une fluidisation homogène avec une expansion prononcée de la couche granulaire. Ainsi, la vitesse minimale de bullage est supérieure à la vitesse minimale de fluidisation ($U_{mb}/U_{mf} > 1$). Pour une vitesse superficielle de gaz plus importante, des petites bulles sont présentes au sein du lit fluidisé. Elles dépassent rarement 10 cm, même dans les réacteurs de grande taille. Il est à noter que ces bulles montent plus rapidement à la surface du lit que le gaz interstitiel.
- **Groupe B** Les poudres du groupe B ont un diamètre compris entre 40 et 500 µm et leur masse volumique varie de 1400 à 4000 kg.m^{-3}. Les solides de cette catégorie sont aisément fluidisés avec des bulles de grande taille et en grand nombre qui apparaissent dès la mise en fluidisation ($U_{mb}/U_{mf} \sim 1$). Le diamètre des bulles augmente avec la hauteur du lit et la vitesse excédentaire de gaz ($U - U_{mf}$). L'expansion de la couche granulaire est faible.
- **Groupe C** Il s'agit de poudres très fines qui sont dites « *cohésives* ». Leur fluidisation est difficile à réaliser, car les forces cohésives interparticulaires sont supérieures aux forces exercées par le fluide. La perte de charge au travers de la couche granulaire est inférieure au poids apparent du lit par unité de surface (formation de chemins préférentiels au sein du milieu granulaire). La fluidisation peut alors être assistée par agitation mécanique, par vibration ou par ajout de particules facilement fluidisables.
- **Groupe D** Il s'agit de matériaux denses et de diamètre important. Cette catégorie de solides est caractérisée par le diamètre important des bulles, parfois de l'ordre de la section du réacteur, ce qui conduit au régime de pistonnage. Les bulles montent moins vite que le gaz interstitiel de sorte que le gaz entre par la base de la bulle et en ressort par son sommet. Ces solides sont utilisables dans les lits à jet.

2.2.2 Imagerie et spectroscopie électronique

Dans un microscope électronique, l'image de l'échantillon est créée à partir des signaux électroniques renvoyés par l'échantillon sous l'effet d'un bombardement électronique à une tension d'accélération désirée. L'émission électronique est le fait de processus physiques qui diffèrent selon le type de pointe utilisée. Les processus d'émission résultent principalement soit d'un effet thermique, électrostatique ou les deux. Les sources les plus classiques sont : les fils de tungstène de quelques centièmes de millimètre repliés à 180°C, les monocristaux d'hexaborure de lanthane LaB_6, les pointes à émission de champs (FEG pour *Field Emission Gun* en anglais) ou encore les sources utilisant l'effet « *Schottky* » qui consiste à diminuer le travail de sortie des électrons par l'application d'un fort champ électrique au niveau de la cathode, constituée d'une pointe très fine en tungstène et revêtue d'un film d'oxyde de zirconium ZrO. Les électrons extraits sont ensuite accélérés et focalisés sur la surface de l'échantillon.

Lorsqu'un faisceau électronique d'énergie E_0 impacte un échantillon solide, plusieurs types d'interactions, à la fois élastiques et inélastiques, se produisent. Les interactions inélastiques provoquent une perte graduelle d'énergie, principalement transférée aux électrons des orbitales atomiques, et une perte radiative lors de la collision avec le noyau. Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, peuvent également provoquer des déviations plus ou moins brusques dans la trajectoire des électrons incidents (appelé « *diffusion* »). Ces interactions entraînent une trajectoire électronique aléatoire et de longueur finie pour chaque électron. Dans l'ensemble, ces interactions aboutissent à des émissions spécifiques, comme illustré dans la figure 2.10.

- L'**émission électronique rétrodiffusée** est composée d'électrons primaires qui, après avoir subi plusieurs chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux, retournent à la surface et sortent de l'échantillon (avec une énergie plus ou moins proche de E_0).
- L'**émission électronique secondaire** est de faible énergie (typiquement de l'ordre de 10 eV). Elle est due soit à l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques, soit à l'éjection d'électrons (principalement de valence) arrachés aux atomes par ionisation.
- L'**émission d'électrons Auger** est due à un mécanisme de désexcitation Auger après ionisation et est constituée d'électrons d'énergies caractéristiques, spécifiques à l'élément chimique excité.
- Un **courant d'électrons absorbés** est principalement constitué d'électrons primaires qui ne se sont pas échappés et qui sont généralement évacués vers la masse. Toutefois, il peut également inclure un courant induit dans les semi-conducteurs. Ce courant absorbé est à l'origine des phénomènes de charges dans les isolants.
- L'**émission d'un rayonnement électromagnétique** situé dans le visible ou proche du visible, appelée cathodoluminescence, se produit dans le cas de phases isolantes ou semi-conductrices.
- L'**émission de photons très énergétiques (rayons X)** comprend un spectre continu issu du freinage des électrons incidents dans le champ électrique du noyau, ainsi qu'une émission caractéristique de chaque espèce d'atome présent, issue de leur ionisation par les électrons incidents.
- **Faisceau électronique transmis** si l'échantillon est suffisamment mince (répliques, membranes organiques, lames minces, etc.).

La récupération de ces différents signaux permet la formation d'une image représentative de la topographie et de la composition chimique de l'échantillon.

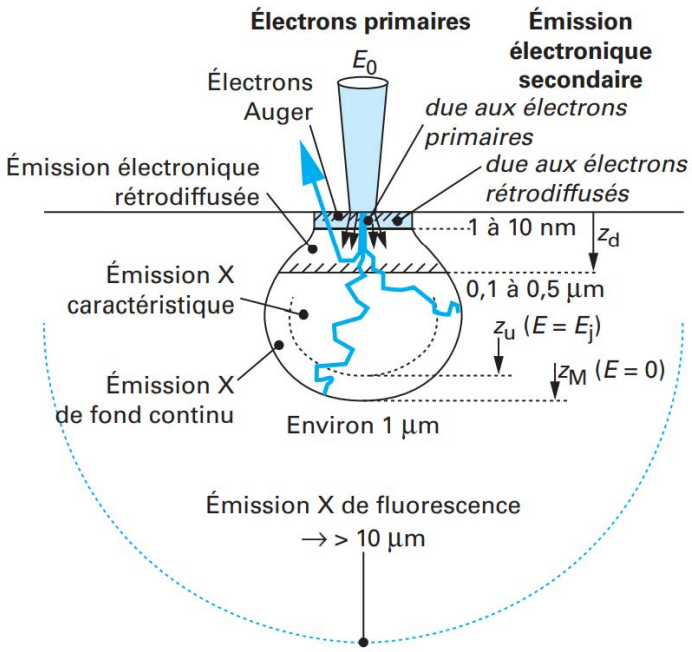


FIGURE 2.10 – Interactions rayonnement - matière d'une cible soumise à un bombardement électronique, représentation des dimensions sondées [264].

L'idée d'utiliser un faisceau d'électrons pour analyser la composition chimique d'un échantillon est née dans les années 1940 et a fait l'objet de nombreuses études dans différents pays (V.E. Cosslett [7] en Grande-Bretagne, I.B. Borovski en URSS, E. Ruska [8] en Allemagne, J. Hillier [9] aux USA...). Au congrès de Delft, en 1949, Raimond Castaing [10] présenta la première microsonde qu'il réalisa à l'ONERA sous la direction d'André Guinier [11] [265]. Elle sera suivie, en 1955, par deux prototypes (dont l'un implanté à l'institut de recherche de la sidérurgie) puis, en 1958, par le premier instrument commercial, conçue par la société CAMECA sous la dénomination de « *MS85* » [266].

2.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans un microscope électronique à balayage, le faisceau électronique balaie la surface de l'échantillon afin d'en établir une image. Dans un MEB-FEG, la cathode du canon à émission de champ est une pointe métallique très fine (30 à 200 nm) d'où les électrons sont éjectés par effet tunnel obtenu en appliquant à la cathode une tension de 1 keV. La source d'électrons étant ainsi bien plus petite que dans un MEB conventionnel, la résolution de l'image est grandement améliorée.

7. *Vernon Ellis Cosslett (1908 - †1990) physicien britannique, membre de la Royal Society il remporte la médaille royale en 1979 « En reconnaissance de ses contributions exceptionnelles à la conception et au développement du microscope à rayons X, de l'analyseur de microsonde électronique à balayage, de la haute tension et ultra haute microscopes électroniques à résolution (2,5 A) et leurs applications dans de nombreuses disciplines. ».*

8. *Ernst Ruska (1906 - †1988) physicien allemand, lauréat de la moitié du prix Nobel de physique de 1986 pour son travail fondamental en optique électronique, et pour la conception du premier microscope à électrons.*

9. *James Hillier (1915 - †2007) inventeur américano-canadien, durant son doctorat à l'Université de Toronto, il travaille sur la mise au point d'un microscope électronique à transmission en reprenant la conception d'Ernst Ruska.*

10. *Raimond Castaing (1921 - †1998) physicien français, membre de l'Académie des sciences, il est l'inventeur de la microsonde de Castaing, dont le principe consiste à bombarder un échantillon avec des électrons, et à analyser le spectre des rayons X émis en retour par l'échantillon.*

11. *André Guinier (1911 - †2000) physicien français, membre de l'Académie des sciences, il est le fondateur du Laboratoire de physique des solides de l'université d'Orsay.*

Le MEB utilisé dans ces travaux (*MEB FEI Quanta 400 FEG V3*) est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires pour des images au contraste révélant la topographie de l'échantillon et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui par contraste de niveaux de gris permet de différencier le nombre atomique moyen en surface de l'échantillon. Les images présentées ici sont obtenues avec une tension d'accélération de 5 keV offrant un niveau de détail correct. Lorsque les échantillons sont enrobés, les surfaces sont métallisées par PVD à l'or-palladium avant les caractérisations MEB.

Quelques images, aussi présentées dans ces travaux, sont issues d'un autre microscope électronique à balayage plus conventionnel à cathode froide fonctionnant à 3 keV (*Hitachi S-4500 FEG*). L'appareil est seulement équipé d'un détecteur d'électrons secondaires. En revanche, bien qu'un seul détecteur soit installé et calibré pour recevoir les électrons secondaires, l'imagerie peut aussi révéler le contraste de composition chimique. En effet, le détecteur reçoit les électrons éjectés de l'échantillon sous l'impact du faisceau incident. Ce faisceau provoque également des échanges d'énergie entre les électrons de l'échantillon et les électrons du faisceau, qui peuvent provoquer des différences de potentiel et de charge électrique à la surface de l'échantillon. Ces différences de potentiel et de charge électrique génèrent des variations de signal détectées par le détecteur d'électrons secondaires. En fonction de la composition chimique et de la topographie de l'échantillon, les signaux peuvent varier significativement, ce qui permet au détecteur d'électrons secondaires de générer une image à contraste élevé. En fin de compte, la capacité du détecteur d'électrons secondaires à détecter les variations de potentiel et de charge électrique à la surface de l'échantillon permet de produire une image à contraste élevé qui peut fournir des informations sur la topographie de l'échantillon et la composition chimique (particulièrement pour les éléments légers à faible tension d'accélération).

2.2.2.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS pour *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* en anglais) est un type de spectroscopie des rayons X dans laquelle l'énergie des photons individuels est mesurée par un détecteur spécifiquement monté en parallèle avec le détecteur d'électrons et utilisée pour établir un histogramme représentant la distribution des rayons X en fonction de leur énergie. Il y a deux manières d'analyser le spectre d'un rayonnement de rayons X. L'une d'elles est l'analyse dispersive en énergie utilisée ici (EDS), l'autre étant l'analyse dispersive en longueur d'onde (WDS).

Le MEB FEI Quanta est doté d'un capteur *EDS Ultim Premium* avec un détecteur de 100 mm^2. En raison des fines épaisseurs observées dans le cadre de ces travaux (< 800 nm), les analyses EDS sont réalisées avec la tension d'accélération minimale (5 keV) afin de limiter la poire d'interaction et maximiser l'analyse surfacique par rapport à l'analyse volumique.

Pour les caractérisations MEB-EDS des dépôts, les particules revêtues subissent une préparation spéciale. Les particules sont d'abord pastillées grâce à un outillage adapté avec de la poudre de cuivre dendritique (environ 50/50 en proportion), la pastille mesure 10 mm de diamètre et environ 5 à 10 mm d'épaisseur. Cette dernière est enrobée une première fois (les fibres courtes se positionnent de préférence parallèlement aux faces circulaires de la pastille), puis découpée en tranches qui sont ré-enrobées à 90° (position dans laquelle il est plus fréquent de rencontrer des fibres coupées perpendiculairement à leur longueur principale). Le tout est enfin poli et métallisé avant d'être observé en MEB-EDS. Cette préparation a l'avantage de présenter les revêtements en sections transverses, le cuivre permet une meilleure évacuation des charges et un polissage plus uniforme sans arracher les fibres ou les dépôts. La figure 2.11 schématise la préparation.

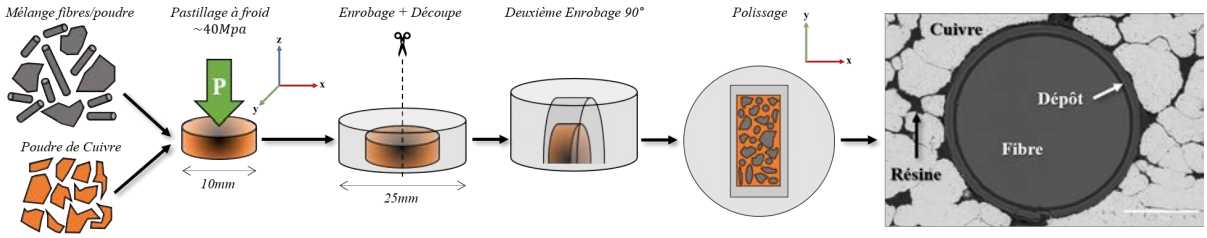


FIGURE 2.11 – Pastillage au cuivre des particules revêtues pour analyse MEB-EDS.

2.2.2.3 Microscopie électronique en transmission (MET)

L'observation d'un échantillon par microscopie électronique en transmission est d'un principe proche de l'observation par microscopie optique : le faisceau électronique traverse la cible, et l'information recueillie est celle transmise à travers l'échantillon. Ce dernier est donc vu en transparence. Dans le cas de la MET, il faut pour cela qu'il soit le plus fin possible.

L'examen MET des pyrocarbones ou du nitrure de bore turbostratique peut se faire de différentes façons [267] : il est possible de travailler en fond noir, en fond clair ou encore à haute résolution (MET-HR) en franges de réseau. La combinaison de ces modes d'imagerie révèle la microstructure et la texturation du matériau. De plus, l'analyse énergétique des électrons diffusés apporte d'autres informations, sur la composition chimique, notamment [75].

En mode fond noir du C sp^2 pour l'analyse du carbone ou du BN, un diaphragme objectif de petite taille est inséré dans le plan focal de la lentille objectif et placé à la distance d_{002} de la tache centrale pour éclairer les domaines présentant cette orientation particulière. Les domaines diffractants de l'échantillon apparaissent plus clairs sur l'image, tandis que les domaines non diffractants apparaissent plus sombres. Ces clichés mettent alors en évidence l'organisation structurale. Le diaphragme peut être déplacé sur l'anneau 002 afin de visualiser l'extension des domaines ayant une orientation similaire. Les cônes de croissance des PyC sont en particulier révélés avec ce mode d'observation. En résumé, le mode fond noir du C sp^2 donne accès à des informations sur la taille des domaines cohérents et la structure turbostratique des dépôts PyC et BN.

En imagerie en franges de réseau 002 (aussi appelé mode haute résolution), on place dans le plan de diffraction un diaphragme objectif sélectionnant à la fois le faisceau transmis et l'anneau 002. Les franges de réseau résultent de l'interférence entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés par les plans (002). On obtient ainsi, dans le cas de plans organisés, des franges périodiques dont l'orientation, l'empilement et l'espacement reproduisent ceux des plans (002). Notons que, de par la structure similaire du BN par rapport à celle du carbone pyrolytique, son observation est tout à fait semblable à celle du PyC. Il est ainsi possible d'extraire les mêmes informations structurales et texturales [88]. La caractérisation microstructurale a été réalisée par microscopie électronique à transmission sur un *MET Philips, CM30ST* et avec une source LaB_6 fonctionnant à 300 keV.

Pour la préparation des échantillons, la charge revêtue (souvent composée d'un mélange fibres/poudre) est tamisée pour ne sélectionner que les fibres courtes. L'examen MET des fibres est plus sûr que celui de la poudre, la sphéricité des fibres en coupe transversale permet de déterminer l'orientation du dépôt par rapport à l'axe d'observation. De fait, lorsque les sections sont rondes, on observe le dépôt perpendiculairement à la direction de croissance ce qui permet de révéler en MET d'éventuelles orientations préférentielles. La préparation de la lame mince consiste en la réalisation d'un sandwich avec i) un wafer de silicium d'environ 1 cm de côté et 500 µm d'épaisseur, ii) un petit tas de fibres courtes revêtues, noyé dans une goutte de *résine époxy G2* de Gatan et iii) une lame de verre de 100 µm d'épaisseur (cf. figure 2.12a). Après réticulation de la résine à 100°C pendant 1h, le sandwich est découpé en tranches de 2,7 mm

de largeur (cf. figure 2.12b) puis les tranches sont encore découpées perpendiculairement en tronçons de 700 µm d'épaisseur à l'aide d'une scie à fil diamantée (cf. figure 2.12c). Les tranches sont ensuite mécaniquement amincies avec une polisseuse *MiniMet 1000 Grinder Polisher* de Buehler jusqu'à une épaisseur de 100 µm environ. Enfin, les plaquettes, contenant les fibres en coupe transversale, sont soumises à un faisceau d'ions Ar^+ (*IonSlicer, EM-09100IS* de JEOL) jusqu'à l'obtention de la transparence électronique (cf. figure 2.12d). Finalement, la plaquette amincie est collée sur un anneau en nickel pour l'observation MET.

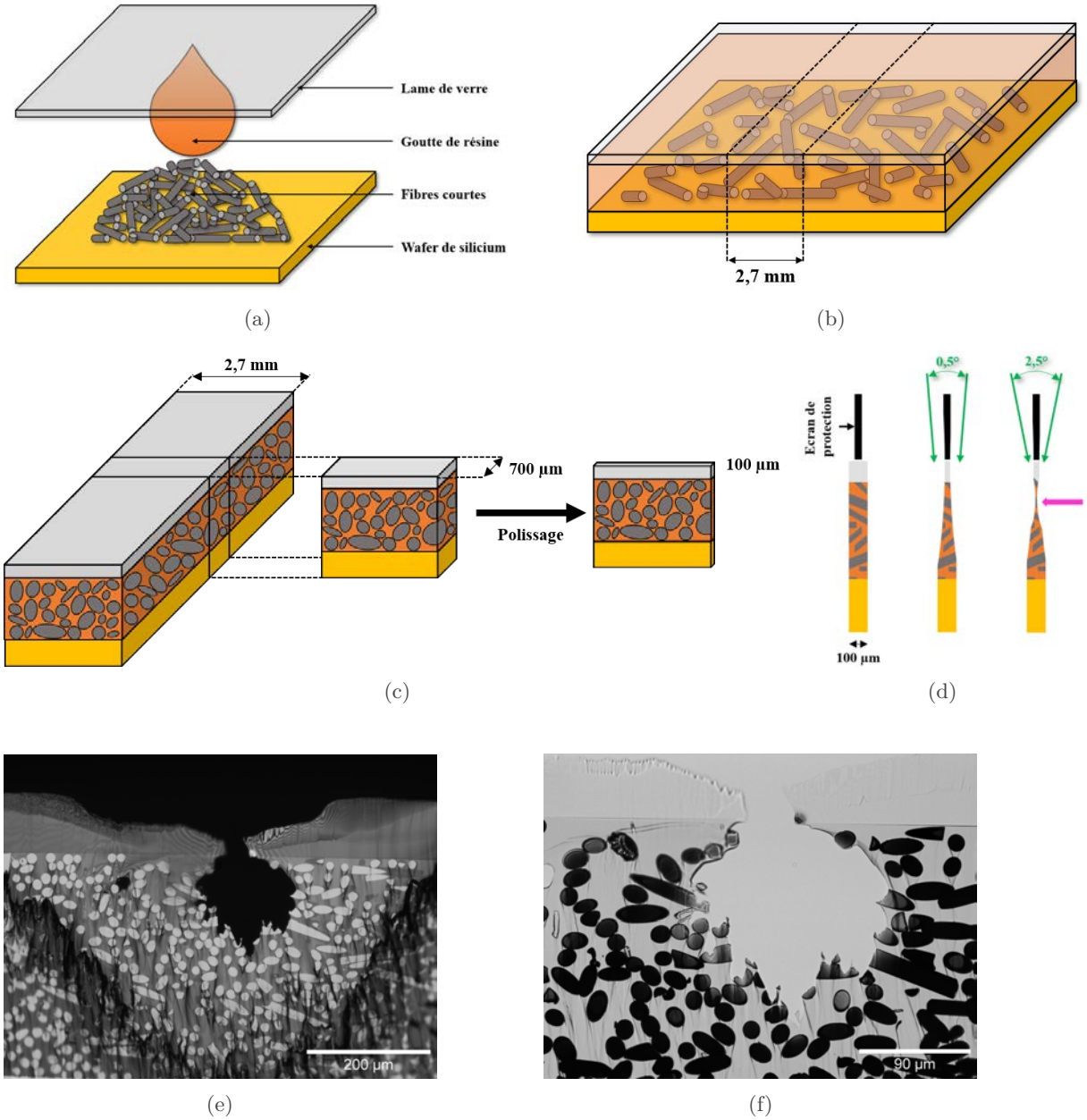
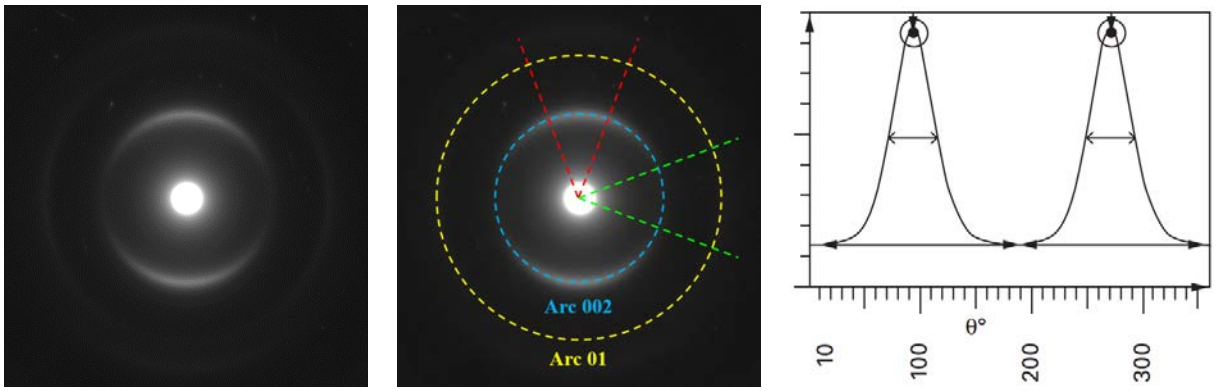


FIGURE 2.12 – Préparation MET des fibres courtes. a) Préparation d'un sandwich wafer de silicium/fibres courtes imprégnées dans une résine/lame de verre. b) Sandwich avec résine réticulée, découpe de bandes de 2,7 mm de largeur. c) Dans les bandes précédemment découpées, découpe de tronçons de 700 µm d'épaisseur et polissage mécanique jusqu'à atteindre 100 µm d'épaisseur. d) Amincissement ionique pour transparence électronique. e) Images par microscopie optique en lumière réfléchie et d) transmise des lames amincies.

2.2.2.4 Diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS)

La diffraction électronique en aire sélectionnée (DEAS) permet d'étudier la structure cristalline des échantillons en mesurant les schémas de diffraction des faisceaux d'électrons diffusés par les atomes constituant le matériau. La DEAS implique l'utilisation d'un microscope électronique à transmission (MET) équipé d'un système d'illumination convergent pour générer un faisceau d'électrons cohérent et un diaphragme de sélection pour limiter la zone d'interaction avec l'échantillon. En ajustant les paramètres d'acquisition, tels que la taille du diaphragme et la distance focale, il est possible d'obtenir des informations spécifiques sur la structure cristalline, y compris les distances interplanaires, les angles d'ouverture et les longueurs de cohérence. Ces données fournissent des indices précieux sur la taille des cristaux, leur orientation et leur degré d'ordre. Cette technique permet d'obtenir des diagrammes de diffraction pour des zones sélectionnées pouvant être réduites jusqu'à 100 nm [267, 268]. L'interprétation des diagrammes est complexe selon que le faisceau tombe parallèlement ou perpendiculairement aux plans de graphène. Les informations qui peuvent être obtenues à partir des diagrammes de diffraction électronique de pyrocarbones ou du BN sont de plusieurs types :

- **État structural** : on peut estimer la longueur de cohérence L_c à partir de la largeur à mi-hauteur de l'intégration par secteur associé à l'arc 002 du pyrocarbone (cône rouge sur la figure 2.13b), Δd_{002} du pic 002 (formule de Scherrer), d_{002} et la longueur de cohérence L_a à partir de la largeur à mi-hauteur de l'intégration par secteur associé à l'arc 10 du pyrocarbone (cône vert sur la figure 2.13b).
- **Nanotexture** : l'anisotropie est souvent caractérisée par l'angle d'ouverture OA qui correspond à la largeur à mi-hauteur azimutale de l'arc 002 (cercle bleu sur la figure 2.13b, l'intensité du profil est affichée sur la figure 2.13c).



(a) (b) (c)

FIGURE 2.13 – a) figure de diffraction électronique sur carbone pyrolytique. b) Repérage des anneaux de diffraction des plans basaux 002 (cercle bleu), 01 (cercle jaune) et des zones d'intégration des plans 002 et 01 (cônes rouge et vert respectivement). c) Diagramme de diffraction électronique et profil azimutal de l'arc 002 avec détermination de la largeur à mi-hauteur (ici, $OA = 44°$), adapté de [75].

La lecture des clichés DEAS des matériaux turbostratiques (PyC et BN) et la détermination des paramètres structuraux et texturaux ont été intensivement étudiées au LCTS. L'interprétation des mesures des longueurs de cohérence et de l'angle d'ouverture dépend des paramètres d'acquisition des diffractions DEAS. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé les mêmes conditions expérimentales que celles décrites et utilisées par Bourrat *et al.* [78], ce qui nous permet de nous référer à la classification proposée par Vignoles *et al.* [75]. Les valeurs couramment associées aux différents types de pyrocarbones sont résumées dans le tableau 2.2. Plusieurs clichés de diffractions sont réalisés et permettent de calculer les incertitudes de répétabilités des paramètres OA, L_c et L_a.

TABLEAU 2.2 – Classification des types de pyrocarbones [75].

Nom	OA	L_c	L_a	d_{002}
	(°)	*(nm)*	*(nm)*	*(nm)*
Laminaire Rugueux (LR)	[20-30]	[4,5-7]	[4-6]	0,345
Laminaire Lisse (LL)	[60-70]	[2-4]	[2-4]	0,345
Laminaire Régénéré (LRe)	[30-40]	[2,5-6]	[2,5-5]	0,345
Laminaire Sombre (LS)	[80-90]	< 3	< 3	0,350
Isotrope	> 90	< 2	< 2	-

2.2.2.5 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

Le principe repose sur la mesure des pertes d'énergie spécifiques des électrons suite aux diffusions inélastiques d'un solide [269]. La sensibilité à la surface est obtenue en suivant uniquement les électrons rétrodiffusés (cf. figure 2.14). Les spectres EELS (pour *Electron Energy Loss Spectroscopy* en anglais) sont le résultat de la combinaison de plusieurs phénomènes, qui peuvent être divisés en deux régions en fonction de la plage d'énergie étudiée : les pertes faibles pour les énergies inférieures à environ 50 eV (cf. figure 2.15a) et les pertes de cœur pour les énergies supérieures à environ 50 eV (cf. figure 2.15b). Il est important de noter la présence du pic noté ZL (« *Zero Loss* ») sur la figure 2.15a, qui correspond aux électrons qui traversent l'échantillon sans perte d'énergie.

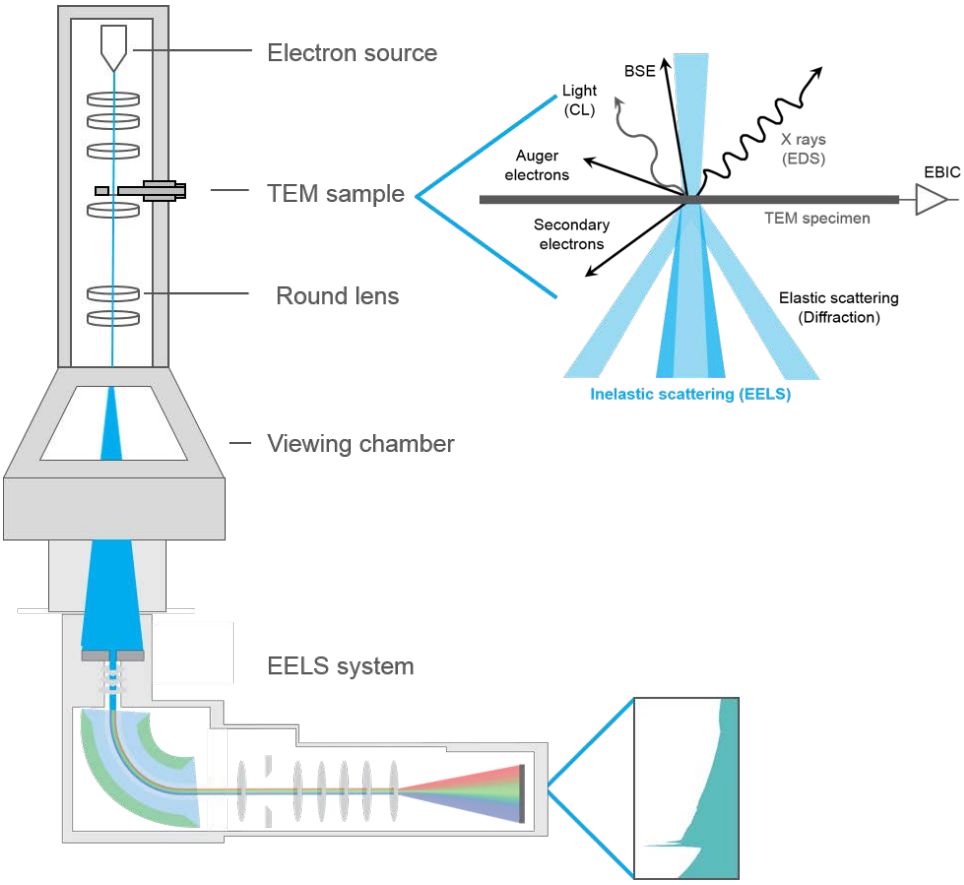
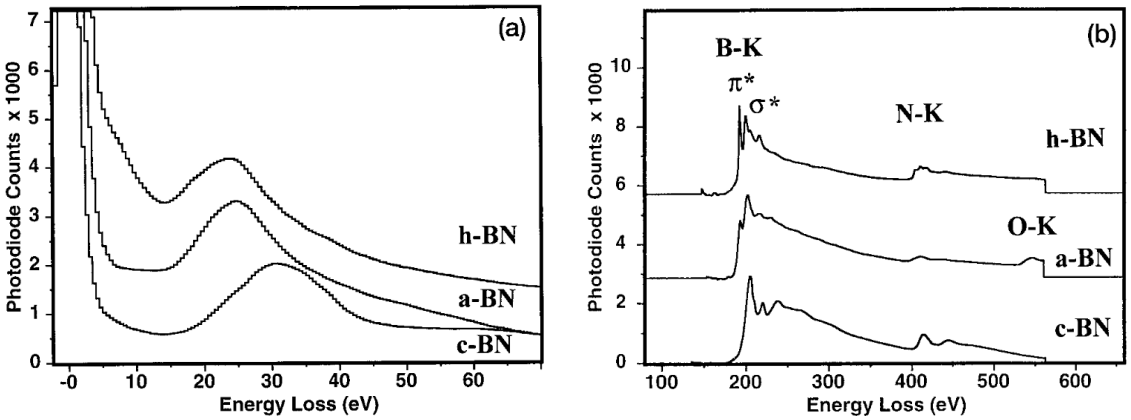


FIGURE 2.14 – Principe de fonctionnement EELS.

Différents mécanismes sont responsables des pertes d'énergie dans la région des



(a) Pertes faibles (b) Pertes de cœur

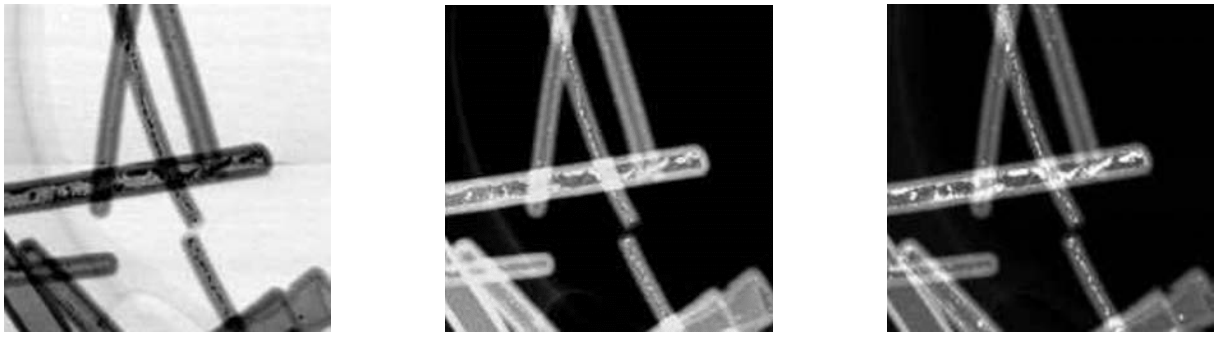
FIGURE 2.15 – Exemples de spectres EELS sur des échantillons BN [270].

pertes faibles, comprenant les plasmons de volume, les plasmons de surface, les transitions inter/intra-bandes et les pertes multiples. Les plasmons de volume sont des oscillations de la masse volumique d'électrons résultant de l'interaction avec les électrons rapides du faisceau incident. Ces oscillations s'amortissent rapidement avec un temps de vie court, limitant leur distance de propagation à moins de 10 nm. Les plasmons de surface, quant à eux, sont des oscillations de la masse volumique électronique localisées à la surface de l'échantillon. La position d'un plasmon de surface peut être déterminée à partir de celle d'un plasmon de volume. Les plasmons de surface ont généralement une intensité plus faible que les plasmons de volume, en particulier pour des épaisseurs d'échantillon de plusieurs dizaines de nanomètres. En plus des plasmons, la gamme d'énergie entre le plasmon et le pic sans perte (ZL) permet également l'observation de transitions inter-bandes. Lorsque la zone analysée est très fine, la probabilité de diffusion multiple est négligeable. Cependant, si la diffusion multiple est observée, elle suit une statistique de Poisson, où la probabilité d'une diffusion d'ordre « n » dépend du nombre moyen de diffusions subies par un électron. Ce nombre moyen peut être défini en fonction du rapport entre l'épaisseur de l'échantillon et le libre parcours moyen des électrons.

Au-delà de 50 eV, les électrons de valence ne contribuent plus au signal détecté, car les phénomènes observés impliquent des énergies plus élevées et concernent les électrons de cœur. Lorsqu'un électron de cœur reçoit une quantité d'énergie suffisante de la part du faisceau d'électrons, il est éjecté de l'attraction du noyau, provoquant une ionisation. Le processus d'ionisation peut se produire pour tous les niveaux énergétiques contenant des électrons. La spectroscopie EELS mesure l'énergie cédée par les électrons du faisceau incident, et chaque perte est nommée d'après le niveau électronique à partir duquel l'électron est éjecté. Ainsi, une perte d'énergie à 191 eV concernant le niveau K du bore sera appelée seuil K du bore. Étant donné que les niveaux énergétiques varient pour chaque élément chimique, la spectroscopie EELS peut être utilisée pour l'identification chimique des éléments présents. Cependant, la probabilité d'une telle excitation est faible, ce qui se traduit par une intensité de perte de cœur nettement inférieure à celle des pertes faibles. Par conséquent, il est nécessaire d'acquérir des données pendant des périodes plus longues pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant. De plus, lorsque l'épaisseur de la zone d'analyse est trop importante, les pertes de cœur ne peuvent pas être observées, car l'énergie du faisceau incident est entièrement absorbée par le plasmon.

L'appareil utilisé dans ces travaux est le *JEM-ARM200F Cold FEG* à émission de champ corrigé sonde de JEOL fonctionnant à 200 keV (CASTAING), couplé à un spectromètre EDX et à un spectromètre en perte d'énergie. Le microscope est équipé d'un détecteur STEM permettant d'obtenir des images dans le mode « High-Angle Annular Dark-Field » (HAADF), ce mode permet de fournir des informations détaillées sur la structure et la composition des échantillons.

Les images MET-HAADF sont générées en détectant les électrons diffractés à des angles élevés par rapport à l'axe optique du microscope. Ce mode de détection permet d'amplifier le contraste des éléments lourds présents dans l'échantillon, tandis que les éléments légers apparaissent plus sombres ou moins contrastés. Ces images peuvent fournir des informations sur la distribution spatiale des éléments dans l'échantillon, permettant ainsi d'identifier et de cartographier les phases ou les structures spécifiques. De plus, les images MET-HAADF permettent de visualiser les défauts cristallins tels que les dislocations, les joints de grain et les défauts d'empilement. La figure 2.16 donne un exemple de trois modes d'imagerie en STEM de particules de Pt sur des nanotubes de SiO_2. Dans l'image BF-STEM (cf. figure 2.16a), le contraste est similaire à celui des images BF-MET : les particules de Pt apparaissent avec un contraste sombre, car elles sont cristallines et constituent les diffuseurs les plus lourds dans ce système. Dans l'image ADF-STEM (cf. figure 2.16b), les particules de Pt apparaissent avec un contraste brillant en raison de la diffraction et de la diffusion incohérente (similaire au mode DF-MET). Dans l'image HAADF-STEM (cf. figure 2.16c), seuls les électrons diffusés de manière incohérente contribuent à l'image, qui reste néanmoins très similaire à l'image ADF avec cependant une résolution spatiale nettement améliorée.



(a) STEM-BF (b) STEM-ADF (c) STEM-HAADF

FIGURE 2.16 – Images STEM a) Bright-Field (BF), b) Annular Dark-Field (ADF) et c) High-Angle Annular Dark-Field (HAADF) de nanotubes de SiO_2 décorés de Pt. D'après [271].

Les spectres EELS ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre GATAN GIF QUANTUM ER en mode « double-fenêtre », permettant ainsi l'acquisition simultanée des spectres des pertes faibles et des pertes de cœur. Les paramètres d'acquisition sont réglés avec une dispersion de 0,25 eV/canal, un demi-angle de collecte de 19,4 mrad et un demi-angle de convergence de 14,8 mrad. Pour le traitement des spectres, la bibliothèque Python *hyperspy* a été utilisée.

Les principaux seuils des éléments comme le silicium, le bore, le carbone, l'azote et l'oxygène sont regroupés dans le tableau 2.3. Pour minimiser les erreurs potentielles des quantifications absolues, la plupart des résultats sont traités de façon relative. Pour ce faire, la méthode de traitement est détaillée :

1. **Soustraction du fond continu** : pour chaque espèce, les spectres ont été traités en soustrayant le fond continu par régression d'une loi puissance sur une petite plage située avant le pic principal. Les domaines considérés pour chaque élément sont répertoriés dans le tableau 2.3. Il convient de noter que la sélection de ces domaines a été effectuée à la discrétion de l'expérimentateur.
2. **Décalage en énergie** : correction en énergie des données par rapport à la position du pic de perte nulle (ZL).
3. **Déconvolution des spectres** : déconvolution à l'aide de la transformée de Fourier (nécessaire pour compenser la diffusion multiple). Cette déconvolution est effectuée lorsqu'elle est possible et ne donne pas lieu à des résultats aberrants.

4. **Calcul des aires sous pics** : pour chaque élément, les mesures d'aire sous pics sont normalisées par rapport aux valeurs minimales (normalisation à 0) et maximales (normalisation à 1). Il convient de noter que l'interprétation de l'aire sous pics doit être faite espèce par espèce. En effet, l'aire sous pic de chaque espèce est proportionnelle à sa concentration, mais les aires ne sont pas proportionnelles entre chaque espèce. De plus, à cause de la normalisation, une aire normalisée égale à 1 (ou à 0, respectivement) ne signifie pas une concentration atomique égale à 100%$_{at.}$ (ou 0%$_{at.}$, respectivement).

TABLEAU 2.3 – Position des pics en EELS et domaines utilisés pour les régressions de type puissance.

Éléments	**Pic majeur**	**Domaine de régression**
	(eV)	*(eV)*
Si-L_3	99	[81 - 95]
B-K	188	[161 - 188]
C-K	284	[248 - 281]
N-K	402	[339 - 398]
O-K	532	[457 - 533]

2.2.2.6 Spectroscopie d'électrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est une technique d'analyse quantitative de surface utilisée pour déterminer la composition élémentaire, l'état chimique et l'état électronique d'un échantillon. Le faisceau de rayons X monochromatique irradie la surface de l'échantillon et génère un spectre de photo-électrons dont les énergies cinétiques caractéristiques de chaque élément sondé. Les espèces chimiques, leur concentration et les liaisons chimiques avec les atomes voisins sont étudiées. L'analyse est sensible à une profondeur de 1 à 10 nm et la sensibilité élémentaire est d'environ 0,1%$_{at.}$. La technique nécessite un ultravide dans la chambre d'analyse, et les temps de mesure par échantillon vont de quelques minutes à quelques heures [272].

Un spectromètre *ThermoFisher Scientific K-ALPHA* (PLACAMAT) a été utilisé pour l'analyse de surface XPS avec une source Al-Kα monochromatisée ($h\mu$ = 1486,6 eV) et une taille de spot de rayons X de 200 µm. Les poudres ont été pressées sur des feuilles d'indium. Les spectres complets (0-800 eV) ont été obtenus avec une énergie de passage constante de 200 eV, tandis que les spectres à haute résolution ont été enregistrés avec une énergie de passage constante de 40 eV. La neutralisation des charges a été appliquée pendant l'analyse et les profils de profondeur ont été réalisés avec un canon à ions Ar^+ (360 secondes de pulvérisation entre chaque niveau). Les spectres à haute résolution (c'est-à-dire C_{1s}, O_{1s}, Si_{2p}, N_{1s}, B_{1s}) ont été quantifiés à l'aide du logiciel *Avantage* fourni par ThermoFisher Scientific. Lorsque l'analyse est menée avec décapage de la surface, il faut prendre en compte la capacité d'érosion préférentielle des atomes de différente nature, comme l'azote et le bore. Cette différence de comportement sous l'action du décapage peut engendrer un écart de concentration bore/azote, différence marquée sur les BN-sp^2 élaborées par CVD. Ainsi, dans le cas de BN stœchiométrique, un ratio $^N/_B$ d'environ 0,7 est observé [273].

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une méthode polyvalente largement utilisée pour analyser la composition chimique et la structure électronique des dépôts en extrême surface. Dans cette étude, nous avons utilisé cette technique pour caractériser l'environnement chimique des dépôts BN, SiC et Si_3N_4. Un échantillon de charges revêtues a été placé sur un

support en indium, et un processus de décapage a été effectué en utilisant un spot de plusieurs micromètres de diamètre. Au cours de ce processus, plusieurs spectres ont été enregistrés. L'analyse des spectres est complexe, car pour chaque élément B, N, C, O et Si, différentes contributions provenant des différentes liaisons doivent être prises en compte. Il est important de noter que toutes les combinaisons de liaisons ne sont pas thermodynamiquement envisageables. Par exemple, il est plus probable que l'azote se lie au bore, tandis que le silicium peut éventuellement former des liaisons avec tous les autres éléments. Le tableau 2.4 répertorie les liaisons considérées comme probables dans notre étude.

TABLEAU 2.4 – Combinaisons atomiques attendues pour le traitement des spectres XPS.

	Si	B	N	C	O	H
Si	Si libre					
B	×	B libre				
N	Nitrures	Nitrures	N libre			
C	Carbures	×	×	C libre		
O	Oxydes	Oxydes	×	Oxydes	O libre	
H	×	Hydrures	×	Hydrures	Hydrures	×

Les différents spectres en fonction du temps de décapage révèlent systématiquement une contamination de la surface. Afin de pallier à ce phénomène et pour réduire l'incertitude de l'analyse en cas de décapage excessif, les spectres traités sont sélectionnés lorsque les compositions élémentaires sont stables, c'est-à-dire après l'élimination de la couche de pollution. Le tableau 2.5 recense les espèces considérées pour la déconvolution des différents pics détectés.

TABLEAU 2.5 – Composés chimiques, environnements atomiques et énergies de liaison utilisées pour l'ajustement des spectres XPS B_{1s}, N_{1s} et C_{1s} [274].

	B_{1s}	
B_2O_3	$B\text{-}O_3$	192,8 eV
h-BN	$B\text{-}N_3$	190,7 eV
h-B-C-N	$B\text{-}N_nC_{3\text{-}n}$	189,5 eV
h-B-C	$B\text{-}B_nC_{3\text{-}n}$	188,4 eV
B_4C/h-B-C	-/$B\text{-}C_3$	187,5 eV
B libre	-	186,6 ev
	N_{1s}	
h-B-C-N/ BN oxydé	$N\text{-}C_3$/$N\text{-}O_nB_{3\text{-}n}$	399,9 eV
h-B-C-N	$N\text{-}C_nB_{3\text{-}n}$	398,7 eV
h-BN	$N\text{-}B_3$	397,4 eV
	C_{1s}	
h-B-C-N	$C\text{-}N_nB_{3\text{-}n}$	285,8 eV
h-C (sp^2 graphite)	$C\text{-}C_3$	284,3 eV
Carbures oxydés	$C\text{-}B_nO_{3\text{-}n}$	283,6 eV
h-B-C	$C\text{-}B_nC_{3\text{-}n}$	282,6 eV
B_4C	-	281,7 eV

2.2.2.7 Spectrométrie d'électrons Auger (AES)

La spectroscopie des électrons Auger (AES pour *Auger electron spectroscopy* en anglais) est une technique d'analyse des surfaces qui permet d'identifier les éléments (sauf H et He) constituant les toutes premières couches atomiques (quelques nanomètres) de la surface des solides avec une résolution latérale qui peut atteindre quelques nanomètres et une limite de détection de quelques dizaines ou moins d'atomes identiques.

Son principe repose sur le mécanisme de l'effet Auger avec l'émission d'électrons ayant des énergies cinétiques caractéristiques des éléments dont ils sont issus et indépendantes de l'énergie des particules excitatrices incidentes. En microanalyse des surfaces, le processus Auger est généralement induit par un faisceau finement focalisé d'électrons incidents de quelques kiloélectronvolts (5 à 25 keV) dans un équipement spécifique ayant une structure analogue à celle d'un microscope électronique à balayage qui serait doté de l'ultravide et équipé d'un analyseur d'électrons.

En microanalyse locale, la sonde électronique incidente est focalisée sur le détail à analyser et un spectre électronique, émis entre 50 eV et 2,5 keV, est acquis. La position énergétique des raies Auger permet de déterminer la nature des éléments constituants et la mesure de l'intensité des raies permet d'accéder à leur concentration (dosage ou quantification). La précision sur les concentrations peut atteindre $5\%_{\text{at.}}$ Les limites de la technique sont liées aux effets perturbateurs du faisceau électronique incident qui rendent sa mise en œuvre délicate sur des matériaux isolants (effets de charge) et sur les matériaux fragiles par exemple les polymères (effets thermiques) [275].

L'appareil utilisé ici est une nanosonde *AUGER PHI 710 ULVAC-Phi* (PLACAMAT – FEDER), associée à un canon à ions Ar^+. Le diamètre de sonde est de 10 nm pour une poire d'interaction de 5 nm de profondeur. Pour limiter les artefacts de charge, l'échantillon est incliné par rapport à l'axe du faisceau.

2.2.2.8 Analyse X par microsonde de Castaing

La technique de microanalyse par sonde électronique utilisant la microanalyse X permet l'analyse du spectre de rayons X spécifique généré dans une cible par un faisceau d'électrons hautement concentré. Cette particularité permet l'analyse chimique à l'échelle du micromètre. L'idée de l'utilisation d'un faisceau d'électrons pour effectuer une analyse de la composition chimique d'un échantillon a été conceptualisée dans les années 1940. En 1949, lors du congrès de Delft, Raimond Castaing a présenté la première microsonde, qu'il avait réalisée à l'ONERA sous la supervision d'André Guinier [265].

La colonne électronique d'une microsonde est similaire à celle d'un microscope électronique à balayage comprenant un canon à électron, des lentilles électromagnétiques et des détecteurs. Les principales différences résident dans le type de canon utilisé, les accessoires supplémentaires et le mouvement de l'échantillon (cf. figure 2.17a). La microsonde utilise généralement une source thermoélectronique à filament de tungstène, un dispositif de stabilisation de l'intensité du faisceau, un microscope optique et un système d'anticontamination. Pour réaliser une microanalyse quantitative précise, l'échantillon doit être plan et des étalons de référence doivent être utilisés. Ces étalons permettent de calibrer les mesures et d'établir des relations entre les signaux obtenus et les concentrations des éléments ou des composés analysés.

La partie mécanique d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde comprend un cristal monochromateur et un compteur proportionnel à flux gazeux (cf. figure 2.17b). Le cristal monochromateur est utilisé pour filtrer le faisceau de rayons X polychromatique provenant de la cible et extraire un rayonnement caractéristique correspondant à un élément spécifique. Les cristaux monochromateurs doivent être façonnés de manière à offrir le même angle de Bragg à tous les rayons X incidents et à posséder une surface réfléchissante. Le compteur proportionnel

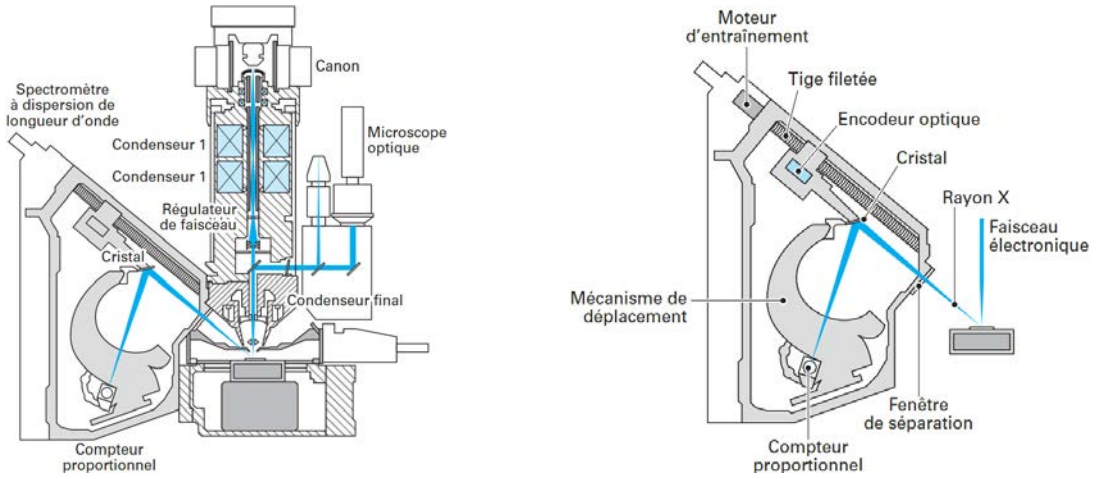


FIGURE 2.17 – a) Colonne de microsonde de Castaing et b) schéma d'un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) [266].

à flux gazeux est constitué d'une enceinte métallique avec une électrode centrale polarisée positivement. Lorsque les photons X pénètrent dans le compteur, ils subissent une absorption photoélectrique et créent une cascade d'ionisations secondaires, générant une charge électrique qui est recueillie sur l'anode. La charge électrique est proportionnelle au nombre d'ionisations secondaires et au facteur d'amplification gazeuse.

2.2.3 Spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser à une fréquence ν_0 est focalisé sur l'échantillon. Les photons incidents interagissent avec les liaisons chimiques constituant le matériau. La majeure partie est transmise, absorbée ou réfléchie, les photons restants sont diffusés. Dans le cas de la diffusion, l'énergie apportée doit être supérieure aux niveaux d'énergies de vibration de la liaison. Ainsi, la liaison est portée à un niveau d'énergie virtuelle, instable, et doit redescendre dans un état d'énergie stable en émettant un photon. Deux cas, illustrés sur la figure 2.18, sont alors observés :

- La fréquence du photon diffusé est la même que celle du photon incident. On parle de diffusion élastique ou encore diffusion Rayleigh.
- Le photon diffusé présente une longueur d'onde différente de celle du photon incident. On parle de diffusion inélastique.

Si la fréquence du photon diffusé ν_d est inférieure à celle de l'incident ν_0, il y a gain d'énergie pour la liaison (sous forme de vibration de fréquence ν_v) et perte d'énergie pour le photon, c'est l'effet Stokes. À l'inverse, il est possible que le photon diffusé présente une énergie supérieure à celle du photon incident, c'est l'effet anti-Stokes. Ce cas est moins probable, notamment à basse température, car il est nécessaire que l'électron diffusant le photon soit déjà sur un niveau excité. Par conséquent, les bandes d'émission par effet Stokes sont plus intenses. Lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est proche de celle d'une transition de la liaison étudiée, un phénomène de résonance peut être observé. Les intensités des bandes correspondantes sont alors fortement augmentées. Ce type de phénomène permet d'obtenir des informations précises sur les propriétés de l'état excité.

Sur un spectre Raman, l'intensité des bandes d'émission est exprimée en fonction du nombre d'onde ϑ, aussi appelé décalage Raman, car il s'agit de la différence de fréquence entre le photon incident et le photon diffusé, divisée par la célérité c :

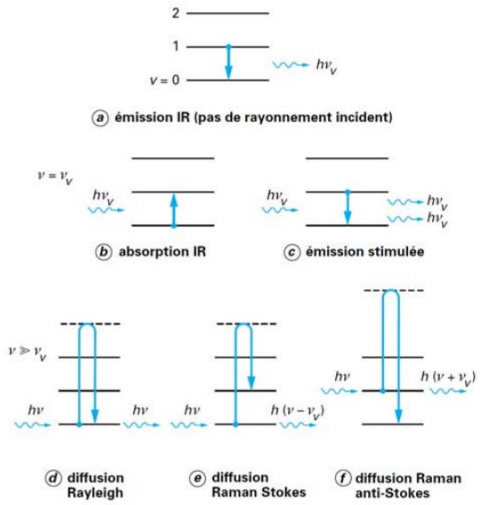


FIGURE 2.18 – Niveaux d'énergie vibrationnelle des liaisons atomiques en spectroscopie Raman [276].

$$\vartheta = \frac{1}{c}(\nu_0 - \nu_d) \tag{2.6}$$

L'obtention d'un spectre Raman de qualité nécessite l'utilisation de paramètres adaptés. Le facteur le plus important est certainement la longueur d'onde des photons incidents, notamment à cause du phénomène de résonance. Dans ces travaux, un microspectromètre *Raman Labram HR* de chez Horiba-Jobin Yvon est utilisé avec une source laser He/Ne de 632 nm avec un objectif $\times 100$. La résolution latérale correspondant à la zone d'interaction du laser est d'environ 1 µm. La profondeur analysée dépend de l'absorption du matériau. Elle varie de quelques microns pour les matériaux transparents comme Si_3N_4 à quelques dizaines de nanomètres pour le carbone.

2.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, temps et température.

L'ATG est souvent employée pour estimer la cinétique d'oxydation ou corrosion à haute température, les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, etc ... L'appareil de thermogravimétrie utilisé est un *TAG-24* de chez SETARAM. Équipé d'une pompe à vide primaire l'appareil peut travailler sous différentes atmosphères : air reconstitué (80%-N_2/20%-O_2), diazote (N_2), dioxygène (O_2) ou argon (Ar). L'appareil peut atteindre une température de 1600°C avec des vitesses de chauffe de 5 à 20°C.min^{-1}.

Dans le cas présent, ce type d'analyse permet une détermination précise et rapide du taux de carbone pyrolytique déposé (Γ_{PyC}). Le PyC s'oxyde rapidement sous air sec à environ 400°C [277], cette caractéristique est mise à profit afin de déterminer la masse totale oxydée correspondant à la masse de PyC déposé. De plus, la reprise en humidité de la poudre est négligeable dès lors qu'il s'agit de poudre non poreuse. Ce taux peut aussi être utilisé pour calculer la masse volumique du PyC déposé. Connaissant l'épaisseur du dépôt : e (par analyse MEB par exemple), en supposant une épaisseur uniforme sur la charge (très souvent valable dans le cas de dépôt en lit fluidisé) et connaissant la surface spécifique de la charge (S_s), il est possible de calculer la masse volumique du PyC (ρ_{PyC}) :

$$\rho_{PyC} = \frac{\Gamma_{PyC}}{eS_s} \tag{2.7}$$

Le protocole retenu dans ces travaux consiste en une montée en température sous air reconstitué avec une vitesse de chauffe de 15°C.min^{-1} de l'ambiante à 700°C. Un palier de 30min permet ensuite de s'assurer que tout le pyrocarbone est oxydé.

2.2.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier gazeuse (IRTF) est une technique d'analyse spectrale utilisée ici pour l'identification et la quantification des gaz. Cette méthode est basée sur la mesure de l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules gazeuses. Elle permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques, les groupes fonctionnels et les propriétés physico-chimiques des gaz. La spectroscopie IRTF est largement utilisée dans les domaines de la chimie, de la biologie, de la physique et de la science des matériaux pour analyser la composition et la structure des échantillons à l'échelle moléculaire. Cette technique est très sensible, rapide et non destructive, ce qui en fait une méthode de choix pour l'analyse des gaz.

L'appareil utilisé dans ces travaux est un spectromètre infrarouge *ex-situ iS50* de chez Thermo Fisher Scientific avec détecteur en configuration externe de type MCT-A permettant de mesurer l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules gazeuses dans un domaine de fréquence compris entre 400 et 4000 cm^{-1}. Le spectromètre fonctionne en envoyant un faisceau de lumière infrarouge à travers une cellule d'analyse située en sortie du réacteur dans laquelle circulent les gaz après leur passage en zone chaude. Ce faisceau est ensuite réfléchi par un miroir vers un détecteur de type MCT-A contenu dans un coffret continuellement balayé par un flux de diazote pour éviter l'absorption par H_2O et CO_2 atmosphériques. Les molécules gazeuses absorbent certaines longueurs d'onde de la lumière infrarouge en raison de leurs propriétés vibrationnelles, ce qui permet de détecter leur présence et leur concentration. La mesure de l'absorption de la lumière infrarouge est effectuée en utilisant un interféromètre et une analyse par transformée de Fourier, qui permet de convertir le signal temporel en un spectre en nombre d'onde. Le spectre contient des informations sur les fréquences de vibration des molécules gazeuses, qui peuvent être utilisées pour identifier et quantifier les gaz.

Les spectres infrarouges sont acquis au cours de la décomposition en température des précurseurs dans un réacteur vertical multi-instrumenté. Le réacteur dispose d'un tube en silice de 700 mm de longueur et 35 mm de diamètre interne. Le tube est chauffé par un système d'induction radiofréquence placé à l'extérieur et les parois du réacteur sont couvertes de graphite expansé. La pression dans le réacteur est régulée à l'aide d'une vanne motorisée et d'un capteur de pression. Les gaz sont acheminés par le haut du réacteur, traversent en sortie deux pièges cryogéniques avant d'atteindre la pompe à vide. Le réacteur est couplé à une cellule d'analyse de gaz équipée de hublots en ZnSe, à la sortie du réacteur. La totalité des gaz est déviée en sortie du réacteur jusqu'à la colonne traversée par le faisceau IR du spectromètre IRTF. La température dans le réacteur est ajustée par un régulateur de Eurotherm relié à un générateur CELES. La température du réacteur est atteinte par une rampe de 30°C.min^{-1} puis un palier de plusieurs minutes afin de stabiliser le système avec l'acquisition d'un spectre IRTF à vide sous N_2 pur. Un spectre à blanc est ainsi enregistré puis les précurseurs liquides sont envoyés par l'intermédiaire d'un bulleur. Le spectre du gaz actif est alors enregistré après stabilisation des débits et pressions au sein du réacteur, et des concentrations des espèces dans la cellule (visible en direct par IRTF). L'azote traverse le bulleur chauffé par bain-marie et emporte le mélange précurseur/N_2 jusqu'au réacteur. Le réacteur est nettoyé à 900°C sous un balayage d'azote pendant plusieurs heures entre chaque acquisition. Les spectres sont acquis via le logiciel OMNIC de Thermo Fisher Scientific, et traités avec le logiciel TQAnalyst de Thermo Fisher Scientific. Le montage expérimental est plus amplement détaillé dans la thèse d'Anthony Desenfant [278].

En appliquant la loi de Beer-Lambert et dans l'hypothèse des gaz parfaits, il est possible de calculer la concentration des espèces dans la cellule à partir de l'aire sous les pics caractéristiques, sur les spectres d'absorption :

$$A_{pic} = \frac{\varepsilon_e L_c P_i}{\mathcal{R} T} \tag{2.8}$$

Avec ε_e le coefficient d'extinction molaire de l'espèce sur la plage de nombre d'onde considérée, L_c la longueur de la colonne d'analyse, P_i la pression partielle de l'espèce considérée dans la colonne et T la température dans la colonne. Les pics caractéristiques de chaque espèce sont listés dans le tableau 2.6.

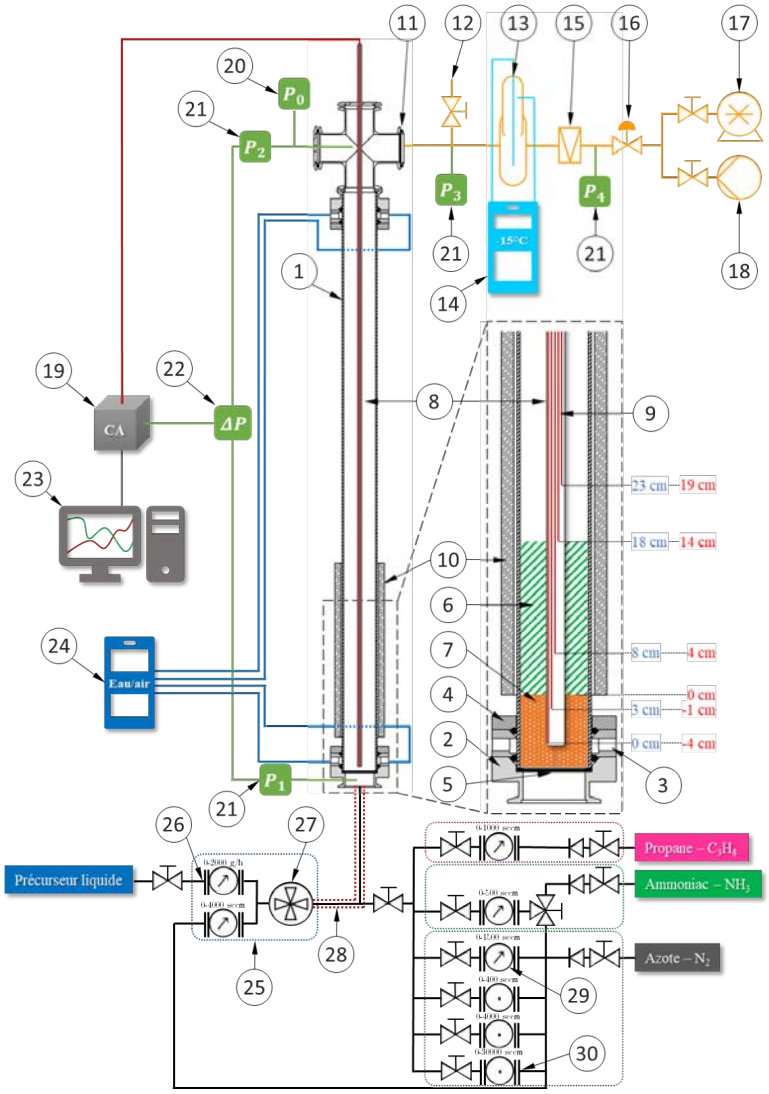
TABLEAU 2.6 – Liste des espèces gazeuses considérées pour l'analyse IRTF avec la position des pics.

Espèces chimique	**Position pic**	**Largeur pic**	**Type de vibration**
	(cm^{-1})	*(cm^{-1})*	
C_2H_2 [279]	3366 cm^{-1}	3210 - 3380 cm^{-1}	ν_1 (C-H)
	3290 cm^{-1}	3210 - 3380 cm^{-1}	ν_3 (C-H)
	1360 cm^{-1}	1230 - 1400 cm^{-1}	$\nu_4 + \nu_5$
	732 cm^{-1}	650 - 800 cm^{-1}	ν_5 (C-H)
C_2H_4 [280]	2990 cm^{-1}	2860 - 3200 cm^{-1}	ν_{11} (C-H)
	1890 cm^{-1}	1830 - 1930 cm^{-1}	$\nu_7 + \nu_8$
	1447 cm^{-1}	1400 - 1500 cm^{-1}	δ (CH_2)
	948 cm^{-1}	850 - 1100 cm^{-1}	ν_7 (C-H)
CH_4 [281, 282]	3012 cm^{-1}	2880 - 3180 cm^{-1}	ν_3 (C-H)
	1305 cm^{-1}	1225 - 1365 cm^{-1}	ν_4 (C-H)
HCN [283]	3300 cm^{-1}	3210 - 3380 cm^{-1}	ν_3 (C-H)
	2800 cm^{-1}	2806 - 2802 cm^{-1}	$\nu_1 + \nu_2$
	713 cm^{-1}	650 - 800 cm^{-1}	ν_2 (C-H)
NH_3 [284]	3447 cm^{-1}	3160 - 3590 cm^{-1}	ν_3 (N-H)
	3345 cm^{-1}	3160 - 3590 cm^{-1}	ν_1 (N-H)
	1640 cm^{-1}	1470 - 1765 cm^{-1}	ν_4 (N-H)
	974 cm^{-1}	750 - 1250 cm^{-1}	ν_2 (N-H)
TEAB [285]	2400 cm^{-1}	2265 - 2445 cm^{-1}	(B-H)
TEA	2980 cm^{-1}	2800 - 2980 cm^{-1}	(C-H)
TES [286]	2110 cm^{-1}	2105 - 2130 cm^{-1}	(Si-H)

2.3 Réacteur CVD à lit fluidisé

2.3.1 Description de l'installation

Un schéma de l'installation expérimentale est présenté à la figure 2.19. La colonne de fluidisation est en quartz (**1**) avec un diamètre interne de 55 mm et une longueur totale de 1000 mm. À la base de la colonne de fluidisation, une succession de brides d'attache (**2**), de refroidissement (**3**) et de serrage (**4**) accueillent un distributeur microporeux de chez PORAL en acier inoxydable de 60 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur (**5**), la perméabilité annoncée par le constructeur est comprise entre 0,6 et 1,2 Darcy. Le lit (**6**) est porté à hauteur des coques chauffantes grâce à l'ajout de billes de zircone (**7**). Ces billes jouent le rôle d'un deuxième milieu poreux avant le lit fluidisé et protègent les éléments sensibles de la chaleur [227]. Un doigt de gant en acier inoxydable (**8**) contient 5 thermocouples types K (Ni-Cr), notés T_1 à T_5 (**9**) et peut être placé au centre de la colonne pour acquérir les températures à différents niveaux à cœur du lit (cf. figure 2.20). Deux coques chauffantes résistives (**10**) sont positionnables de part et d'autre de la colonne. En haut de la colonne de fluidisation, un filtre inox 4 µm (**11**) permet de retenir la charge qui pourrait être entraînée dans le système de pompage.



1 Colonne en quartz
2 Brides d'attache
3 Brides de refroidissement
4 Brides de serrage
5 Diffuseur
6 Lit de fibres
7 Lit de billes de zircone
8 Gaine thermocouples
9 Thermocouples type K
10 Coques résistives
11 Filtre inox 4µm
12 Vanne de remise à l'air
13 Piège froid
14 Cryostat
15 Filtres HEPA
16 Électrovanne
17 Pompe à palettes
18 Pompe sèche
19 Carte d'acquisition
20 Capteur de pression Baratron
21 Capteurs de pression JUMO
22 Capteur de pression différentielle
23 PC de contrôle
24 Refroidisseur à eau ou air
25 Evaporateur
26 Débitmètre massique
27 Cellule d'évaporation
28 Ligne calorifugée
29 Débitmètre massique
30 Rotamètre à flotteur

FIGURE 2.19 – Schéma du réacteur CVD à lit fluidisé.

En suivant le chemin du pompage, une vanne de remise à l'air (**12**) du réacteur permet de casser le vide rapidement, un piège cryogénique (**13**) retient les sous-produits de réaction lors des dépôts, un deuxième filtre *HEPA NW25* (**15**) arrête les particules les plus fines avant l'électrovanne *MKS Type 253B* (**16**), qui pilote via un régulateur de pression *MKS 600 series 651CD*, la pression dans la colonne par variation de son diaphragme. Deux pompes : à palette (**17**) Alcatel Adixen *2021 C2* (21 $m^3.h^{-1}$) ou sèche (**18**) *IDP-15* de Agilent (13 $m^3.h^{-1}$) assurent le vide dans le réacteur. Un système d'acquisition (**19**) National Instrument acquiert les données des points de mesure de pression placés à différents endroits stratégiques : en haut de la colonne de fluidisation (**20,** P_0), par un capteur de pression *MKS Baratron Typ 627D* et des capteurs JUMO *dTRANS p30* sous le diffuseur (**21,** P_1), en haut de la colonne de fluidisation (**21,** P_2), entre les filtres à grille et à particule (**21,** P_3) et juste avant la pompe (**21,** P_4). La qualité de fluidisation est mesurée par l'acquisition de la différence de pression qu'il existe entre le haut et le bas du lit fluidisé (**22,** $\Delta P = P_1 - P_2$) par l'intermédiaire d'un capteur différentiel de pression *MKS Baratron type 220D* et d'un afficheur *MKS series 660*. Un programme *LabView* (**23**) recueille toutes ces données et les affiche à l'utilisateur sur un PC de contrôle. Les brides de refroidissement du réacteur sont alimentées en eau tempérée via un refroidisseur à circulation réfrigéré (**24**) de chez Thermo Scientific.

La distribution des gaz porteurs et précurseurs est assurée soit par l'intermédiaire d'un évaporateur commercial *CEM LAB* de chez 2M PROCESS (**25**) pour l'azote et les liquides précurseurs évaporés, soit par un panneau de gaz pour l'azote, le propane et l'ammoniac. La régulation des gaz est assurée par des débitmètres massiques (**29**) (pour tous les gaz) ou des rotamètres à billes (**30**) (pour l'azote seulement). L'évaporateur permet l'entraînement et le mélange d'un gaz porteur (l'azote) avec un débitmètre massique *EL-FLOW Select* de chez Bronkhorst (4000 sccm) et d'un précurseur liquide avec un débitmètre Coriolis *mini CORI-FLOW* (**26**) (50 $g.h^{-1}$). Un flux continu d'azote entraîne le précurseur liquide dans une cellule d'évaporation (**27**) portée à température. Le mélange alors évaporé traverse un circuit calorifugé (**28**) pour éviter toute recondensation avant son arrivée dans le lit.

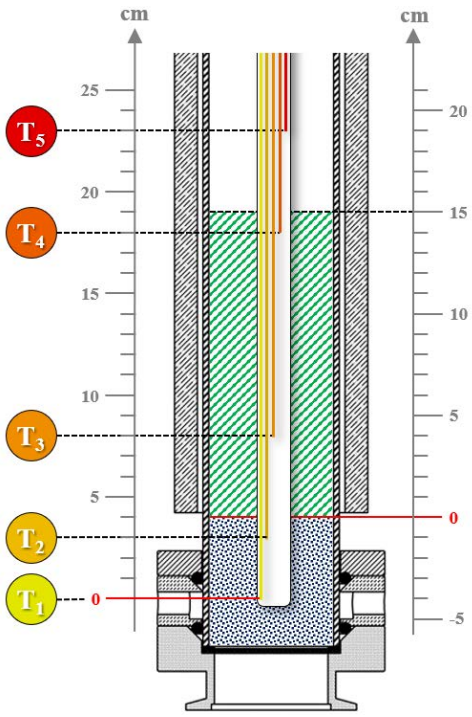


FIGURE 2.20 – Schéma des hauteurs des thermocouples au sein du lit fluidisé.

2.3.2 Traitement des données de perte de charge

Expérimentalement, on relève la perte de charge globale (ΔP) à vitesse (U) décroissante. Cette perte de charge globale résulte des trois milieux successifs dans lesquels passe le gaz porteur : le fritté microporeux ($\Delta P_{\text{fritté}}$), le lit de billes de zircone (ΔP_{billes}) et la charge fluidisée (ΔP_{lit}). Ainsi, la perte de charge totale résulte de ces trois contributions élémentaires :

$$\Delta P = \Delta P_{\text{fritté}} + \Delta P_{\text{billes}} + \Delta P_{\text{lit}} \tag{2.9}$$

Il est préférable de considérer les pertes de charge spécifiques au fritté et aux billes comme une seule et même perte de charge qui est désignée par le terme de perte de charge à vide ($\Delta P_{\text{vide}} = \Delta P_{\text{fritté}} + \Delta P_{\text{billes}}$, cf. 2.21). Il vient donc :

$$\Delta P = \Delta P_{\text{vide}} + \Delta P_{\text{lit}} \tag{2.10}$$

On fait l'hypothèse que la perte de charge du lit (ΔP_{lit}) est constante aux vitesses élevées (en condition de fluidisation) et que la quantité emportée est négligeable aux plus hautes vitesses. Ainsi, on suppose également que la contribution linéaire, aux vitesses élevées, est exclusivement due à la perte de charge à vide. La pente de la deuxième partie de la courbe de perte de charge globale est supposée égale à celle obtenue à vide. Cette hypothèse permet de séparer la perte de charge propre au lit de celle à vide, mais elle ne peut pas rendre compte des phénomènes qui peuvent se produire dans le lit pendant la fluidisation et perturber l'évolution de la perte de charge en fonction de la vitesse, à savoir : les phénomènes d'élutriation, d'emport ou d'obstruction/bouchage du diffuseur par exemple.

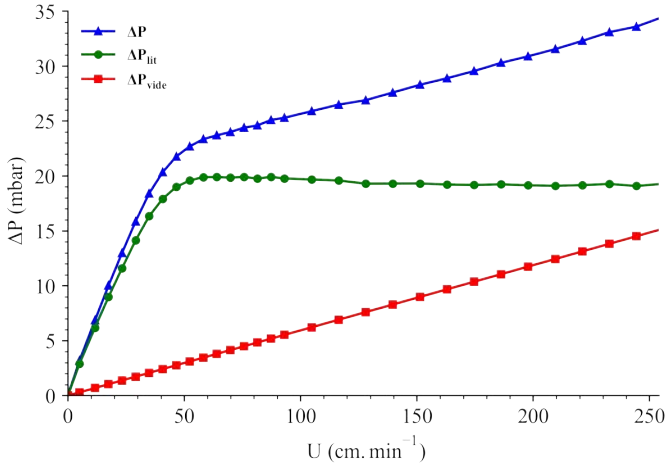


FIGURE 2.21 – Pertes de charge globale (ΔP), du lit (ΔP_{lit}) et à vide (ΔP_{vide}) en fonction de la vitesse.

La perte de charge globale présente deux domaines distincts : un premier domaine linéaire pour les plus faibles vitesses avec une pente notée A et un deuxième domaine, lui aussi linéaire, mais avec une pente plus faible notée B (où $B<A$). Entre les deux domaines, il existe une zone transitive plus ou moins étendue. La méthode retenue consiste à effectuer deux régressions linéaires sur les deux domaines de façon indépendante.

- Une première régression de la forme : $y = Ax$
- Une deuxième régression de la forme : $y = Bx + C$

Une attention particulière doit être accordée au choix des limites des deux domaines de régression. Dans cette optique, la largeur des domaines 1 et 2 varie respectivement des 3

premiers ou 3 derniers points expérimentaux à l'ensemble des points expérimentaux, tantôt en commençant par les vitesses faibles jusqu'aux vitesses élevées pour la première régression ($y = Ax$), puis inversement pour la deuxième régression ($y = Bx + C$). Successivement, les deux régressions sont effectuées sur des domaines de plus en plus étendus, et les valeurs des paramètres de régression A, B, C, ainsi que leurs incertitudes, sont enregistrées. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour évaluer la qualité des régressions en fonction de la largeur des domaines.

Les incertitudes des paramètres A et B sont considérées comme les paramètres de contrôle de la qualité des deux régressions. Il s'avère que les incertitudes sur A et B suivent respectivement une même tendance.

Pour l'incertitude constatée sur le paramètre A, selon la largeur du domaine de régression (cf. figure 2.22), on constate d'abord une diminution de l'incertitude pour atteindre un minimum local puis une forte augmentation. Enfin, l'incertitude diminue progressivement. Au-delà du minimum local, on commence à considérer la deuxième partie de la courbe. La largeur du domaine retenue correspond donc à la limite où l'incertitude du paramètre A est minimale.

Pour l'incertitude relative au paramètre B, toujours selon la largeur du domaine de régression (cf. figure 2.22), on constate une diminution de l'incertitude à mesure que la largeur du domaine augmente, pour atteindre un palier où l'incertitude est minimale. Au-delà de cette limite, on commence à considérer le premier domaine et l'incertitude augmente. On retient le domaine pour lequel l'incertitude du paramètre B est minimale.

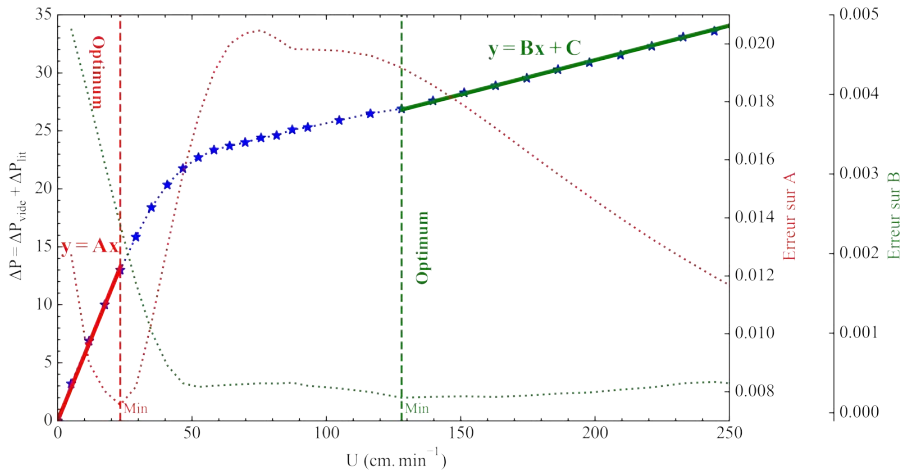


FIGURE 2.22 – Régressions sur les données expérimentales, les courbes en pointillés rouges et vertes correspondent aux erreurs respectives des paramètres A et B en considérant tous les points expérimentaux à gauche et à droite respectivement de la vitesse considérée.

Suivant les régressions linéaires sur les deux parties, le programme détermine les paramètres A, B, C et :

- La perte de charge linéaire due au fritté microporeux et au lit de billes ($\Delta P_{\text{linéaire,vide}}$) qui est directement la valeur B
- La vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) est donnée par l'abscisse pour laquelle les deux droites Ax et $Bx + C$ s'intersectent, soit :

$$U_{mf} = \frac{C}{A - B} \tag{2.11}$$

Le facteur de qualité de la fluidisation (ΔP^*_∞) est déterminé par l'asymptote aux grandes vitesses du ratio entre la perte de charge du lit et la perte de charge théorique, avec l'équation ci-dessous (où m est la masse du lit, $g = 9{,}81$ m.s^{-2} et S la section de la colonne) :

$$\Delta P^*_{\infty} = \lim_{U \to +\infty} \frac{\Delta P_{\text{expérimental}}\,(U)}{\Delta P_{\text{théorique}}} = \lim_{U \to +\infty} \frac{S}{mg} \Delta P_{\text{expérimental}}(U) \tag{2.12}$$

2.4 Calculs thermodynamiques

L'étude de l'équilibre thermodynamique des systèmes consiste à réaliser des calculs de minimisation d'enthalpie libre afin de rendre compte des tendances de formation des différentes espèces en fonction de la température. Les calculs sont menés en se basant sur la méthode de calcul *CALPHAD* (*CALculation of PHAse Diagrams*) [287, 288] avec le logiciel Thermo-Calc [289].

Ces calculs rendent compte des espèces thermodynamiquement stables en fonction des conditions de température, de pression et de la composition atomique initiale. Plusieurs conditions sont explorées ici en faisant varier les ratios $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TEAB\text{ ou }TES}}$ (de 0 à 60) et $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{TEAB\text{ ou }TES}+Q_{NH_3}}$ (de $^1/_3$ à 5) et la pression P (de 100 mbar à 500 mbar) dans le réacteur à lit fluidisé, tantôt en n'autorisant la formation que des produits gazeux (calculs dits à l'« *équilibre homogène* »), tantôt en autorisant la formation des produits gazeux et solides (calculs dits à l'« *équilibre hétérogène* »). L'objectif est d'évaluer le comportement du mélange gazeux pour un temps de séjour élevé (infini à l'équilibre) et par comparaison les intermédiaires susceptibles de jouer un rôle important dans les réactions de dépôt. La figure 2.23 récapitule les différents calculs conduits dans cette étude.

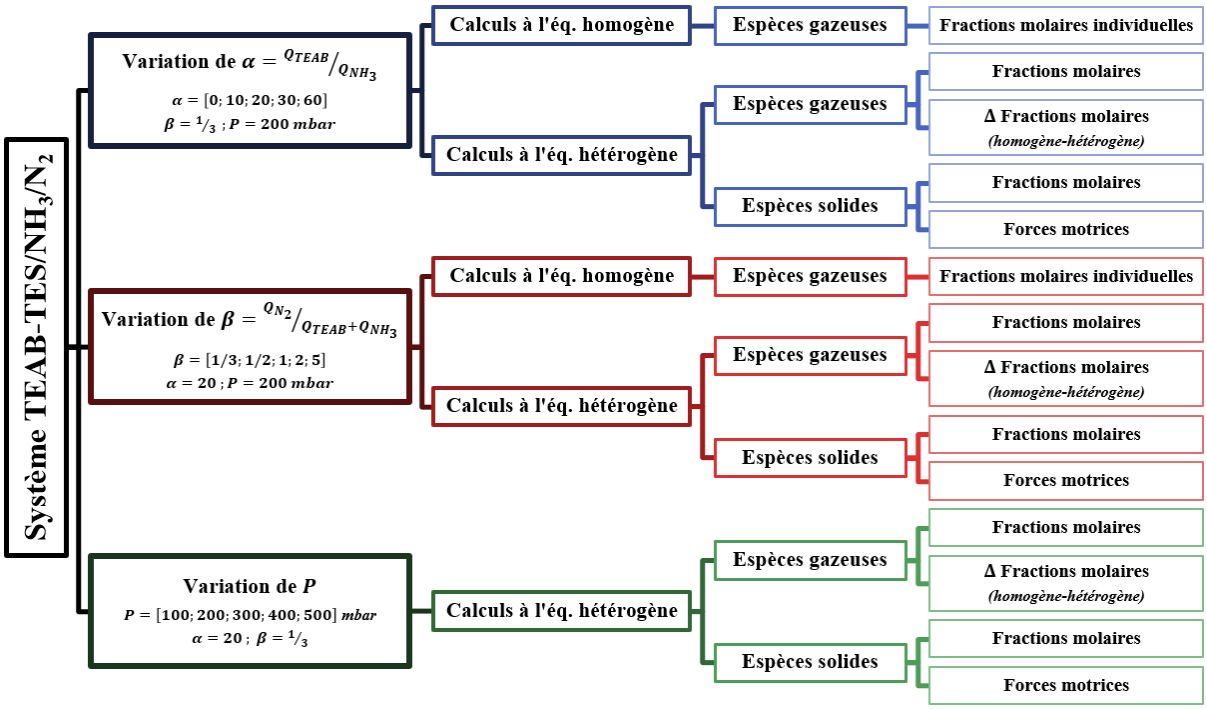


FIGURE 2.23 – Récapitulatif des différents calculs menés.

Ces calculs thermodynamiques indiquent également la force motrice de formation de chaque phase solide en calculant l'écart d'enthalpie libre induit par l'exclusion de chaque phase solide dans le calcul de l'équilibre. Chaque différence d'enthalpie libre est normalisée par $\mathcal{R}T$ et donne un nombre sans dimension représentatif de la propension de chaque phase solide à se former. Les espèces considérées pour tous les calculs sont regroupées dans le tableau 2.7 pour le système $TEAB/NH_3/N_2$ et le tableau 2.8 pour le système $TES/NH_3/N_2$. Les courbes sont tracées avec un pas de 10°C en température.

Les calculs thermodynamiques sont des outils puissants et rapides permettant de mettre en évidence les espèces gazeuses réactives ainsi que les phases solides formées, couvrant une large plage expérimentale. Bien que l'approche thermodynamique soit utile pour orienter le choix des points de fonctionnement, il convient de noter qu'elle ne tient pas compte des facteurs cinétiques qui sont pourtant essentiels dans l'expérience. En effet, dans le procédé CVD, en raison du renouvellement constant de la phase gazeuse précurseur du dépôt, les équilibres homogènes et hétérogènes ne sont pas ou seulement partiellement atteints. En réalité, pour la phase gazeuse en particulier, les espèces ne restent pas suffisamment longtemps dans la zone chaude (qui peut être très restreinte à l'échelle du laboratoire) pour former ce qui a été prédit par les calculs thermodynamiques. Cependant, ces calculs thermodynamiques ont l'avantage de guider l'expérimentateur dans le choix des paramètres opératoires et peuvent être confrontés à la réalité du dépôt CVD et discutés.

Tableau 2.7 – Liste des espèces considérées dans les calculs thermodynamiques pour le système TEAB/NH_3/N_2.

B_2H_6	C_6H_6	C_3H_4	C_4N_2	B_2	B	N	$B_3H_6N_3$	C_5H_6	C_4H_4	C_2H_4
$B_{11}C$	B_4C	N_2	VA^{-1}	H_4N_2	C	C_2	$C_{10}H_8$	C_3H_8	C_2H_6	C_2H_2
BN	C_6H_5	C_3H_3	C_2H_3N	BH_6N_3	BH_3	C_3	$C_2H_6N_2$	C_4H_6	C_2H_5	H_2
C_9H_{19}	BC_2	CH_4	C_2N_2	HCN	BH_2	C_4	C_7H_8	B_2C	$B1_2$	CN
C_8H_8	C_3H_6	CH_3	C_2N	VA^{-2}	H	C_5	$C_{12}H_{10}$	$C_6H_{18}N_3$	C_4H_2	NH_3

Tableau 2.8 – Liste des espèces considérées dans les calculs thermodynamiques pour le système TES/NH_3/N_2.

$HSiCH_3$	Si_3	C_3H_6	C_2N_2	VA^{-2}	C_2	$HSiC_3H_8$	SiC_3H_9	H_2SiCH_3
C_2HSi	Si_2	C_3H_4	$SiCH_3$	C_2H_5Si	C_3	$HSiC_3H_9$	$CH_5Si_2CH_5$	SiCH
$C_2H_6SiCH_2$	SiC_2H_6	N_2	C_2N	H_3SiC_2H	C_4	SiC_2H_6	C_4H_4	H_2
H_2SiC	SiC_4H_{11}	C_3H_3	SiH_3CH	SiC_2H_3	C_5	C_7H_8	C_2H_6	H_2SiCH_2
$SiCH_2$	C_6H_6	CH_4	$H_2SiC_2H_5$	C	Si_3N_4	$C_{12}H_{10}$	C_2H_5	SiH_2CH
C_9H_9	$HSiCH_2$	CH_3	H_4N_2	SiCH	$C_{10}H_8$	H_2SiC_2H	SiC_2H_4	H_3SiC
SiC_2H_6	C_6H_5	C_4N_2	HCN	H	Si	C_5H_6	C_4H_2	CN
SiC_2H_8	SiH_4	VA^{-1}	H_3SiCH_3	SiC	CH_4SiCH_2	C_3H_8	C_2H_4	NH_3
C_8H_8	SiC_2H_2	C_2H_3N	H_3SiCH_2	N	$C_2H_6N_2$	C_4H_6	C_2H_2	SiC_4H_{12}

Première partie

I

Considérations hydrodynamiques des fibres courtes et des mélanges

Cette partie est constituée de deux chapitres qui traitent à la fois de la préparation physico-chimique des fibres courtes, des poudres, des mélanges et de leur comportement en fluidisation. L'analyse bibliographique précédente démontre les obstacles et les potentielles difficultés à porter en fluidisation des objets non sphériques, comme les fibres courtes. La fluidisation des fibres courtes seules et de mélanges fibres/poudre sera néanmoins décrite dans différentes conditions de pression et de température. Cette étude permet de cibler les potentielles solutions techniques à apporter pour pallier à ces inconvénients. Enfin, une étude hydrodynamique permettra de prédire les principales caractéristiques du milieu granulaire et de calculer les vitesses minimales de fluidisation en fonction de paramètres simples et réduits. Ces travaux ont mené à deux publications dans « Chemical Engineering Journal *» [290, 291].*

Dans le troisième chapitre, la préparation prédépôt des fibres courtes et des poudres est détaillée. Le comportement en fluidisation des substrats est étudié en se concentrant particulièrement sur le comportement hydrodynamique des fibres courtes seules à différentes températures, ainsi que celui des mélanges de fibres courtes et de poudre. Enfin, une étude complète et comparative de la poudre et de plusieurs mélanges de fibres courtes et de poudre est menée sous différentes pressions et températures.

Le quatrième chapitre de cette étude porte sur l'analyse approfondie de l'effet d'un faible ajout de fibres courtes dans une charge initialement composée de poudre en fonction de la pression. Les études sont menées à température ambiante pour éviter toute perturbation liée à la cohésion du lit. Ensuite, les données hydrodynamiques telles que la porosité, la vitesse minimale de fluidisation ou l'expansion du lit sont intégrées aux équations hydrodynamiques mentionnées précédemment. Enfin, ces équations sont comparées aux mesures expérimentales, et le chapitre se termine par une proposition d'une équation hydrodynamique simple permettant de prédire la vitesse minimale de fluidisation d'une charge fibres/poudre.

Plus on apprend, plus on voit
que l'on ignore beaucoup de
choses.

Confucius

Chapitre

3 Fluidisation des fibres courtes et mélanges

Table des matières

3.1 Préparation et fluidisation des fibres courtes **92**
3.1.1 Préparation des fibres courtes 92
3.1.1.1 État initial des fibres courtes 92
3.1.1.2 Traitement chimique 93
3.1.1.3 Traitement thermique 93
3.1.1.4 Conclusion 94
3.1.2 Comportement hydrodynamique des fibres courtes 94
3.1.2.1 Fluidisation des fibres courtes à température ambiante . . . 94
3.1.2.2 Fluidisation des fibres courtes à haute température 97
3.2 Fluidisation de mélanges fibres/poudre à ratio variables **99**
3.2.1 Détermination de la coulabilité des mélanges 99
3.2.2 Fluidisation à température ambiante 99
3.2.2.1 Régimes de fluidisation 100
3.2.2.2 Perte de charge 102
3.2.2.3 Analyse fréquentielle 103
3.2.2.4 Expansion 108
3.2.2.5 Conclusion 108
3.2.3 Détermination de modèles prédictifs 109
3.2.3.1 Méthodologie 109
3.2.3.2 Influence de la pression 110
3.2.3.3 Influence de la température 113
3.2.3.4 Étude de l'expansion du lit 115

3.1 Préparation et fluidisation des fibres courtes

La classification de Geldart donne une estimation du comportement en fluidisation d'une poudre en fonction de sa masse volumique et du diamètre des particules. À cause de leur géométrie particulière, les fibres courtes ne sont pas répertoriées dans cette classification. Plusieurs études hydrodynamiques sont menées pour comprendre le comportement en fluidisation de ce nouveau substrat. Cette section propose une étude hydrodynamique des fibres courtes avec, dans un premier temps, la description des méthodes de préparation de ces fibres puis la description des propriétés hydrodynamiques en fonction de deux paramètres principaux : la température et la pression au sein du lit.

3.1.1 Préparation des fibres courtes

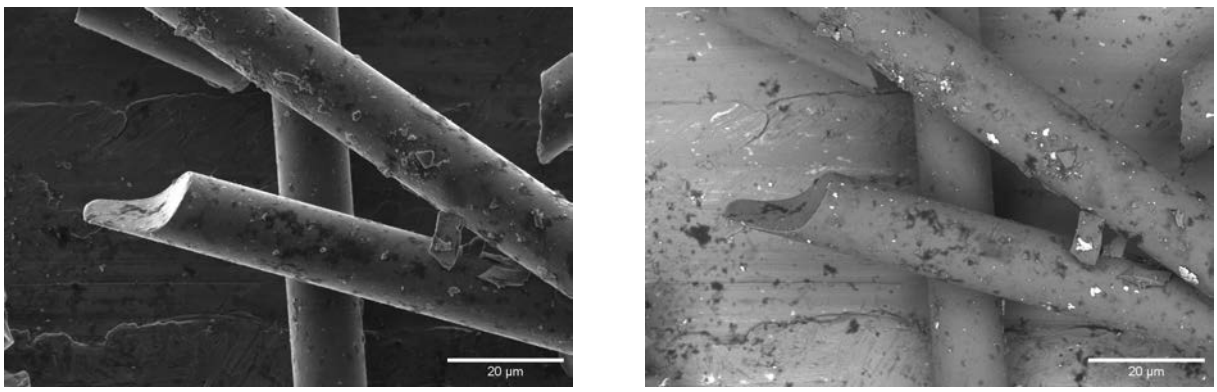
Les fibres HNS sont reçues sous forme de bobines de brins de fibres. Chaque brin est composé d'approximativement 500 fibres individuelles, lesquelles sont ensuite broyées pour atteindre une longueur moyenne de 150 µm environ. La dispersion des longueurs des fibres est assez étendue avec des longueurs allant de la dizaine de micromètres à plusieurs millimètres.

Après le processus de broyage, les fibres doivent être dépourvues de leur revêtement protecteur (ensimage). Plusieurs méthodes sont envisageables à cette fin. Parmi elles, on peut citer les traitements thermiques en atmosphère oxydante, réductrice ou sous gaz neutre. Les traitements chimiques aqueux, tels que les bains acides ou basiques, l'eau chaude et les bains enzymatiques, sont également des options envisageables. D'autres traitements par des fluides en conditions supercritiques, peuvent être utilisés.

L'application de tous ces traitements n'est pas toujours possible en raison de leur effet possible sur les propriétés mécaniques des fibres. Par exemple, les propriétés mécaniques des fibres HNS diminuent lorsque leur température dépasse un certain seuil ($> 1500°C$). De plus, l'oxydation des fibres, après le traitement de désensimage, peut altérer la chimie de surface et influencer l'adhérence mécanique et/ou chimique du dépôt envisagé.

3.1.1.1 État initial des fibres courtes

Comme mentionné précédemment, l'analyse des fibres brutes revêt une importance capitale avant d'envisager tout traitement ultérieur. La figure 3.1 présente l'état initial des fibres courtes, avant le processus de désensimage. Les fibres présentent une contamination due à la présence de résidus de broyage (fragments de fibres avec un facteur de forme proche de 1) ainsi que des contaminations métalliques, principalement du Fe, Ni et Cr. Ces contaminations se produisent lors du broyage, lorsque les outils de coupe en acier inoxydable s'émoussent.

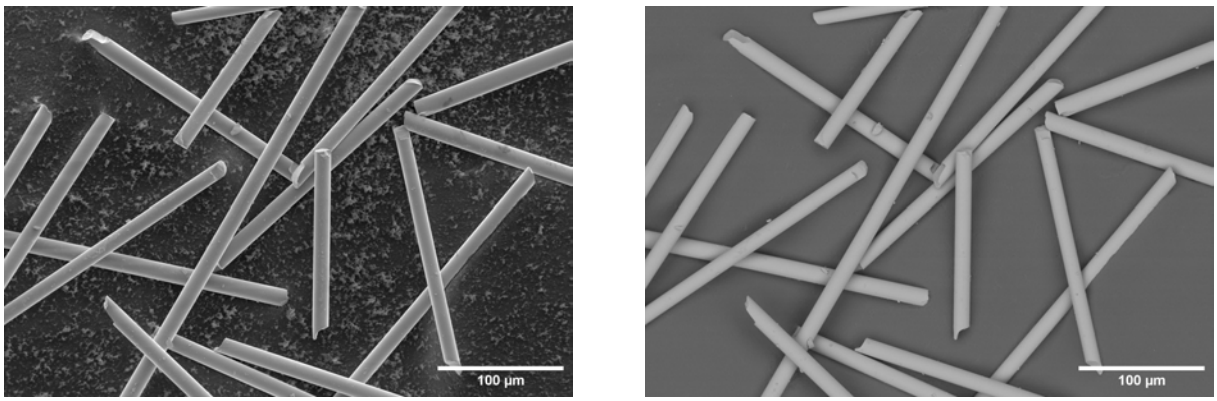


(a) (b)

FIGURE 3.1 – Micrographies des fibres courtes ensimées en électrons a) secondaires et b) rétrodiffusés.

3.1.1.2 Traitement chimique

Il est possible d'effectuer un traitement chimique afin d'éliminer les pollutions métalliques tout en activant la dissolution de l'ensimage. Les fibres sont immergées dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) à une concentration de 10% en volume. Cette méthode de désensimage chimique présente l'avantage de maintenir les fibres en voie liquide, ce qui facilite leur manipulation jusqu'au séchage. La suspension $HCl_{10\%vol.}$/fibres courtes est soumise à une agitation et chauffée à 100°C pendant au moins 2 heures. Les fibres désensimées de cette manière sont ensuite soigneusement lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Lorsque le surnageant devient clair, les fibres sont séchées à l'étuve pendant une nuit. La figure 3.2 présente les observations au microscope électronique à balayage de fibres désensimées.



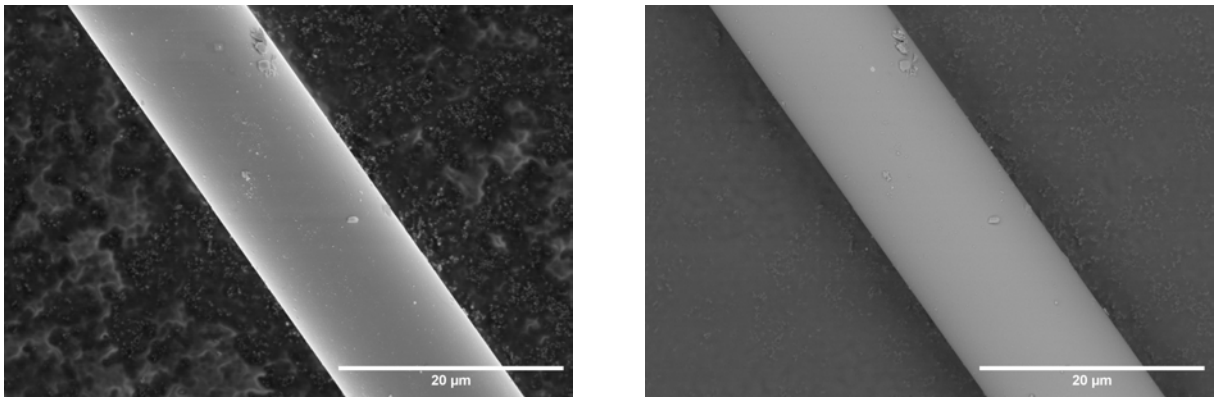
(a) (b)

FIGURE 3.2 – Micrographies des fibres courtes désensimées par traitement chimique en électrons a) secondaires et b) rétrodiffusés.

Suite à ce protocole chimique, la surface des fibres est nette et les contaminants métalliques sont éliminés. Le bain aqueux a réduit la présence de contaminants métalliques à la surface des fibres, tandis que la filtration a considérablement réduit la présence de fragments de fibres (éliminés lors du rinçage à l'eau dans la mesure où ils ne sédimentent pas au fond du récipient). La composition chimique élémentaire se rapproche de celle du carbure de silicium stœchiométrique, avec une légère surabondance de carbone en surface (rapport $C/Si \approx 1$) et une surface lisse. Toutefois, une analyse thermogravimétrique révèle que le liant PVA n'est pas entièrement dissous (perte de masse de 0,09% à 700°C sous air). En effet, lorsque le PVA entre en contact avec l'acide chlorhydrique (HCl), la chaîne polymère réticule et forme des liaisons éther, ce qui est le principal mécanisme de formation de films insolubles de PVA dans une solution aqueuse d'HCl [292]. Par conséquent, étant donné que le PVA est au moins partiellement soluble dans l'eau chaude et que l'acide chlorhydrique assure l'élimination des polluants métalliques, le protocole de traitement chimique en voie liquide doit être complété pour éliminer entièrement les résidus d'ensimage.

3.1.1.3 Traitement thermique

Dans le but d'éliminer complètement l'ensimage résiduel, un traitement thermique sous atmosphère d'air est envisagé. Ce traitement est effectué dans un four à moufle à 650°C pendant une durée minimale de 2 heures. Après ce traitement, l'analyse thermogravimétrique ne révèle aucune perte de masse significative, ce qui indique une élimination totale de l'ensimage. L'ensimage a été pyrolysé et les fibres courtes sont désormais prêtes à être utilisées en fluidisation. La figure 3.3 présente deux micrographies réalisées au microscope électronique à balayage des fibres courtes ainsi désensimées par traitement chimique puis par traitement thermique.



(a) (b)

FIGURE 3.3 – Micrographies des fibres courtes ayant subi un traitement chimique et un traitement thermique en électrons a) secondaires et b) rétrodiffusés.

3.1.1.4 Conclusion

Les traitements chimique et thermique ont permis successivement de dissoudre les pollutions métalliques, de solubiliser une partie du PVA et de finaliser la pyrolyse de l'ensimage. Le traitement chimique réalisé en milieu aqueux acide présente un deuxième avantage pour les fibres courtes, car les fragments de fibres (dont les longueurs sont équivalentes à leurs diamètres) semblent avoir été éliminés lors des étapes de rinçage. La décantation rapide permet de sédimenter les fibres plus lourdes (principalement les fibres longues) tout en maintenant en suspension les fragments de fibres plus légers. L'élimination du liquide surnageant entraîne ainsi l'élimination des fragments de fibres. De plus, plusieurs analyses EDS de surface des fibres avant et après le traitement révèlent les résultats suivants (cf. figure 3.4) :

- Les fibres ensimées manifestent un taux élevé de carbone (l'ensimage) en plus des pollutions métalliques ponctuelles de type Fe, Ni ou Cr.
- Traitées chimiquement dans une solution $HCl_{10\%_{vol.}}$/eau, les pollutions métalliques sont dissoutes et l'eau chaude assure un premier désensimage partiel. En revanche, l'acide chlorhydrique ne permet pas la dissolution complète du PVA. En conséquence, les taux de Si, C et O restent sensiblement identiques.
- Après le traitement thermique, la composition en surface des fibres évolue. L'ensimage est pyrolysé et laisse la place au carbure de silicium de la fibre, ce qui se traduit par un taux de carbone plus faible et un taux de silicium plus important. En contrepartie, l'atmosphère du four de traitement thermique oxyde superficiellement le silicium et le taux d'oxygène analysé par EDS double.

3.1.2 Comportement hydrodynamique des fibres courtes

Les fibres courtes sont des micro-objets de forme cylindrique ayant en moyenne un diamètre de 18 µm et une longueur de 150 µm. La fluidisation des fibres constitue un défi majeur dans le cadre de cette étude. Le comportement hydrodynamique des fibres courtes, après désensimage, est évalué dans des conditions de fluidisation à température ambiante, ainsi qu'à haute température, soit dans les mêmes conditions que les dépôts CVD à lit fluidisé.

3.1.2.1 Fluidisation des fibres courtes à température ambiante

De premières observations, quant à la capacité à fluidiser des fibres courtes, sont réalisées à température ambiante et à pression réduite. Les fibres courtes sont introduites dans une

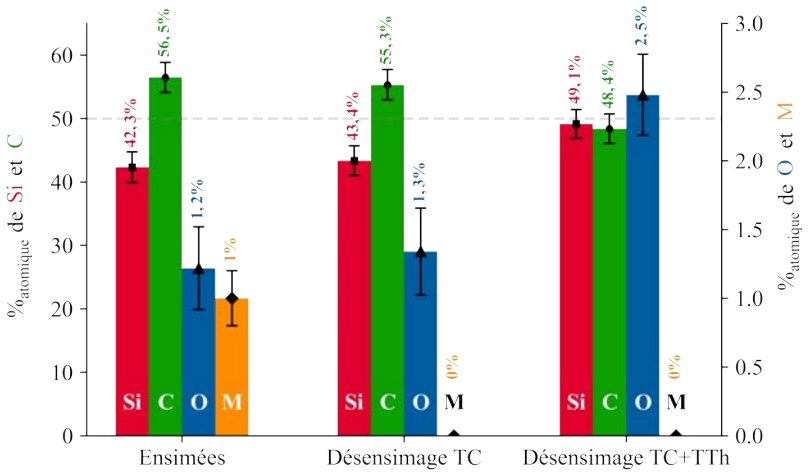
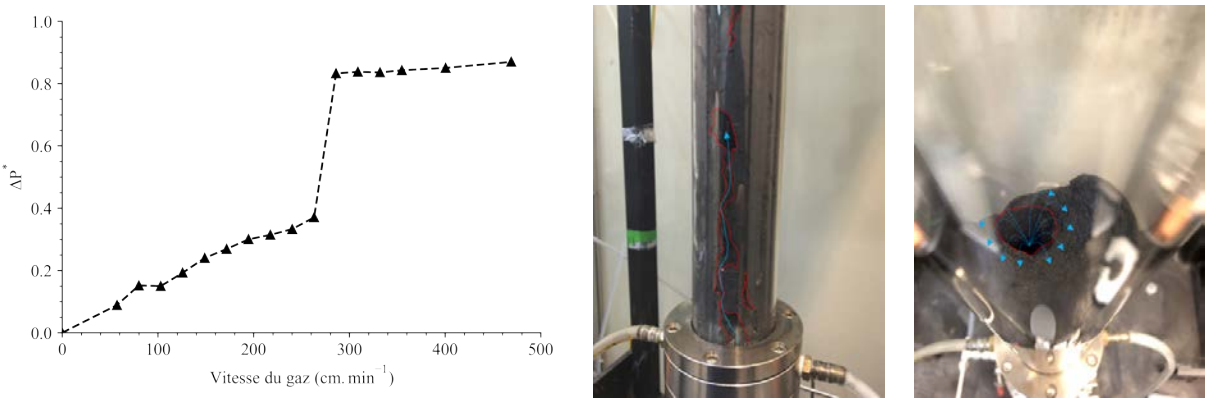


FIGURE 3.4 – Pourcentages atomiques des éléments carbone (C), silicium (Si), oxygène (O) et des différents métaux (M = Fe, Ni, Cr, etc...) en surface des fibres ensimées, traitées chimiquement (TC) et traitées chimiquement + thermiquement (TC+TTh).

colonne maintenue à des pressions subatmosphériques comprises entre 10 et 800 mbar. L'azote est utilisé comme gaz porteur, avec des débits variant de 0 à 4000 sccm (correspondant à une vitesse maximale de 0,15 $m.s^{-1}$, soit 915 $cm.min^{-1}$ à 200 mbar et à température ambiante). Pour toutes les pressions, les fibres courtes ont montré une fluidisation partielle, mais insuffisante pour envisager un dépôt à ce stade, même aux débits les plus élevés. En raison notamment d'un indice de Hausner élevé ($HR > 1,4$), le lit de fibres courtes est cohésif et ne présente un mouvement global qu'à des vitesses très élevées (> 500 $cm.min^{-1}$). À ces vitesses, une partie du lit atteint une hauteur suffisante pour être entraînée jusqu'aux éléments de pompage. Les courbes de fluidisation présentent une allure particulière, avec une faible perte de charge normalisée à faibles vitesses, proche de 0, suivie d'une augmentation de la perte de charge normalisée avant d'atteindre un palier plus ou moins stable (cf. figure 3.5a).

De plus, à débit décroissant et pour toutes les pressions étudiées, à partir d'environ 2000 sccm, le lit de fibres courtes forme rapidement des canaux de renardage qui restent stables dans le temps. Cette perte de fluidisation partielle puis totale s'accompagne d'une chute abrupte de la perte de charge (cf. figure 3.5a). Les canaux de renardage ne peuvent être cassés que par des débits élevés, pour lesquels une fluidisation turbulente est observée. Les canaux de renardage, d'une dimension proche du centimètre, sont visibles à travers les parois de la colonne en quartz, et des trous se forment au-dessus du lit, comme illustré dans la figure 3.5b. En dessous de la vitesse critique de renardage, les fibres les plus courtes circulent dans ces canaux et sont éjectées sous forme de jets en fontaine au-dessus du lit, comme le montre la figure 3.5c. Il arrive que le poids de ces jets fins tasse le lit et brise les canaux de renardage, mais ceux-ci se reforment immédiatement. Après quelques minutes, le phénomène de renardage se stabilise et plus aucun mouvement n'est observé.

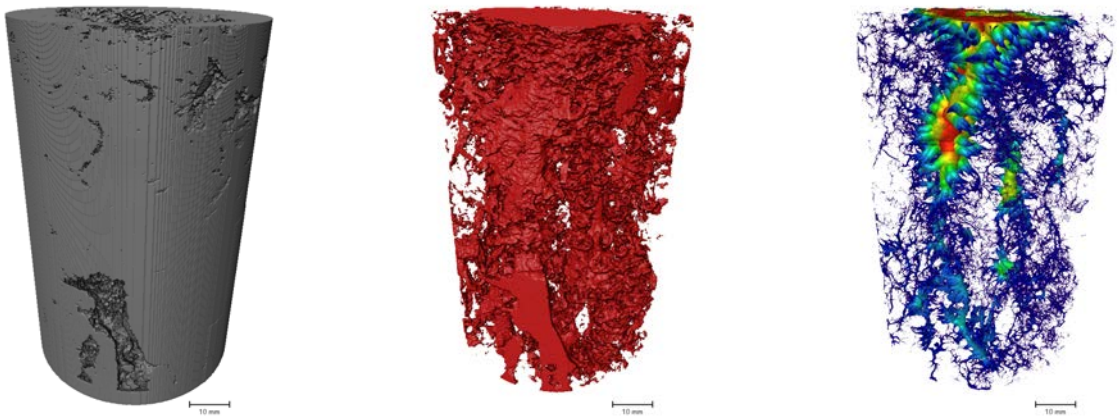
L'état interne du lit, au cœur de la colonne, n'est pas directement observable. Afin d'obtenir une visualisation précise de l'état global du lit près des parois et au cœur de la colonne, le lit fluidisé est déplacé vers un tomographe permettant l'acquisition d'images par rayons X et la reconstruction en 3D du lit de fibres courtes ainsi que des canaux de renardage. L'instrument de tomographie utilisé est le tomographe de laboratoire *GE v/tome/x s Research Edition* de General Electrics (PLACAMAT). Toutes les images de microtomographie sont acquises avec une tension de la source de rayons X fixée à 100 kV, une intensité de 250 µA, un temps d'exposition de 1000 ms et une acquisition de 2222 images individuelles. La résolution spatiale obtenue est d'environ 50 µm par voxel. Une colonne en quartz de même diamètre que celle utilisée au laboratoire est



(a) (b) (c)

FIGURE 3.5 – a) Perte de charge normalisée en fonction de la vitesse du gaz pour un lit de fibres courtes à 200 mbar. b) et c) Observations d'un lit de fibres courtes statique avec renardage (les lignes en pointillés bleues schématisent le mouvement du gaz à travers le lit et le phénomène de renardage délimité en rouge).

remplie de fibres courtes (avec une hauteur $H_0 \approx 10$ cm). Avant l'acquisition des images, un débit d'air est injecté par le bas de la colonne, puis progressivement réduit pour provoquer le phénomène de renardage. La figure 3.6 présente les reconstructions 3D segmentées montrant uniquement le lit de fibres (cf. figure 3.6a) ou les canaux de renardage (c'est-à-dire les espaces vides entre les particules, cf. figure 3.6b).



(a) (b) (c)

FIGURE 3.6 – Tomographies d'un lit fluidisé statique uniquement constitué de fibres courtes (après renardage). Segmentation a) du lit de fibres et b) des canaux de renardage. c) Visualisation après squelettisation des canaux de renardage, le dégradé de couleur schématise la taille des canaux.

La reconstruction tomographique du lit confirme la présence de canaux de renardage à proximité des parois et au cœur du lit. De nombreux petits canaux sont uniformément répartis à la base du lit et coalescent pour former des canaux plus larges à l'extrémité supérieure du lit. La figure 3.6c représente la taille des canaux de renardage par un dégradé de couleurs, mettant en évidence la formation de nombreux petits canaux à la base du lit, qui coalescent progressivement jusqu'au sommet du lit. Afin de rendre compte de ce phénomène, on peut aussi tracer l'évolution des proportions surfaciques des deux phases (lit de fibres et renardage, cf. figure 3.7) en fonction de la hauteur dans le lit. Ce tracé révèle encore une fois la présence très marquée des canaux de renardage dès les premiers centimètres du lit de fibres.

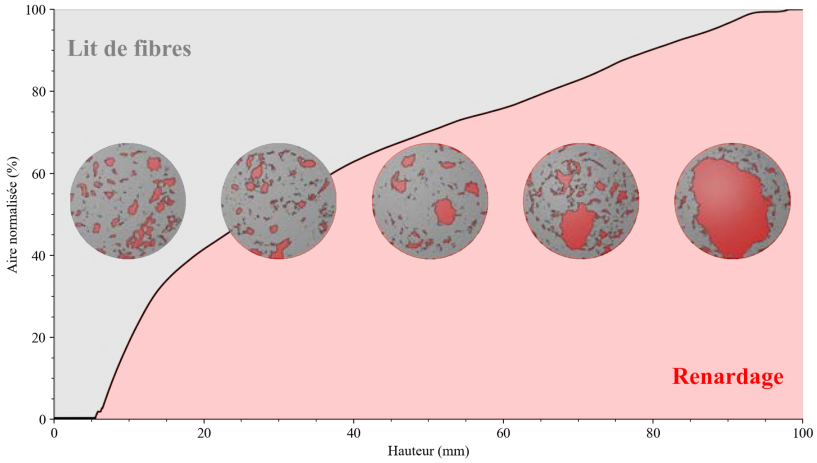


FIGURE 3.7 – Proportions surfaciques lit de fibre (gris)/renardage (rouge) en fonction de la hauteur dans le lit.

Des observations microscopiques des canaux de renardage formés à proximité des parois de la colonne ont révélé la présence de fibres relativement longues, atteignant presque un centimètre, qui traversent les passages de gaz et renforcent ainsi la cohésion entre les fibres fixes et stabilisent les canaux de renardage. La présence de ces fibres longues disposées transversalement agit comme des renforts et consolide le passage préférentiel de gaz. Pour réduire ce phénomène et permettre éventuellement une meilleure fluidisation, on peut penser qu'il serait bénéfique de réduire la dispersion des longueurs des fibres courtes ou éliminer les fibres les plus longues.

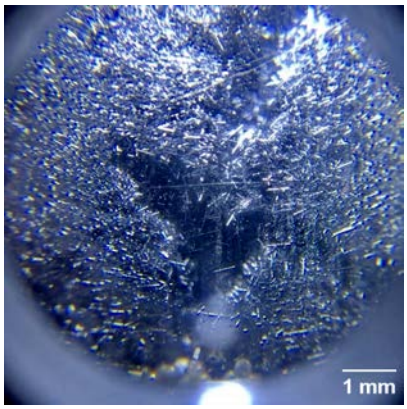


FIGURE 3.8 – Micrographie d'un canal de renardage à proximité de la paroi de la colonne de fluidisation.

3.1.2.2 Fluidisation des fibres courtes à haute température

Une charge de fibres courtes, portée en température à pression réduite, présente un autre type de comportement. Au-delà d'environ 200°C, les fibres forment des amas compacts et cohésifs. Les fibres courtes, ainsi enchevêtrées, empêchent toute tentative de fluidisation, même à des vitesses élevées, bien que la fluidisation ait été observée à température ambiante dans les mêmes conditions de vitesse du gaz porteur. Une fois que cette densification du lit se produit, des canaux de passage préférentiels pour le gaz se forment (phénomène de renardage), et l'ensemble de la charge devient compact. Après avoir été retirée de la colonne de fluidisation et ramenée à température ambiante, la charge peut être réutilisée après un tamisage fin et énergétique, qui permet de briser le « *biscuit* » formé dans le réacteur (cf. figure 3.9).

FIGURE 3.9 – Image d'un lit de fibres courtes après fluidisation à 200°C.

À des températures plus élevées (> 200°C jusqu'à 1000°C), un comportement similaire est observé. D'un point de vue chimique, et en considérant la présence d'une fine couche d'oxyde en surface des fibres courtes, ce phénomène peut être expliqué par une hydratation de la surface de silice des fibres courtes, conduisant à la formation de groupes hydroxyles chimisorbés liés aux atomes de silicium de la surface. À partir d'environ 200°C, les groupes hydroxyles de surface peuvent réagir entre eux et être complètement éliminés par une série de réactions dans lesquelles deux groupes voisins interagissent, entraînant l'élimination d'une molécule d'eau et la formation d'un pont siloxane (Si-O-Si) entre les deux atomes de silicium de surface adjacents [293, 294]. À partir de 400°C, il est observé une condensation progressive des groupes silanols (Si-OH), ce qui conduit à une surface silicatée ne présentant plus que des groupes Si-O-Si, avec une élimination continue d'eau [295]. La polycondensation des silanols favorise également la formation de ponts interparticulaires par la création de liaisons polysiloxanes [296], ce qui confère progressivement à la charge une cohésion accrue et perturbe le comportement en fluidisation. En fin de compte, cette couche d'oxyde de silicium en surface des fibres agit comme un catalyseur pour le frittage des fibres entre elles et limite la fluidité globale de la charge.

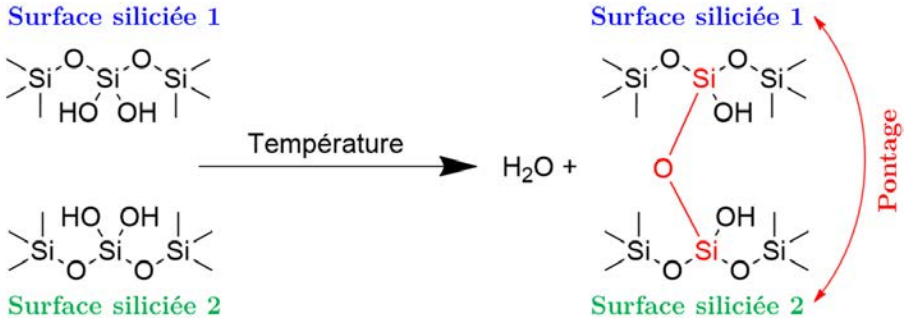


FIGURE 3.10 – Schéma de réaction de formation de ponts siloxanes entres fibres oxydées voisines lors d'une montée en température (entre 200 et 400°C) en lit fluidisé.

3.2 Fluidisation de mélanges fibres/poudre à ratio variables

Le paragraphe précédent a souligné les défis de la fluidisation des fibres courtes. Ces problématiques sont fréquemment abordées dans la littérature, en particulier pour les poudres fines. Lors du développement des technologies de lit fluidisé pour ces particules dites « *cohésives* », plusieurs solutions techniques sont proposées. Parmi celles-ci, on peut citer :

- **L'agitation mécanique** de la charge à l'aide de pâles rotatives au sein du lit [297-299]
- L'ajout de **vibrations acoustiques** en direction de la charge [300-302]
- La mise sous **vibration mécanique** du support du lit fluidisé [303-306]
- L'ajout de **pulses électromagnétiques** de particules aimantées [307, 308]
- Ou l'**adjonction d'une charge de particules grossières (ou agent d'écoulement)** ayant une aptitude à la fluidisation dite « *facile* » comparée aux particules dont la fluidisation est difficile [309, 310].

La solution adoptée dans cette étude consiste à ajouter de la poudre de SiC de catégorie A/B selon la classification Geldart aux fibres courtes. Cet ajout implique de nouvelles caractérisations pour déterminer l'aptitude à l'écoulement et à la fluidisation des mélanges fibres/poudre. Les prochaines sections proposent à cet effet de caractériser qualitativement et quantitativement le comportement en fluidisation des différents mélanges.

3.2.1 Détermination de la coulabilité des mélanges

Le rapport de Hausner est déterminé pour différents ratios fibres/poudre à température ambiante et pression atmosphérique. Les rapports de Hausner correspondants à chaque mélange sont tracés en fonction de trois variables : i) le ratio massique, calculé à partir des masses volumiques réelles des fibres courtes et des poudres (masse volumique du SiC), ii) le ratio volumique aéré entre les fibres courtes et les poudres, calculé à partir des masses volumiques aérées des deux matériaux particulaires, et iii) le ratio tassé entre les fibres courtes et les poudres, calculé à partir des masses volumiques tassées. Le rapport de Hausner varie linéairement avec la fraction volumique calculée à partir de la masse volumique tassée ($r^2_{vol.\ tassé} = 0,98804$). La régression linéaire correspondante est donnée et tracée en trait discontinu dans la figure 3.11. Des corrélations légèrement plus faibles ont été obtenues en considérant la fraction massique ($r^2_{mass.} = 0,98500$) et la fraction volumique aérée ($r^2_{vol.\ aéré} = 0,96405$).

Le ratio de Hausner évolue linéairement avec la fraction volumique des fibres dans le mélange, allant d'une valeur de 1,13 ± 0,03 pour un lit composé à 100% de poudre, à une valeur de 1,50 ± 0,04 pour un lit composé à 100% de fibres courtes. L'aptitude à la fluidisation devient passable lorsque la proportion de fibres dans le mélange atteint environ 22%$_{\text{mass.}}$, mais devient très médiocre au-delà de 85%$_{\text{mass.}}$ de fibres. Par conséquent, on peut s'attendre à une fluidisation aisée lorsque la proportion de fibres est inférieure à environ 20%$_{\text{mass.}}$.

3.2.2 Fluidisation à température ambiante

Le comportement en fluidisation de différents mélanges est étudié à température ambiante. Ces mélanges varient depuis une charge composée uniquement de poudre jusqu'à une charge entièrement constituée de fibres courtes. Les fibres sont désensimées en suivant le protocole détaillé dans la section précédente, et les poudres Lam Plan sont tamisées entre 50 et 100 µm. La pression est maintenue à 200 mbar, tandis que le gaz porteur utilisé est de l'azote. À débit décroissant, variant de 4000 à 0 sccm par incrément de 500 sccm, le débit d'azote est maintenu constant pendant 2 minutes. Le capteur de pression différentielle échantillonne la valeur de la perte de charge (ΔP) toutes les 250 ms. Dans le même temps, la hauteur moyenne du lit (H) est mesurée pour chaque valeur de débit.

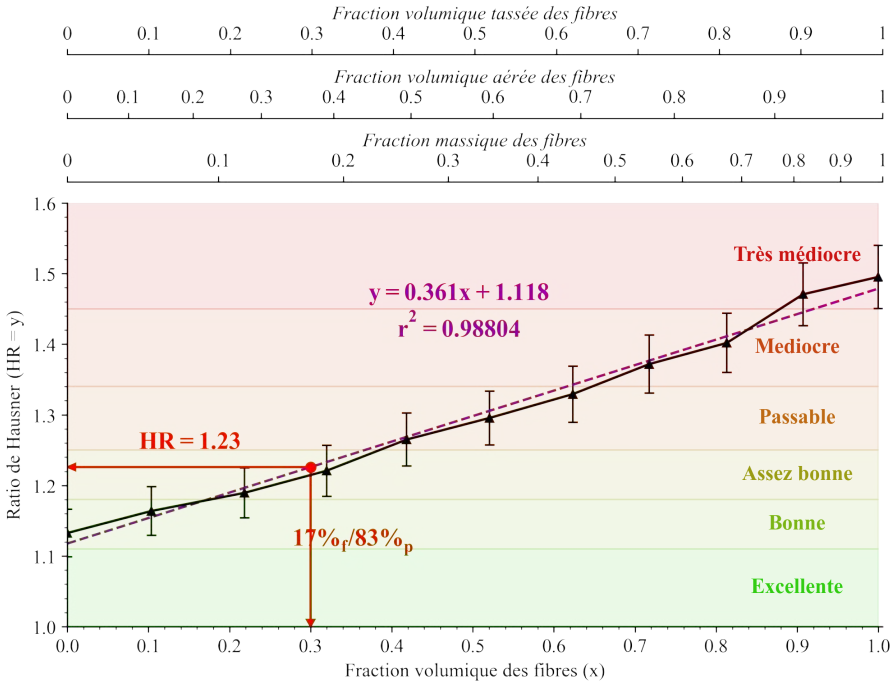


FIGURE 3.11 – Évolution du ratio de Hausner en fonction de la fraction volumique de fibres courtes dans un mélange fibres/poudre Lam Plan.

3.2.2.1 Régimes de fluidisation

La figure 3.12 présente l'évolution de la perte de charge totale en fonction du temps pour des débits variant de 4000 (correspondant à 915 cm.min^{-1}) à 0 sccm. Pour une charge composée uniquement de poudre, durant chaque palier de débit, la perte de charge reste stable, avec une amplitude maximale de 0,65 mbar à 4000 sccm. En revanche, pour un lit composé exclusivement de fibres courtes, on observe des pertes de charge relativement stables aux débits les plus élevés ($>$ 2500 sccm), puis à 2000 sccm, une chute brutale de la perte de charge accompagnée de la formation de passages préférentiels de gaz depuis la base vers le haut du lit. Ce comportement se stabilise assez rapidement (moins d'une minute) et persiste jusqu'à la fin de l'expérience. Quelques fibres traversent les canaux de renardage et sont éjectées en haut du lit sous forme d'un mince filet fusant (appelé jet de fontaine). Pour les débits inférieurs à 2000 sccm (458 cm.min^{-1}), la perte de charge se stabilise, mais à des valeurs très faibles, indiquant que le gaz traverse exclusivement les canaux de renardage. Il est à noter que le début du phénomène de renardage est très marqué et s'établit rapidement.

En présence d'un faible pourcentage de poudre dans le mélange (90%$_f$/10%$_p$), un comportement similaire est observé, à l'exception de la position du point de chute de ΔP. En effet, alors qu'à 100% de fibres, le point de transition entre lit fluidisé et lit fixe est à 2000 sccm (à débit décroissant), il se produit à 1500 sccm (356 cm.min^{-1}) lorsque la proportion de fibres est de 90%. Ce comportement persiste à mesure que la fraction massique de fibres diminue, jusqu'à environ 30%$_f$, où aucune chute de perte de charge n'est observée. Pour des mélanges contenants entre 60 et 90%$_{mass.}$ de fibres, on observe une augmentation de l'amplitude de la perte de charge dans le domaine de fluidisation entre 90% et 60%$_f$, suivie d'une diminution à partir de 50%$_f$. Cette observation peut s'expliquer par l'effet à « *double tranchant* » de l'ajout de poudre. En effet, pour des mélanges contenant une concentration élevée de fibres, le renardage s'établit rapidement et durablement. Cependant, lorsque la proportion de poudre augmente, tout en conservant une majorité de fibres courtes dans le mélange, les canaux de renardage ont du mal à se former en raison de l'espacement croissant des fibres, causé par la poudre, ce qui

limite la tendance naturelle des fibres à former des canaux de renardage. Lorsque le mélange est riche en poudre, la tendance s'inverse et c'est la poudre qui dicte le comportement en fluidisation à l'ensemble de la charge. Cela signifie que la fluidisation retrouve son comportement classique dans lequel l'ensemble de la charge est fluidisée et aucun canal de renardage ne se forme.

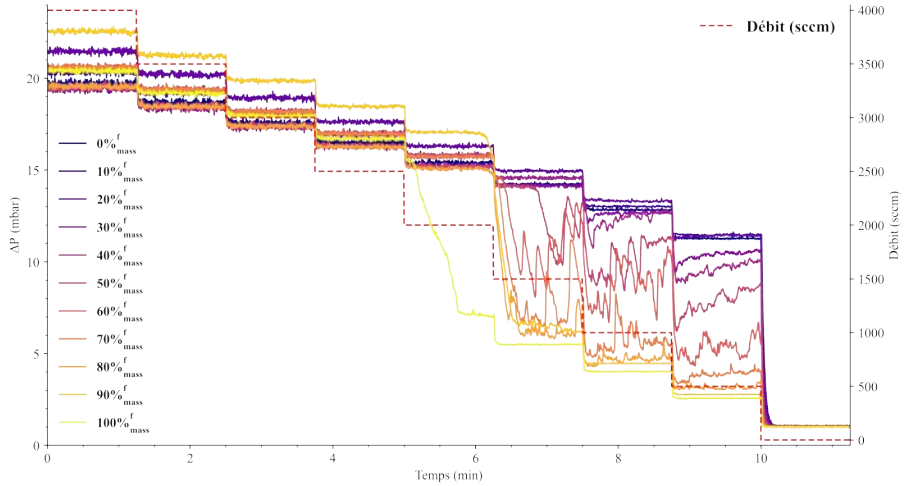


FIGURE 3.12 – Pertes de charge des mélanges fibres courtes/poudre (0 à 100% massique de fibres courtes) à différents débits (4000 à 0 sccm). Fluidisation à température ambiante, $P = 200$ mbar. Image animée en annexe A.

En résumé, il est possible de classer ces différents comportements selon 4 domaines de composition des mélanges (cf. figure 3.13) :

- Aux **hauts pourcentages de fibres** ($> 80\%_f$), à débit décroissant on observe successivement une fluidisation turbulente, la création et stabilisation de canaux de renardage du gaz (renardage statique) puis rapidement un lit fixe.
- Aux **pourcentages de fibres intermédiaires avec une majorité de fibres** ($< 80\%_f$ et $> 50\%_f$), à débit décroissant on observe d'abord une fluidisation turbulente, la création de canaux de renardage instables, avec d'importantes variations de la perte de charge (renardage dynamique) et enfin un lit fixe.
- Aux **pourcentages de fibres intermédiaires avec une majorité de poudres** ($< 50\%_f$ et $> 20\%_f$), à débit décroissant on observe le passage d'une fluidisation turbulente à bouillonnante, la création de quelques canaux de renardage instables avec des variations de la perte de charge moins marquées (renardage dynamique, mais limité) et un lit fixe.
- Aux **faibles pourcentages de fibres** ($< 20\%_f$), à débit décroissant, on observe le comportement classique c'est-à-dire une fluidisation turbulente, bouillonnante et finalement un lit fixe.

Il convient de souligner que pour tous les mélanges, il existe un débit à partir duquel l'ensemble de la charge fluidise. Cependant, en particulier pour les mélanges riches en fibres courtes, le seul régime de fluidisation atteint est toujours turbulent, ce qui entraîne l'apparition d'une *splash zone* étendue, où de nombreuses fibres très courtes sont entraînées hors du lit. De telles conditions ne sont pas compatibles avec la mise en œuvre d'un dépôt CVD. En revanche, un dépôt CVD peut être envisagé dans le régime de renardage dynamique s'il est considéré comme acceptable d'avoir au sein du lit fluidisé des volumes morts, qui risquent potentiellement de s'agglomérer sous l'effet du dépôt. Par précaution, cette éventualité est exclue de l'étude, essentiellement pour des raisons de sécurité.

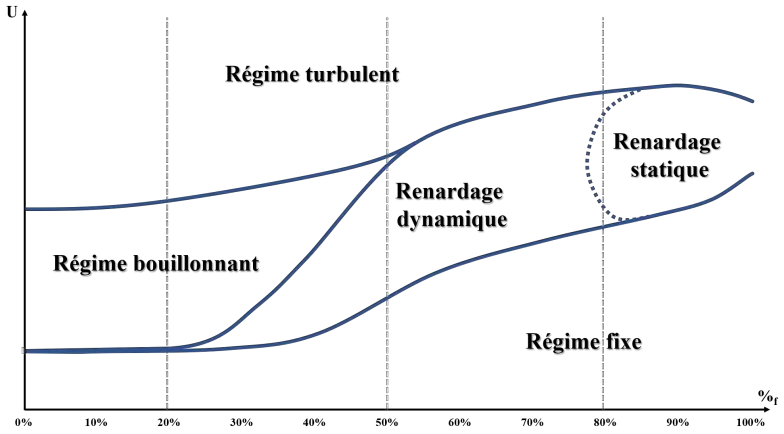


FIGURE 3.13 – Régimes de fluidisation observés en fonction de la fraction massique en fibres dans les mélanges fibres/poudre.

3.2.2.2 Perte de charge

Pour tous les mélanges et à chaque débit fixé, on calcule la moyenne de la perte de charge sur l'intervalle de temps d'acquisition (2 min). Chaque ΔP moyen est tracé en fonction de la vitesse du gaz (cf. figure 3.14). Les pertes de charge moyennes ne sont corrigées ni par la perte de charge linéaire de l'ensemble (diffuseur + lit de billes) ni par la perte de charge différentielle à débit nul. Dans tous les cas, il existe une plage de haute vitesse (> 600 cm.min^{-1}) où la perte de charge varie linéairement avec la vitesse du gaz (ce qui signifie que la charge est entièrement supportée par le gaz et que la contribution linéaire est uniquement due à la perte de charge à vide). En revanche, à des vitesses intermédiaires (entre 200 et 600 cm.min^{-1}) et en fonction de la fraction massique de fibres, nous observons un aplatissement de la courbe. Ce comportement se traduit par l'apparition du renardage dynamique. Les canaux de renardage sont instables, se forment et se rompent de manière irrégulière à cause de la compétition entre les fibres courtes, qui tendent à former ces canaux et la poudre, qui empêche leur formation. Alors que la transition entre le régime fixe et le régime bouillonnant/turbulent est progressive pour les fractions massiques de fibres intermédiaires, elle devient plus nette pour les fractions élevées de fibres courtes, indiquant que le renardage dynamique devient statique. Les incertitudes de Δ_P sont d'autant plus importantes que le renardage est statique à cause de la variation brutale et constante de la perte de charge dans le temps.

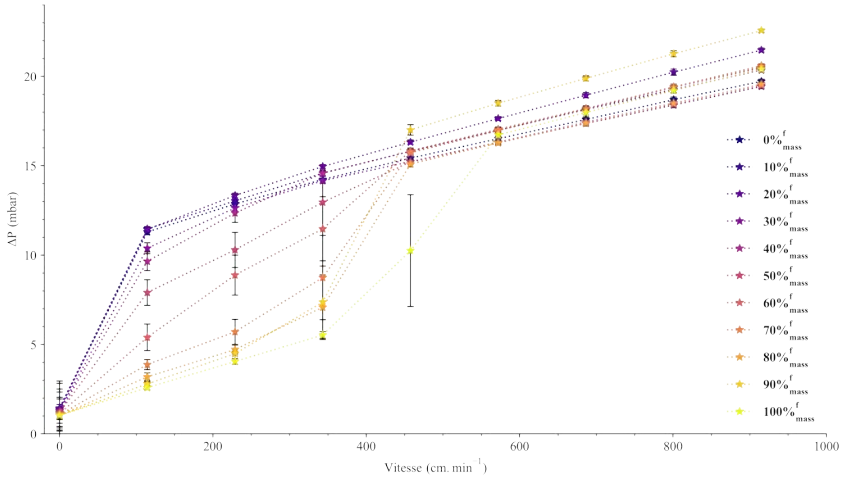


FIGURE 3.14 – Pertes de charge des mélanges fibres courtes/poudre (0 à 100% massique de fibres courtes) en fonction de la vitesse du gaz. Image animée en annexe A.

La qualité de fluidisation peut également être estimée en considérant les points des courbes de la figure 3.14 aux plus hautes vitesses de fluidisation (en régime turbulent). En retranchant à ces points la pente observée et la perte de charge à débit nul puis en faisant le ratio entre cette perte de charge et $\Delta P_{\text{théorique}}$ (cf. équation 2.12), on déduit le facteur de qualité de fluidisation (ΔP^*_∞). La figure 3.15 affiche le facteur de qualité de la fluidisation pour les différents mélanges. On remarque que selon ce paramètre de qualité, la fluidisation est correcte pour tous les mélanges ($\Delta P^*_\infty = 0,95$ en moyenne). Ce facteur de qualité proche de 1 indique que le poids de la charge est supporté par le débit du gaz porteur. Cependant, il faut souligner qu'à de telles conditions de fluidisation, le régime d'écoulement présente des caractéristiques turbulentes. À ces niveaux de vitesse, les bulles prennent une taille excessive, entraînant une réduction significative de la surface d'échange gaz/solide. Étant donné que le régime turbulent tend à diminuer le rendement des sdépôt, ces conditions spécifiques ne sont pas considérées comme appropriées pour la poursuite des dépôts CVD.

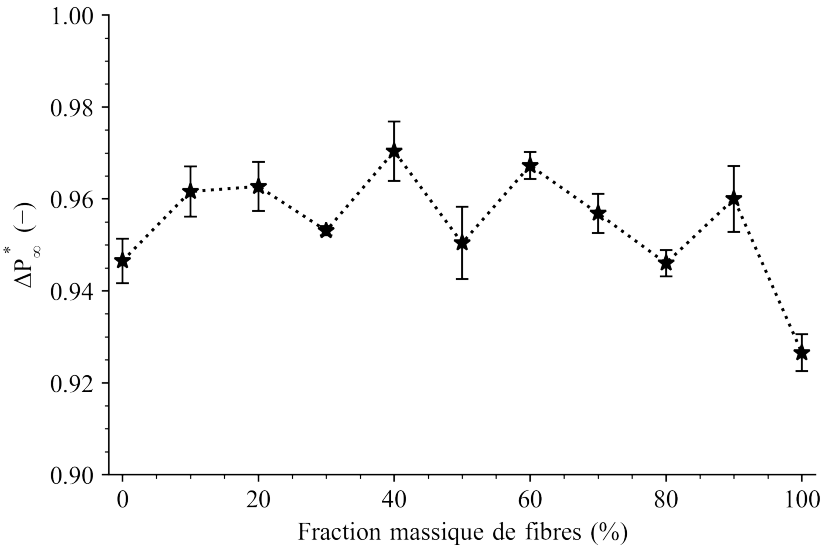


FIGURE 3.15 – Facteur de qualité de la fluidisation en fonction de la fraction massique en fibres dans les mélanges fibres/poudre.

3.2.2.3 Analyse fréquentielle

Les observations temporelles sont accompagnées d'une analyse fréquentielle dans le but d'explorer les caractéristiques fréquentielles de la perte de charge. Cette approche permet de détecter des schémas périodiques tels que les oscillations, les harmoniques et les pics de fréquence. Ces paramètres aident à mieux comprendre le comportement du signal et à identifier les motifs récurrents et les phénomènes cycliques. Pour étudier les mélanges, trois analyses sont présentées avec $0\%_f/100\%_p$, $50\%_f/50\%_p$ et $100\%_f/0\%_p$ (cf. figures 3.16, 3.17 et 3.18). Chaque figure présente : i) le graphique de la perte de charge en fonction du temps ; ii) la fonction d'autocorrélation de la perte de charge, qui mesure la corrélation entre une série de données et une version décalée (retardée) de cette même série (outil statistique pour quantifier les dépendances et les motifs temporels dans les données) ; iii) la fonction de masse volumique de probabilité des pertes de charge mesurées avec une régression gaussienne ajustée des moyennes et des écarts-types de la série ; et iv) la masse volumique spectrale de puissance, obtenue en calculant le carré du module de la transformée de Fourier et en le divisant par le temps d'intégration (mesure permettant de représenter la répartition fréquentielle de la puissance d'un signal en fonction des fréquences qui le composent).

L'analyse fréquentielle du mélange $0\%_f/100\%_p$ indique une fluidisation correcte. Les fonctions d'autocorrélation sont centrées autour de zéro, et les masses volumiques spectrales de puissance sont uniformément réparties de 0 à 2 Hz, ce qui indique l'absence de motifs périodiques et une fluidisation stable dans le temps. Les fonctions de masse volumique de probabilité ne présentent pas d'écart-type significatif, ce qui indique une fluidisation maintenue dans le temps. À un débit de 0 sccm, le signal de perte de charge présente une légère fluctuation au début de l'enregistrement, ce qui entraîne une diminution de la fonction d'autocorrélation pour les décalages temporels élevés et une augmentation de la masse volumique spectrale de puissance aux basses fréquences. Cependant, cette observation n'est qu'un artefact de calcul, non représentatif du comportement de la charge en fluidisation.

Pour le mélange intermédiaire $50\%_f/50\%_p$, les variations de pression sont moins résolues à partir d'un débit de 1500 sccm. Les fonctions d'autocorrélation associées aux mesures effectuées à des débits de 1500, 1000 et 500 sccm diminuent avec le temps de décalage et deviennent négatives, indiquant une diminution progressive et non négligeable des variations de pression (pertes de la fluidisation). Parallèlement, les masses volumiques de probabilité s'aplatissent, avec des écarts-types importants, et les masses volumiques spectrales de puissance se concentrent autour de 0 Hz. En revanche, à partir de 2000 sccm, où un régime de fluidisation bouillonnante/turbulente est observé, les fonctions d'autocorrélation sont centrées autour de zéro, les fonctions de masse volumique de probabilité adoptent une forme gaussienne avec de faibles écarts-types, et les masses volumiques spectrales de puissance sont uniformément réparties. Il convient de noter que l'écart-type augmente de 2000 à 4000 sccm, ce qui correspond à la transition entre le régime bouillonnant et le régime turbulent.

Finalement, avec le mélange $100\%_f/0\%_p$, on observe un comportement similaire à celui précédemment décrit, avec la différence que la zone de transition est désormais observée uniquement pour le débit de 2000 sccm. Lorsque la charge fluidise dans un régime bouillonnant/turbulent ou lorsque le lit est fixe, les indicateurs présentent des caractéristiques sensiblement identiques, les fonctions d'autocorrélation et de masse volumique spectrale ne révèlent pas de schémas d'oscillation périodique de la perte de charge.

Dans l'analyse du mélange $100\%_f/0\%_p$, le régime bouillonnant/turbulent présente des fonctions d'autocorrélation et des masses volumiques spectrales de puissance qui ne montrent aucune variation périodique significative de la perte de charge. L'état du lit fixe, également, affiche des comportements semblables, ce qui démontre une absence d'oscillations notables dans les deux scénarios. Pour le débit de 2000 sccm, cependant, une zone de transition est détectée, ce qui implique un changement progressif dans le comportement du mélange. Cette transition est perçue par le changement notable dans les indicateurs statistiques. Par conséquent, l'analyse fréquentielle se révèle être un outil puissant pour comprendre le comportement dynamique de la fluidisation dans différents régimes, aidant à identifier les zones de stabilité et de transition dans le processus. Cela pourrait conduire à des interventions appropriées pour optimiser le processus et minimiser les perturbations indésirables.

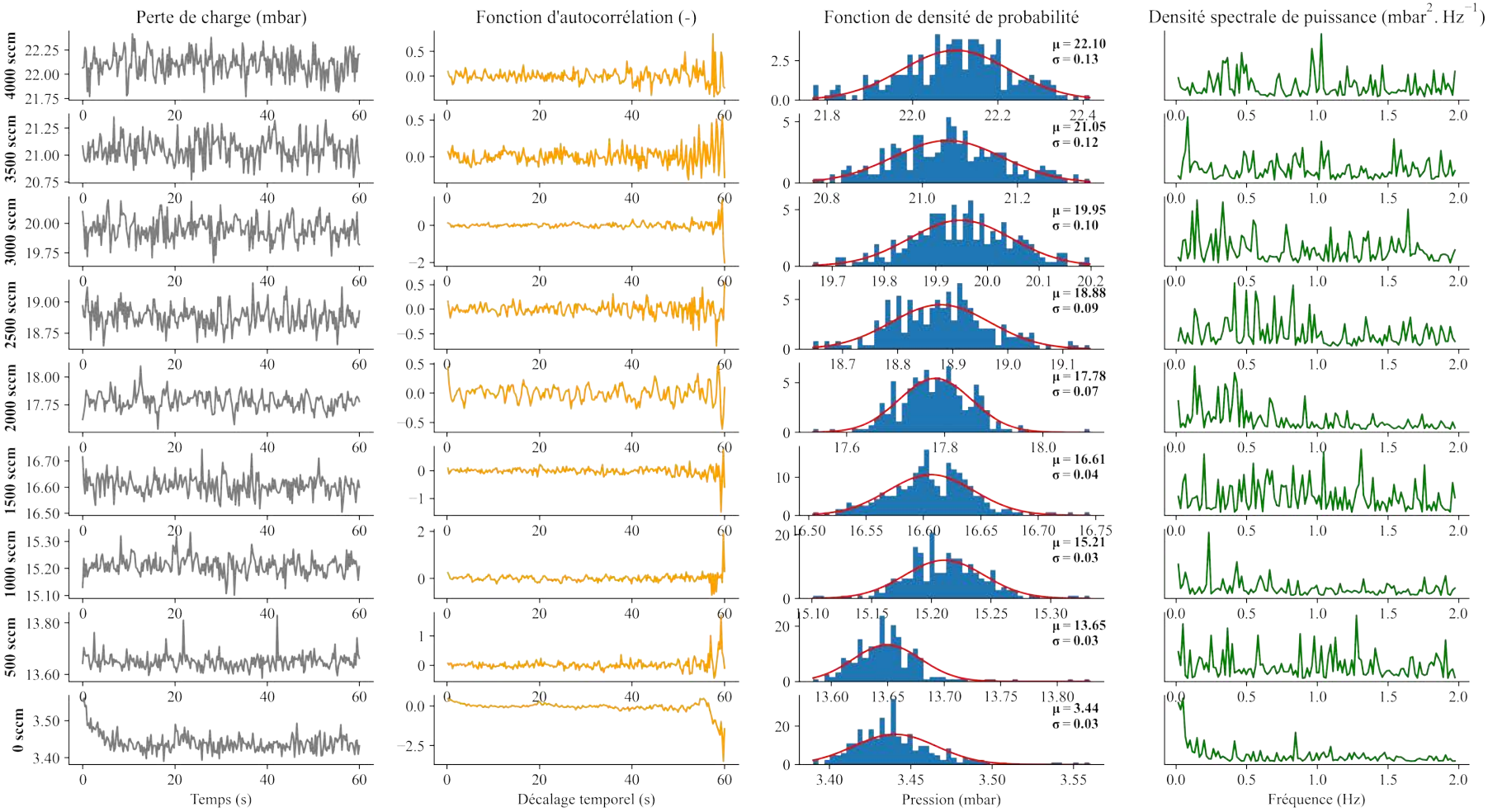


FIGURE 3.16 – Analyse fréquentielle de la perte de charge en fonction du débit du mélange $0\%_f/100\%_p$.

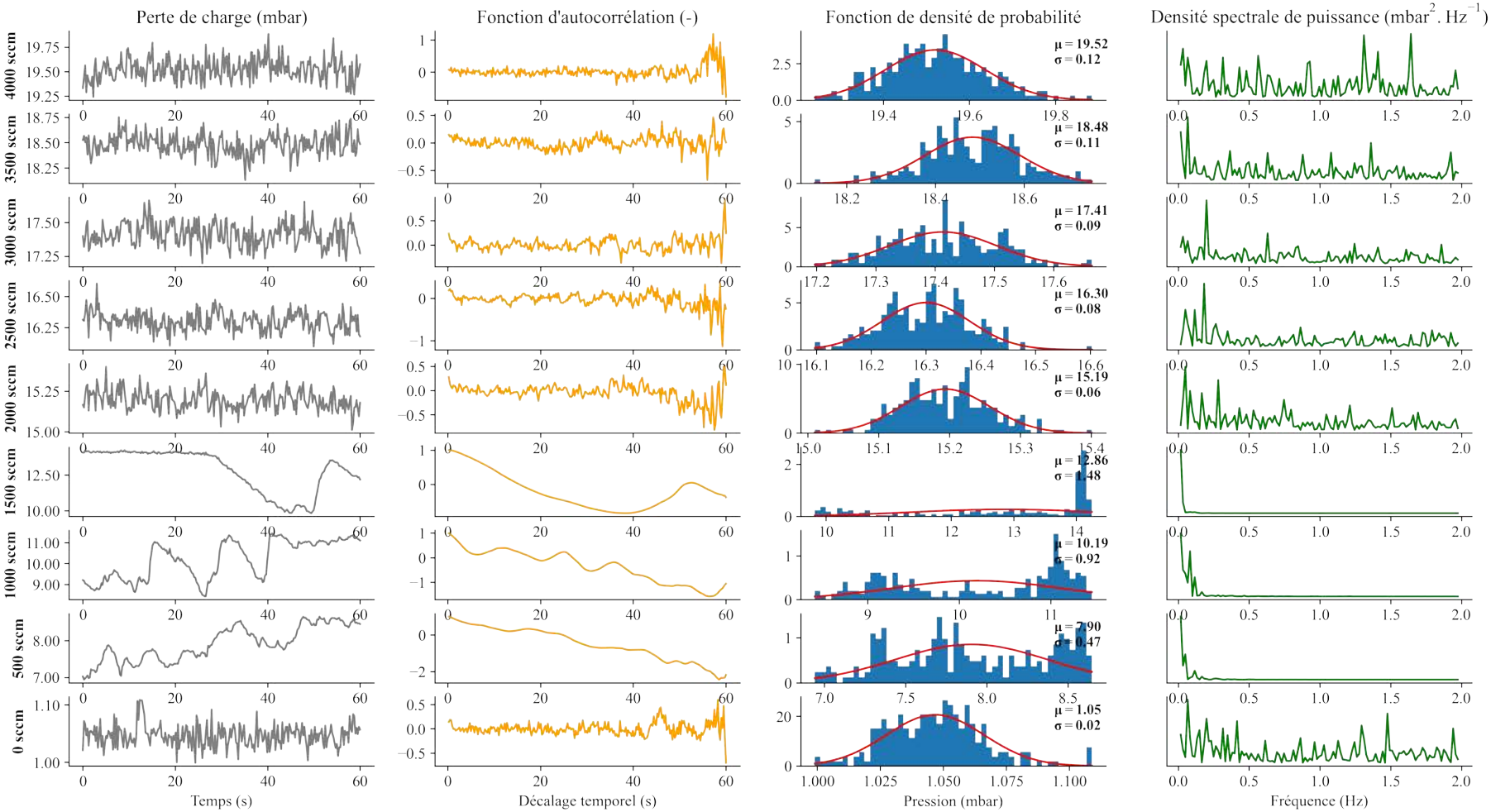


FIGURE 3.17 – Analyse fréquentielle de la perte de charge en fonction du débit du mélange $50\%_f/50\%_p$.

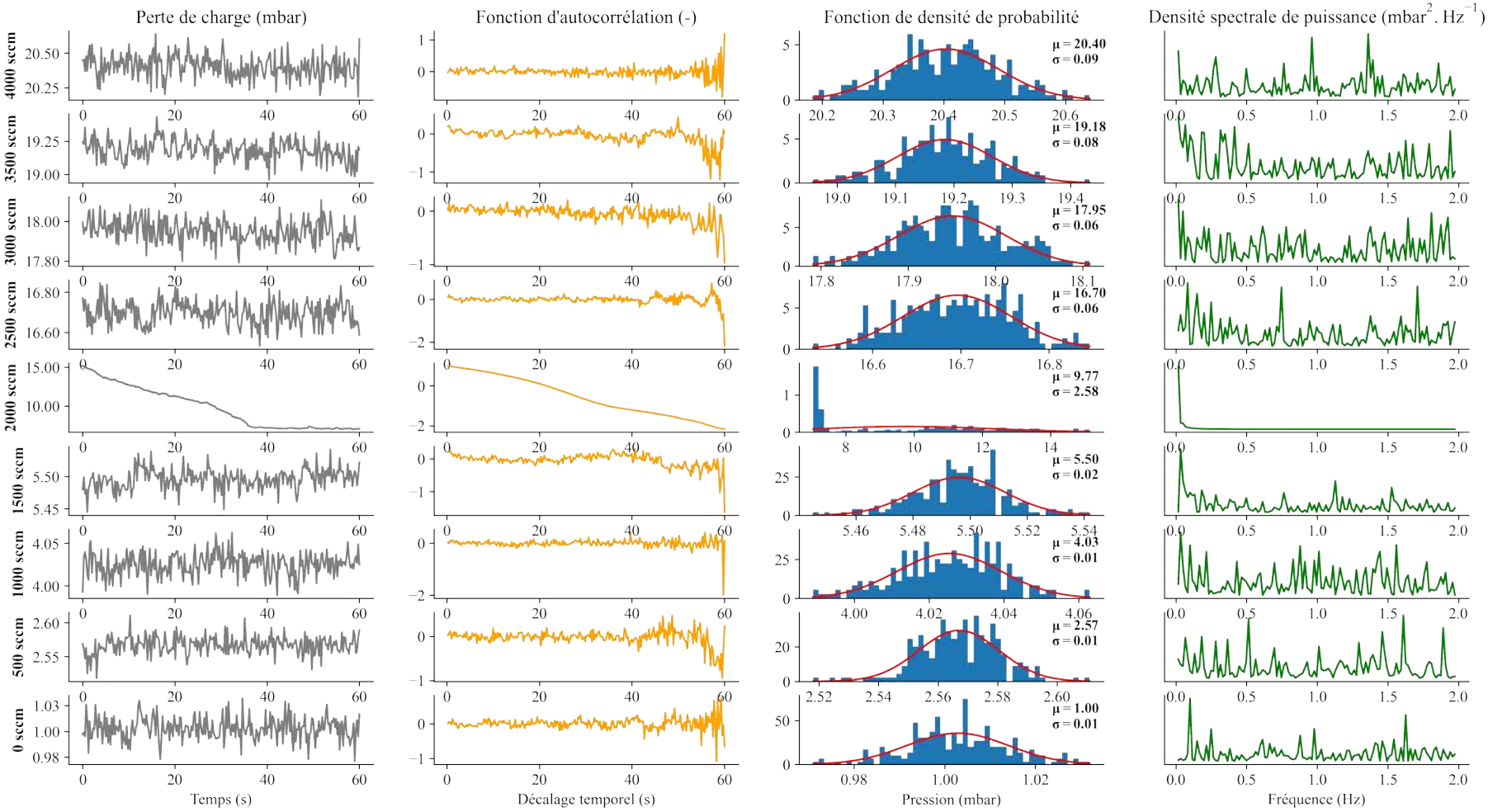


FIGURE 3.18 – Analyse fréquentielle de la perte de charge en fonction du débit du mélange $100\%_f/0\%_p$.

3.2.2.4 Expansion

L'expansion du lit est également un indicateur de l'état de la fluidisation. Les expansions sont normalisées par rapport à la hauteur du lit à vitesse nulle (cf. figure 3.19). Elles tendent à évoluer linéairement en fonction de la vitesse du gaz, excepté pour les mélanges contenant au minimum 50%$_f$ de fibres, pour lesquels l'expansion chute brutalement peu après 400 cm.min^{-1} à vitesse décroissante. Cette chute brutale traduit la perte de fluidisation de la charge, à cause de l'établissement des canaux de renardage. On observe pour les plus hautes fractions de fibres une expansion normalisée inférieure à 1 aux très faibles vitesses de gaz. Ce résultat est expliqué par le rejet des particules au-dessus du lit augmentant artificiellement la hauteur du lit mesurée avant un effondrement des canaux de renardage à vitesse nulle.

Il faut également noter l'expansion relativement élevée dans le cas des mélanges riches en fibres courtes pour lesquels, lorsque le régime turbulent est atteint (c'est-à-dire aux vitesses > 600 cm.min^{-1}), le lit s'expanse de 30 à 40%. Cette expansion représente, dans le cas d'un lit constitué uniquement de fibres courtes, 4 à 6 cm de plus que la hauteur initiale du lit. Dans ces conditions, la *splash-zone* est étendue et une partie de la charge est entraînée par le pompage.

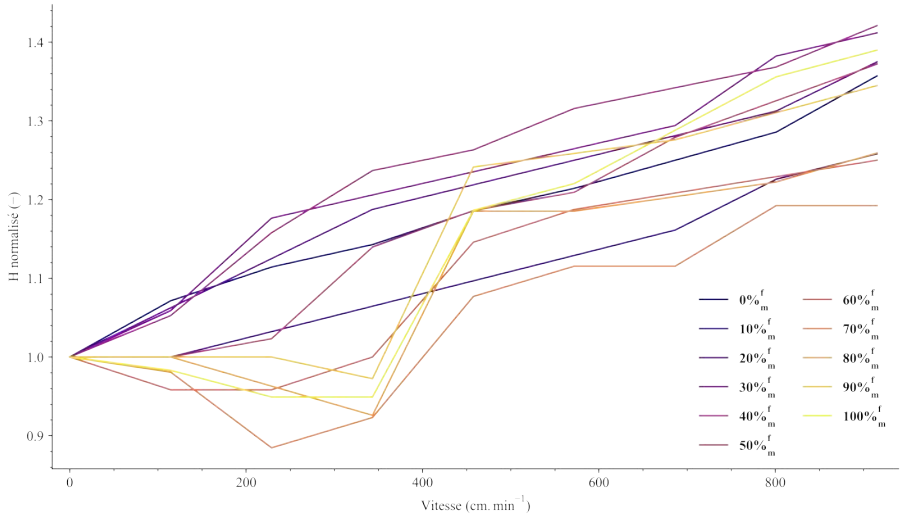


FIGURE 3.19 – Expansion normalisée du lit en fonction de la teneur en fibres dans les mélanges fibres/poudre.

3.2.2.5 Conclusion

La fluidisation des fibres courtes pose beaucoup de problèmes et de questions : instabilités de la fluidisation dans le temps, renardage ou encore influence possible des pontages physico-chimiques entre fibres. L'ajout d'agent d'écoulement (poudre de catégorie A/B) permet l'obtention de conditions opératoires favorables à la fluidisation. Cependant, il a été démontré que les mélanges doivent être riches en poudre pour obtenir une fluidisation correcte. Des mélanges de compositions intermédiaires peuvent être envisagés à condition d'accepter l'éventualité de travailler en régime de renardage dynamique, c'est-à-dire avec une fluidisation instable alternant des périodes de perte (renardage) et de reprise ponctuelle de la fluidisation.

Dans le cadre de ces travaux, les instabilités dans la fluidisation sont à proscrire : la fluidisation doit rester stable à toutes les vitesses. Il est inenvisageable d'opérer un dépôt CVD avec des conditions de fluidisation irrégulière, comme il n'est pas concevable de travailler en régime turbulent. L'adjonction de poudre dans le mélange reste donc la meilleure alternative pour réaliser des dépôts sur fibres courtes. Par ailleurs, d'autres paramètres peuvent être explorés

comme faire varier la dispersion granulométrique des longueurs de fibres ou leur longueur moyenne. La suite de l'étude est centrée sur la détermination de modèles prédictifs pour les mélanges fibres/poudre.

3.2.3 Détermination de modèles prédictifs

Le comportement hydrodynamique de deux charges distinctes est exploré : d'abord celui d'une charge constituée uniquement de la poudre de SiC, afin de vérifier la validité des équations hydrodynamiques pour des particules classiques (c'est-à-dire sphériques), et ensuite celui d'un mélange fibres/poudre. Le mélange est constitué de $30\%_{\text{vol., tassé}}$ de fibres courtes et $70\%_{\text{vol., tassé}}$ de poudre, correspondant à des fractions massiques d'environ $17\%_{\text{mass.}}$ de fibres courtes et $83\%_{\text{mass.}}$ de poudre. Le mélange est par la suite nommé $17\%_{\text{f}}/83\%_{\text{p}}$. Il a été choisi pour son ratio de Hausner égal à 1,23 selon la figure 3.11, indiquant une aptitude *a priori* convenable en fluidisation. Trois équations de référence sont étudiées en fonction de la pression et de la température : i) l'équation d'Ergün (cf. équation 1.6), ii) la corrélation de Zarekar *et al.* (cf. équation 1.27) et iii) l'équation de Darcy/Klinkenberg (cf. équation 1.24). Toutes trois sont ajustées aux données expérimentales en posant des hypothèses sur la géométrie et/ou les propriétés des milieux poreux lorsque cela est nécessaire. Par exemple, avec l'équation de Darcy/Klinkenberg, on peut tantôt considérer le diamètre des particules (d_g), tantôt les valeurs de tortuosités (η_V et η_K), pour ajuster les équations. Tous les paramètres ajustés, les hypothèses envisagées et les corrélations des ajustements sont regroupés dans le tableau 3.1.

3.2.3.1 Méthodologie

Dans cette partie, les résultats expérimentaux des mesures de pertes de charge (ΔP), de vitesses minimales de fluidisation (U_{mf}) et de porosité du lit au minimum de fluidisation (ε_{mf}) en fonction de la pression et de la température sont utilisés et confrontés aux équations hydrodynamiques citées dans le Chapitre 2, section 1.5. Ces données sont plus particulièrement intégrées aux équations d'Ergün (cf. équation 1.6), de Zarekar *et al.* [164] (cf. équation 1.27) et dans l'équation modifiée de Darcy-Klinkenberg (cf. équation 1.24). Chacune de ces trois équations propose l'utilisation de différents paramètres issus des différentes considérations hydrodynamiques théoriques. Par exemple, tandis que l'équation d'Ergün requiert ε_{mf}, Ψ_s (la sphéricité des particules) et d_g (le diamètre des particules), l'équation de Zarekar *et al.* nécessite seulement Ψ_s et d_g. Dans le cas de la troisième équation, de Darcy-Klinkenberg, les considérations hydrodynamiques sont légèrement différentes puisque l'équation (sous sa forme exposée ici) emprunte les paramètres couramment utilisés dans le cas des milieux poreux : le coefficient de perméabilité K, le coefficient de diffusion de Knudsen (D_K). On précise également que les paramètres comme le coefficient de Knudsen ($Kn = \lambda/d_p$, avec $\lambda = \mathcal{R}T/\pi\sqrt{2}\mathcal{N}_a P\sigma^2$ et $d_p = d_g\varepsilon_{mf}/1-\varepsilon_{mf}$), la masse volumique ($\rho_g$, calculée à partir de l'équation des gaz parfaits) ou la viscosité (μ, calculée à partir des équations développées par Lemmon et Jacobsen [311]) du gaz porteur sont déterminés à partir des conditions expérimentales de température et de pression. En résumé, les équations d'Ergün et de Zarekar considèrent le milieu granulaire formé de particules et leurs propriétés géométriques individuelles. Celle de Darcy-Klinkenberg fait, quant à elle, le lien entre les propriétés hydrodynamiques et les caractéristiques du lit en tant que milieu poreux granulaire global. Les deux approches respectent les caractéristiques principales des lits fluidisés et peuvent être comparées puisqu'elles partagent certaines variables comme le diamètre de grains (d_g).

$$U_{mf}^{\textbf{Ergün}} = \sqrt{\left(\frac{150\left(1-\varepsilon_{mf}\right)\mu}{3,5\rho_g\Psi_s d_g}\right)^2 + \frac{\varepsilon_{mf}^3 g\left(\rho_p-\rho_g\right)\Psi_s d_g}{1,75\rho_g}} - \frac{150\left(1-\varepsilon_{mf}\right)\mu}{3,5\rho_g\Psi_s d_g}$$

$$U_{mf}^{\text{Zarekar}} = \sqrt{\left(\frac{25,7\mu}{\rho_g \Psi_s d_g (1+8,8Kn+4,96Kn^2)}\right)^2 + 0,0365\frac{g\left(\rho_p-\rho_g\right)\Psi_s d_g}{\rho_g}} - \frac{25,7\mu}{\rho_g \Psi_s d_g (1+8,8Kn+4,96Kn^2)}$$

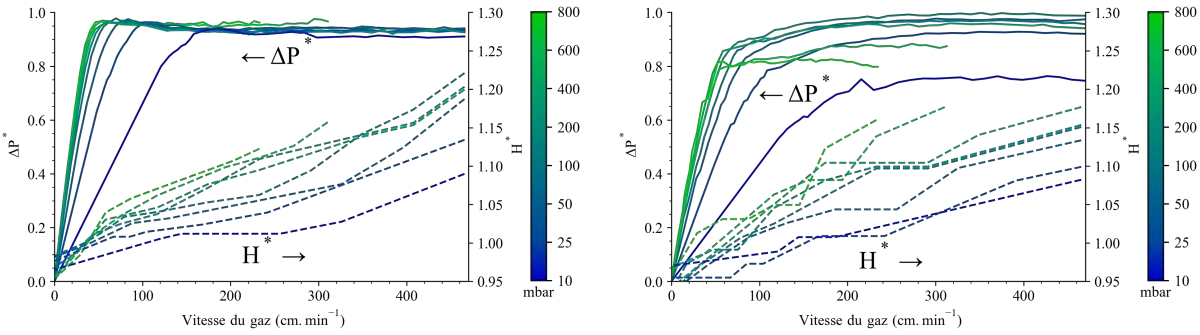
$$U_{mf}^{\text{Darcy-Klinkenberg}} = \left(\rho_p-\rho_g\right) g \left(1-\varepsilon_{mf}\right)\left[\frac{K}{\mu}+\frac{D_K}{P_{\text{moy}}}\right]$$

À partir des valeurs expérimentales, les régressions des équations d'Ergün, de Zarekar et de Darcy-Klinkenberg sont calculées. Ces régressions (ou ajustements) sont réalisées par la méthode de l'algorithme de Levenberg-Marquardt, développé par Levenberg [312] en 1944 et publié par Marquardt [313] en 1963. Cet algorithme apporte une solution numérique au problème de la minimisation de fonctions non linéaires dépendant d'une ou plusieurs variables. L'algorithme, basé sur les méthodes de Gauss-Newton et l'algorithme du gradient, minimise la somme des carrés des écarts entre les données expérimentales et les données ajustées (minimisation des moindres carrés). Cette méthode est utilisée ici pour ajuster les paramètres intrinsèques des différentes charges, via les équations proposées plus haut.

Dans le cas des équations d'Ergün et de Zarekar, les régressions donnent directement le produit $\Psi_s d_g$ insécable mathématiquement, c'est-à-dire qu'il n'est pas possible de déterminer de manière séparée les deux variables Ψ_s et d_g (les variables sont interdépendantes). Les porosités au minimum de fluidisation (ε_{mf}) seront expérimentalement mesurées et directement intégrées dans les équations. Dans le cas particulier de l'équation de Darcy-Klinkenberg, les régressions permettent d'obtenir indépendamment les coefficients K et D_K. Ces coefficients impliquent différents termes correctifs, qui sont équivalents à la sphéricité des particules dans les équations d'Ergün et de Zarekar : les tortuosités visqueuse et de Knudsen, respectivement η_V et η_K. Les valeurs calculées présentées par la suite sont donc le résultat des ajustements des différentes équations avec les différentes conditions expérimentales. Les incertitudes sont directement données par l'algorithme qui prend en compte une variabilité des points expérimentaux de ±5%.

3.2.3.2 Influence de la pression

Deux charges, constituées de poudre Lam Plan seule, puis d'un mélange 17%$_f$/83%$_p$, sont fluidisées à différentes pressions (800 ; 600 ; 400 ; 200 ; 100 ; 50 ; 25 et 10 mbar) et à température ambiante. Les résultats sont présentés dans la figure 3.20.



(a) Poudre (b) Mélange 17%$_f$/83%$_p$

FIGURE 3.20 – Perte de charge normalisée (ΔP^* en traits continus) et expansion normalisée (H^* en traits pointillés) de a) la poudre et b) du mélange 17%$_f$/83%$_p$, en fonction de la pression et de la vitesse du gaz.

3.2.3.2.1 Poudre seule

Pour la poudre (cf. figure 3.20a), les courbes de perte de charge (traits continus) ont l'allure classique rapportée dans la littérature. Quelle que soit la pression opératoire, les courbes $\Delta P^*(U)$ présentent une première partie linéaire aux faibles vitesses et un plateau aux vitesses plus élevées. Toutes les courbes sont sensibles à la pression totale dans le réacteur, notamment sur la première partie linéaire des courbes, lorsque le lit de poudre est fixe. Une diminution de la pente de la première partie linéaire est observée lorsque la pression diminue dans le réacteur, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse minimale de fluidisation. Les courbes tendent vers une perte de charge normalisée proche de 1.

Les expansions du lit (traits pointillés) évoluent linéairement avec la vitesse du gaz et les pentes augmentent lorsque la pression diminue. À vitesse constante du gaz, l'expansion normalisée (H^*) est indirectement corrélée à la pression dans le réacteur. Il ne s'agit pas ici d'un effet direct de la pression, mais plutôt du décalage de la vitesse minimale de fluidisation et donc principalement de l'excédent de vitesse ($U - U_{mf}$). Cette observation est attendue par la théorie des deux phases qui prévoit que l'excédent de vitesse alimente la phase bulle. Cette phase espace les particules et augmente l'expansion globale du lit.

Les vitesses minimales de fluidisation de la poudre seule sont extraites et tracées en fonction de la pression dans la figure 3.21a. La vitesse minimale de fluidisation de la poudre augmente lorsque la pression diminue. De 800 mbar à 100 mbar, U_{mf} ne varie que légèrement (de 32 cm.min^{-1} à 40 cm.min^{-1}) tandis qu'en dessous de 100 mbar, U_{mf} augmente très rapidement, atteignant 138 cm.min^{-1} à 10 mbar. Le facteur de qualité de la fluidisation, ΔP^*_∞, dépend peu de la pression dans le réacteur (cf. figure 3.21b) : sa valeur est proche de 0,95 sur toute la gamme de pression étudiée, ce qui suggère que la fluidisation est maintenue à toutes les pressions.

À partir soit de l'équation d'Ergün (cf. équation 1.6), soit de la corrélation de Zarekar *et al.* (cf. équation 1.27), avec une porosité au minimum de fluidisation (ε_{mf}) calculée expérimentalement égale à 0,4 et en ajustant les équations aux données expérimentales, on obtient un diamètre de particule effectif $\Psi_s d_g = 66,9 \pm 2,8$ µm et $\Psi_s d_g = 67,6 \pm 1,2$ µm, respectivement. Des analyses d'images 2D ont été réalisées pour mieux évaluer la sphéricité de la poudre. La valeur moyenne obtenue est proche de 0,9, conduisant à un diamètre de particule d_g compris entre 71,2 µm et 77,4 µm (en prenant en compte les incertitudes sur les diamètres de particules effectifs données plus haut). Ces valeurs sont proches du diamètre moyen de la poudre mesuré par diffraction laser ($d_g = 75,4$ µm). U_{mf} est déterminé selon les différentes corrélations à l'aide des valeurs de $\Psi_s d_g$ déterminées précédemment et l'évolution de U_{mf} en fonction de la pression est tracée dans la figure 3.21a. Ces équations sont en bonne corrélation avec les données expérimentales des pressions atmosphériques à 200 mbar, mais ne reproduisent pas précisément le comportement observé expérimentalement pour les pressions inférieures à 100 mbar. L'équation d'Ergün conduit à une erreur relative moyenne de 24%, avec une erreur relative maximale de 74% à 10 mbar, tandis que la corrélation de Zarekar *et al.* conduit à une erreur relative moyenne de 13%, avec une erreur relative maximale de 43% à 10 mbar. Toutefois, cette dernière équation, contrairement à celle d'Ergün, décrit l'évolution croissante de U_{mf} en dessous de 200 mbar.

Les coefficients de perméabilité (K) et de Knudsen (D_K) peuvent être déterminés à partir de la corrélation linéaire de $Q/S\Delta P$ en fonction de P_{moy} (cf. équation 1.12) : $K = 5,06.10^{-12} \pm 4,12.10^{-14}$ m^2 et $D_K = 8,92.10^{-4} \pm 2,54.10^{-5}$ m^2.s^{-1}. À partir de ces coefficients et de l'équation de Kozeny-Carman (cf. équation 1.20), il est possible de déterminer soit : les tortuosités visqueuse et de Knudsen (η_V et η_K) à un diamètre de particule (d_g) donné (cf. équations 1.15 et 1.16), soit, réciproquement déterminer le diamètre de particule (d_g) à des tortuosités visqueuse et de Knudsen (η_V et η_K) données (cf. équations 1.13 et 1.14). Ici, en partant des propriétés du lit de poudre ($d_g = 71$ µm, $\varepsilon_{mf} = 0,4$), les deux valeurs de tortuosité ont été évaluées : $\eta_V = 6,02 \pm 0,05$

et $\eta_K = 3,54 \pm 0,10$. La corrélation est en bon accord avec les données expérimentales et permet de prédire U_{mf} avec une erreur relative moyenne de 2% et une erreur relative maximale de 5% à 10 mbar.

3.2.3.2.2 Mélange fibres/poudre

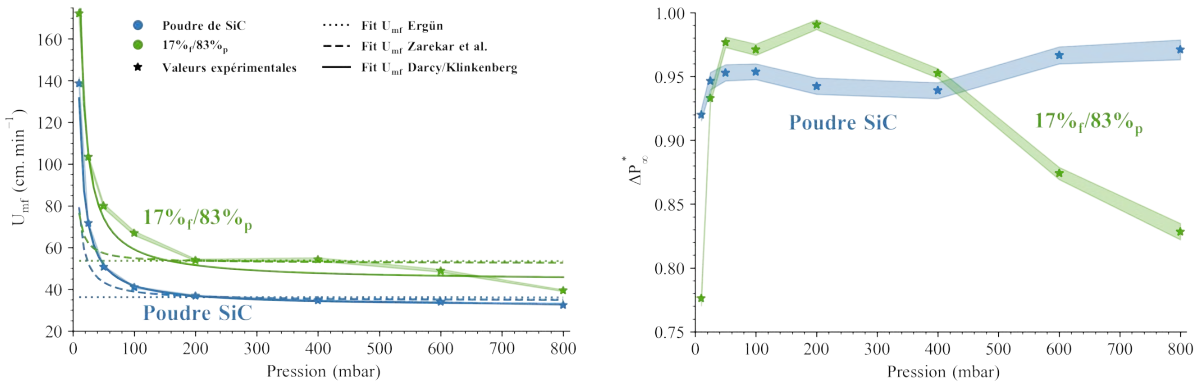
Pour le mélange fibres/poudre (cf. figure 3.20b), les courbes de perte de charge ne présentent pas l'allure classique décrite dans la littérature pour les poudres. Certaines courbes s'écartent d'une valeur asymptotique proche de 1 ; par exemple, à 10 mbar, la courbe tend vers $\Delta P^*_\infty = 0,78$. Néanmoins, il existe quelques courbes entre 25 mbar et 600 mbar pour lesquelles ΔP^*_∞ est proche de 1. Les expansions du lit évoluent linéairement avec une pente qui augmente à mesure que la pression diminue.

Le mélange fibres/poudre présente un comportement de fluidisation qui dépend de la pression. Les courbes de perte de charge sont beaucoup moins résolues que celles de la poudre, mais restent toutes caractéristiques d'un processus de fluidisation correct (cf. figure 3.20b). Comme pour la poudre, la pente de la première partie linéaire des courbes de perte de charge diminue avec la pression, mais ΔP^*_∞ varie avec la pression sans montrer de comportement monotone. L'expansion normalisée (H^*) augmente avec la pression à vitesse de gaz constante atteignant 1,18 au maximum pour les vitesses de gaz les plus élevées.

Ces tendances conduisent à une variation de U_{mf} en fonction de la pression similaire à celle observée pour la poudre seule (cf. figure 3.21a). Par rapport aux vitesses minimales de fluidisation de la poudre seule, la courbe U_{mf} du mélange fibres/poudre se déplace globalement vers des vitesses minimales de fluidisation plus élevées. U_{mf} augmente au fur et à mesure que la pression diminue : de 800 mbar à 200 mbar, U_{mf} varie peu (de 39 cm.min^{-1} à 53 cm.min^{-1}) et en dessous de 200 mbar, U_{mf} augmente très rapidement atteignant jusqu'à 171 cm.min^{-1} à 10 mbar. Aux pressions les plus élevées et les plus basses (respectivement au-delà de 400 mbar et en dessous de 50 mbar), ΔP^*_∞ diminue, soit progressivement aux hautes pressions, soit rapidement aux basses pressions. Aux pressions intermédiaires (de 100 à 400 mbar), le facteur de qualité de la fluidisation est excellent. La pression optimale pour une fluidisation efficace est donc identifiée autour de 200 mbar où ΔP^*_∞ est proche de 1.

À partir de l'équation d'Ergün (cf. équation 1.6) ou de la corrélation de Zarekar *et al.* (cf. équation 1.27), avec une porosité au minimum de fluidisation (ε_{mf}) calculée expérimentalement égale à 0,6 et en ajustant les équations aux données expérimentales, on obtient les deux diamètres de particules ajustés $\Psi_s d_g = 35,5 \pm 2,2$ µm et $\Psi_s d_g = 83,5 \pm 3,5$ µm, respectivement, qu'il est difficile de corréler avec les caractéristiques des fibres courtes et de la poudre. Les équations ajustées correspondantes sont tracées dans la figure 3.21a en fonction de la pression. Là encore, les corrélations sont capables de suivre les résultats expérimentaux à des pressions supérieures à 200 mbar. Toutefois, en dessous de 200 mbar, les corrélations ne sont pas cohérentes avec les résultats expérimentaux. Les deux corrélations conduisent à une erreur relative moyenne de 27%, avec une erreur relative maximale de 69% à 10 mbar pour Ergün ; et à une erreur relative moyenne de 23%, avec une erreur relative maximale de 55% à 10 mbar, pour Zarekar.

La perméabilité (K) et le coefficient de Knudsen (D_K) sont déterminés à partir de la corrélation linéaire de $Q/S\Delta P$ en fonction de P_{moy} (cf. équation 1.12), donnant respectivement $K = 10,8.10^{-12} \pm 6,10.10^{-13}$ m^2 et $D_K = 2,09.10^{-3} \pm 2,70.10^{-4}$ m^2.s^{-1}. En supposant dans ce cas une tortuosité visqueuse de $\eta_V = 6$ et $\eta_K = (\eta_V/2{,}3)^{1/1{,}05} = 2,49$ [314], pour une porosité au minimum de fluidisation $\varepsilon_{mf} = 0,6$, les équations 1.20, 1.13 et 1.14 conduisent à : $d_g = 75,4 \pm 4,3$ µm, à partir de K et $d_g = 33,5 \pm 4,3$ µm, à partir de D_K. La corrélation est en bon accord avec les données expérimentales et permet de prédire U_{mf} avec une erreur relative moyenne de 9% et une erreur relative maximale de 16% à 800 mbar.

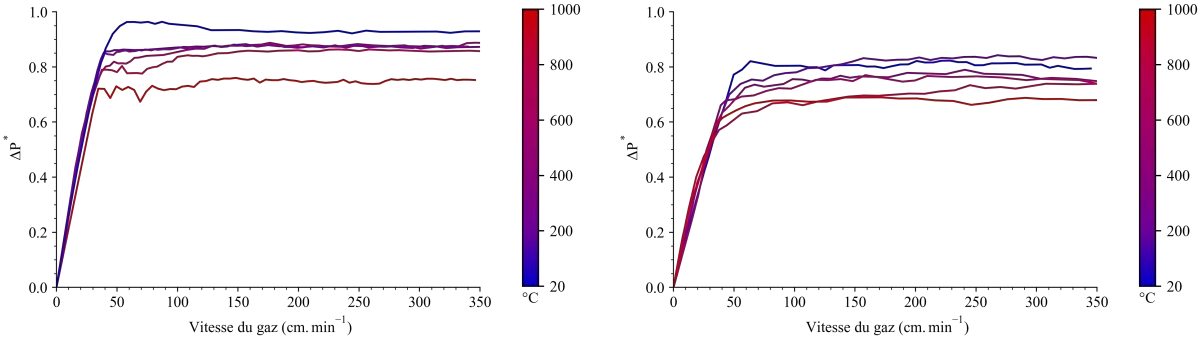


(a) (b)

FIGURE 3.21 – a) Vitesses minimales de fluidisation expérimentales (étoiles) et données calculées (traits continus et pointillés) avec les équations d'Ergün, Zarekar et Darcy-Klinkenberg en fonction de la pression. b) Facteur de qualité en fonction de la pression.

3.2.3.3 Influence de la température

Une étude de l'influence de la température sur la vitesse minimale de fluidisation est menée de manière similaire à l'étude de l'influence de la pression. Deux charges constituées uniquement de poudres Lam Plan, puis d'un mélange $17\%_f/83\%_p$ sont fluidisées à 200 mbar, la température étant progressivement augmentée de l'ambiante à 1000°C (25 ; 200 ; 400 ; 600 ; 800 et 1000°C). La porosité du lit à la vitesse minimale de fluidisation est supposée identique, quelle que soit la température, à celle observée à température ambiante ($\varepsilon_{mf} = 0,4$ pour la poudre et $\varepsilon_{mf} = 0,6$ pour le mélange). Les résultats sont présentés à la figure 3.22. La détermination de la perte de charge dans la zone fixe du lit est difficile à réaliser tout en maintenant une bonne homogénéité thermique dans le lit. Afin de s'approcher au mieux des valeurs de perte de charge dans cette zone, la vitesse du gaz est augmentée au-delà de U_{mf}, maintenue pendant quelques minutes pour retrouver une bonne homogénéité thermique puis rapidement réduite. La perte de charge retenue correspond à la valeur atteinte après stabilisation durant quelques minutes.



(a) Poudre SiC (b) Mélange $17\%_f/83\%_p$

FIGURE 3.22 – Perte de charge normalisée (ΔP^*) de a) la poudre de SiC seule et b) le mélange $17\%_f/83\%_p$, en fonction de la pression et de la vitesse du gaz.

3.2.3.3.1 Poudre seule

Pour la poudre seule (cf. figure 3.22a), les courbes de perte de charge normalisées présentent l'allure classique rapportée dans la littérature. La première partie linéaire semble ne pas être sensible à la variation de température. Il en résulte une très faible variation de la vitesse

minimale de fluidisation en fonction de la température (cf. figure 3.23a). Un tel comportement est caractéristique des particules de petite taille (< 100 µm) comme mentionné dans le Chapitre 1. Par contre, la valeur de ΔP^*_∞ (cf. figure 3.23b) est sensible à l'effet de la température. ΔP^*_∞ est égal à 0,94 à température ambiante et chute à 0,75 à 1000°C. Ce résultat suggère que la fluidisation n'est pas idéale à haute température, mais reste relativement stable pour être compatible avec un procédé de dépôt CVD en lit fluidisé. Au contraire, les pentes des parties linéaires initiales restent constantes. Il est donc, *a priori*, possible d'extrapoler les vitesses minimales de fluidisation obtenues à température ambiante à haute température.

L'équation d'Ergün (cf. équation 1.6) et la corrélation proposée par Zarekar (cf. équation 1.27) peuvent être utilisées à nouveau, en faisant intervenir cette fois la température à pression fixe. Les calculs conduisent à un diamètre de particule effectif de $\Psi_s d_g = 77,0 \pm 5,7$ µm et $\Psi_s d_g = 76,6 \pm 5,0$ µm, respectivement, ce qui est relativement proche du diamètre réel de la poudre en considérant une sphéricité égale à 0,9. Les équations correspondantes sont tracées dans la figure 3.23a. Les équations ne sont pas bien corrélées avec les données expérimentales obtenues aux températures élevées. Avec une erreur relative moyenne de 29%, l'équation d'Ergün mène à une erreur relative maximale de 41% à 400°C, tandis que la corrélation de Zarekar *et al.* conduit à une erreur relative moyenne de 26% et une erreur relative maximale de 43% à la température la plus élevée (1000°C). Les coefficients déterminés par Zarekar *et al.* ne peuvent pas être réutilisés à des températures supérieures à la température ambiante.

En fonction des conditions (P, T), la perméabilité K est constante, tandis que le coefficient de diffusion de Knudsen D_K varie proportionnellement avec la racine carrée de la température (cf. équation 1.9). À partir de l'hypothèse de Darcy-Klinkenberg, et avec un ajustement des variables, les valeurs des tortuosités visqueuse (η_V) et de Knudsen (η_K) peuvent être déterminées (cf. équation 1.23). Si le diamètre de la particule $d_g = 71$ µm est fixé, on obtient alors : $\eta_V = 7,94 \pm 0,40$ et $\eta_K = 1,33 \pm 0,06$. Ces valeurs sont cohérentes avec celles déjà trouvées plus haut. De plus, ces valeurs de tortuosité aboutissent à : $K = 3,83.10^{-12} \pm 1,91.10^{-13}$ m^2 et $D_K = 2,37.10^{-3} \pm 9,90.10^{-5}$ m^2.s^{-1} (à $T = 25$°C), avec les équations 1.8 et 1.9. La corrélation est à nouveau en bon accord avec les données expérimentales et permet une prédiction de U_{mf} avec une erreur relative moyenne de 2% et une erreur relative maximale de 5% à 200°C.

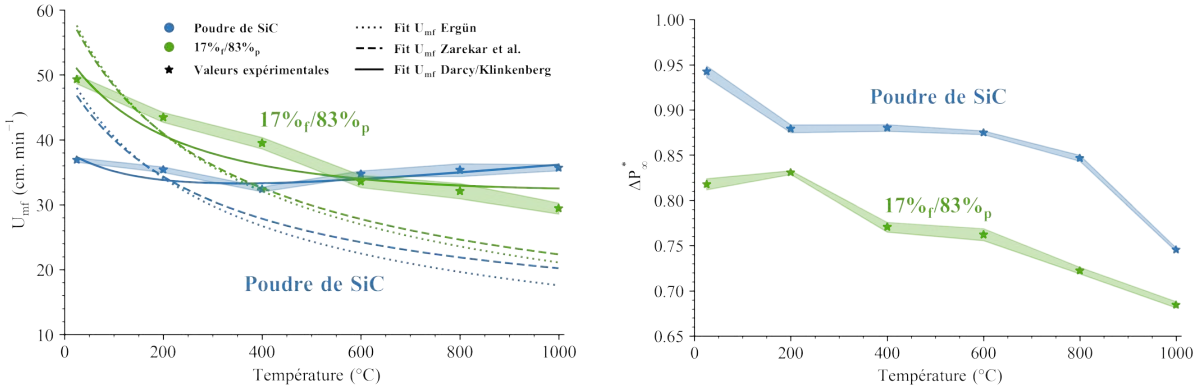
3.2.3.3.2 Mélange fibres/poudre

Pour le mélange fibres/poudre (cf. figure 3.22b), les courbes de pertes de charge normalisées en fonction de la vitesse du gaz porteur montrent les mêmes tendances que celles observées en fonction de la pression. La première partie linéaire des courbes (lit fixe) reste inchangée en fonction de la température. La transition du lit fixe au lit bouillonnant est progressive et la vitesse minimale de fluidisation varie peu (cf. figure 3.23a). Enfin, ΔP^*_∞ varie avec la température, passant de 0,82 à température ambiante à 0,69 environ à 1000°C. Ces valeurs permettent tout de même d'envisager un dépôt en conditions CVD-LF.

Des diamètres équivalents de particules ajustés de $\Psi_s d_g = 36,8 \pm 1,5$ µm et $\Psi_s d_g = 86,0 \pm 3,2$ µm ont été calculés en faisant varier la température à pression fixe, avec l'équation d'Ergün (cf. équation 1.6) et la corrélation de Zarekar *et al.* (cf. équation 1.27), respectivement. Ces résultats sont proches des diamètres de particules effectifs trouvés auparavant ($\Psi_s d_g = 35,5 \pm 2,2$ µm pour Ergün et $\Psi_s d_g = 83,5 \pm 3,5$ µm pour Zarekar dans l'étude de l'influence de la pression). Cette correspondance entre les diamètres effectifs calculés en fonction de la pression et en fonction de la température démontre que ces paramètres sont intrinsèques à la charge et indépendants des conditions (P, T). Les équations ajustées correspondantes sont représentées sur la figure 3.23a. Cette fois-ci, les équations ne présentent pas de corrélations suffisantes avec les données expérimentales. L'équation d'Ergün mène à l'erreur relative moyenne la plus importante avec 47%, contre 17% pour la corrélation de Zarekar *et al.* Les deux équations conduisent à une erreur relative maximale de 74% et 24% à 1000°C, respectivement. Les coefficients déterminés par

Zarekar *et al.* ne peuvent donc pas être réutilisés à des températures supérieures à la température ambiante pour fournir des prédictions correctes.

Le diamètre des particules (d_g) peut être déterminé à partir de l'hypothèse de Darcy-Klinkenberg, avec un ajustement des variables (cf. équation 1.23). Si les tortuosités visqueuse et de Knudsen sont fixées : $\eta_V = 6$ et $\eta_K = 2,49$ [314], on obtient alors : $d_g = 35,9 \pm 0,5$ µm. Cette valeur est cohérente avec celle trouvée précédemment dans le cas du calcul avec D_K ($d_g = 33,5$ µm). La corrélation est à nouveau en bon accord avec les données expérimentales et permet de prédire U_{mf} avec une erreur relative moyenne de seulement 5% et une erreur relative maximale de 10% à 1000°C.



(a) (b)

FIGURE 3.23 – a) Vitesses minimales de fluidisation expérimentales (étoiles) et calculées (traits continus et pointillés) avec les équations d'Ergün, Zarekar et Darcy-Klinkenberg en fonction de la température. b) Facteur de qualité en fonction de la pression.

3.2.3.4 Étude de l'expansion du lit

À partir des expansions normalisées mesurées pour la poudre seule et le mélange 17%$_f$/83%$_p$ (cf. figure 3.20), une prédiction de l'expansion du lit du même type que celles proposées par Chitester *et al.* [156] et Lewis *et al.* [188] est appliquée, où H/H_{mf} est une fonction de :

$$1 + a_1(U - U_{mf})\rho_g^{n_4} \tag{3.1}$$

Le coefficient a_1 contient alors les informations propres à U_{mf}, ρ_p et d_g, tandis que n_4 fait intervenir la variation de l'expansion avec la pression. Le tableau 3.2 résume les résultats obtenus.

Les valeurs corrélées de a_1 et n_4 sont difficiles à exploiter, car elles sont très sensibles à la façon dont l'équation de l'expansion du lit est présentée. Cependant, les coefficients de corrélation moyens pour la poudre et le mélange 17%$_f$/83%$_p$ sont acceptables (0,95283 et 0,94029, respectivement). Pour le mélange 17%$_f$/83%$_p$, a_1 et n_4 augmentent respectivement de 13% et 20% par rapport aux valeurs obtenues pour la poudre seule. Cette tendance indique une plus grande expansion du lit du mélange fibres/poudre que de la poudre. Ce résultat est attendu puisque les fibres courtes ont non seulement un rapport de Hausner plus élevé que celui des poudres seules, mais leur géométrie (forme allongée) permet aussi d'espacer les charges entre elles et augmente la capacité d'expansion du mélange.

Les corrélations proposées dans la littérature (cf. tableau 1.2) et celles obtenues dans cette étude sont calculées et comparées aux données expérimentales pour chaque pression

TABLEAU 3.1 – Résultats des ajustements des équations d'Ergün (cf. équation 1.6), Zarekar *et al.* (cf. équation 1.27) et de Darcy/Klinkenberg (cf. équation 1.23) pour la poudre de SiC seule et le mélange $17\%_f/83\%_p$.

	Paramètres ajustés	Pression variable *(Isotherme : 25°C)*		Température variable *(Isobare : 200 mbar)*	
		Poudre de SiC	**$17\%_f/83\%_p$**	**Poudre de SiC**	**$17\%_f/83\%_p$**
Ergün	$\Psi_s d_g$ (µm)	66,9 ± 2,8	35,5 ± 2,2	77,0 ± 5,7	36,8 ± 1,5
	r^2	32,356%	45,615%	16,811%	94,985%
	Erreur relative moyenne	**24%**	**27%**	**29%**	**47%**
	Erreur relative maximum	74% (à 10 mbar)	69% (à 10 mbar)	41% (à 400°C)	74% (à 1000°C)
Zarekar *et al.*	$\Psi_s d_g$ (µm)	67,6 ± 1,2	83,5 ± 3,5	76,6 ± 5,0	86,0 ± 3,2
	r^2	99,885%	98,375%	17,736%	94,750%
	Erreur relative moyenne	**13%**	**23%**	**26%**	**17%**
	Erreur relative maximum	43% (à 10 mbar)	55% (à 10 mbar)	43% (à 1000°C)	24% (à 1000°C)
Darcy/Klinkenberg	K (10^{-12} m^2)	5,06 ± 0,04	10,8 ± 0,6	3,83 ± 0,19	10,5 ± 1,0
	D_K (10^{-3} m^2.s^{-1})	0,89 ± 0,03	2,09 ± 0,27	2,37 ± 0,10 (calculé à 25°C)	2,23 ± 0,05 (calculé à 25°C)
	ε_{mf}	0,4**	0,6**	0,4*	0,6*
	d_g (µm)	71,0**	75,4 ± 4,3 à partir de K / 33,5 ± 4,3 à partir de D_K	71,0**	35,9 ± 0,5
	η_V	6,02 ± 0,05	6,00*	7,94 ± 0,40	6,00*
	η_K	3,54 ± 0,10	2,49*	1,33 ± 0,06	2,49*
	r^2	99,888%	98,310%	65,548%	88,724%
	Erreur relative moyenne	**2%**	**9%**	**2%**	**5%**
	Erreur relative maximum	5% (à 10 mbar)	16% (à 800 mbar)	5% (à 200°C)	10% (à 1000°C)

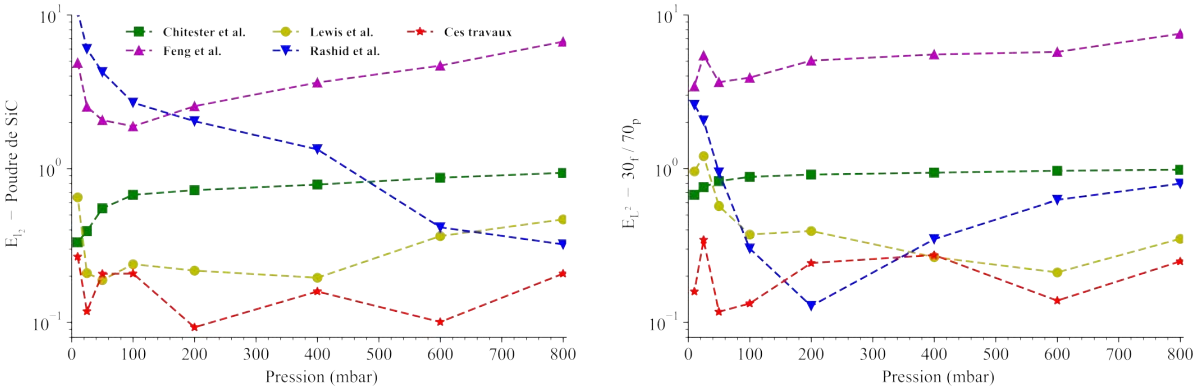
** = Paramètre fixé (hypothèse)*

*** = Paramètre fixé (calculé expérimentalement)*

TABLEAU 3.2 – Corrélations de l'expansion du lit pour la poudre et du mélange 17%$_f$/83%$_p$ (cf. équation 3.1).

	Poudre de SiC	**17%$_f$/83%$_p$**
a_1	3,56 ± 0,23	4,03 ± 0,32
n_4	0,1913 ± 0,0368	0,2303 ± 0,0257
r^2	0,95283	0,94029

explorée, pour la poudre seule et le mélange 17%$_f$/83%$_p$. Dans le cas du mélange 17%$_f$/83%$_p$, les corrélations ont été calculées en utilisant le diamètre moyen obtenu précédemment (c'est-à-dire $d_g = 32,0$ µm). À chaque pression, l'erreur quadratique normalisée (E_{L^2}) est déterminée selon la formule : $\sum_i (x_{corr,i} - x_{ex,i})^2 / \sum_i x_{ex,i}^2$, où $x_{corr,i}$ sont les données déduites des différentes corrélations et $x_{ex,i}$ les données expérimentales. Ces erreurs sont donc représentatives de la corrélation de tous les points expérimentaux à une pression fixe. Les résultats sont rassemblés dans la figure 3.24.



(a) Poudre SiC

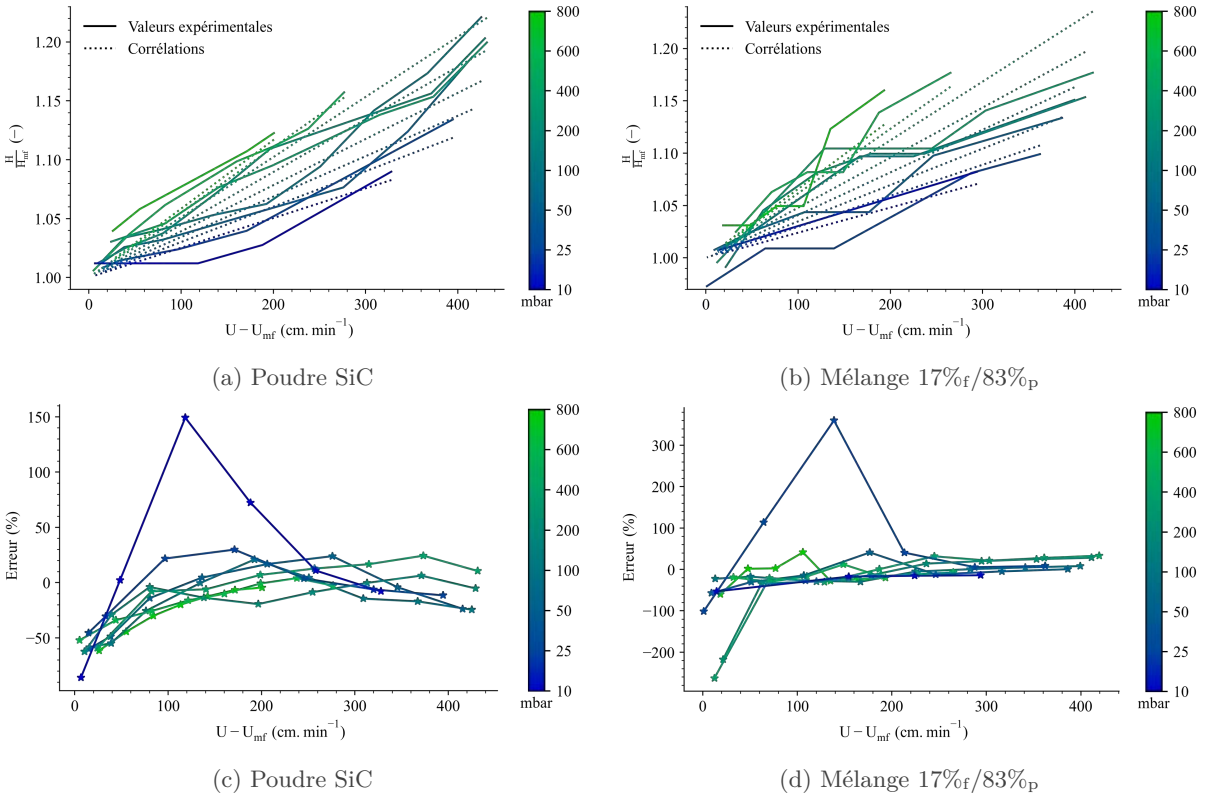
(b) Mélange 17%$_f$/83%$_p$

FIGURE 3.24 – Erreurs quadratiques pondérées des expansions du lit calculées avec les corrélations de Chitester *et al.* [156], Feng *et al.* [187], Lewis *et al.* [188], Rashid *et al.* [189] et la corrélation proposée ici (cf. équation 3.1) en fonction de la pression pour a) la poudre de SiC seule et b) le mélange 17%$_f$/83%$_p$.

La corrélation proposée par Lewis *et al.* semble être en accord avec les données expérimentales : la corrélation prédit correctement le comportement de l'expansion de la poudre et du mélange 17%$_f$/83%$_p$ en fonction de la pression. Les autres corrélations s'écartent des expansions déterminées expérimentalement, notamment celles proposées par Feng *et al.* et Rashid *et al.* qui présentent une erreur E_{L^2} importante. Il faut tout de même noter que ces corrélations sont empiriques et donc valables dans les conditions particulières dans lesquelles elles ont été déterminées. La corrélation proposée ici démontre une faible erreur quadratique pondérée ($E_{L^2} < 4.10^{-1}$). Cette erreur ne dépend pas de la pression, ce qui indique que la corrélation reste valide dans l'ensemble de la plage de pression considérée pour la poudre et pour le mélange.

Dans le but de détailler plus précisément la corrélation proposée ici, la figure 3.25 propose le tracé des expansions expérimentales avec les expansions calculées à partir de l'équation 3.1 dans le cas de la poudre et du mélange. Ces figures permettent de visualiser la capacité de prédiction des expansions en fonction de $U - U_{mf}$. Ensuite, les figures 3.25a et 3.25b tracent les erreurs normalisées ($x_{corr,i} - x_{ex,i}/x_{ex,i}$) pour chaque valeur expérimentale de $U - U_{mf}$ à toutes les pressions. On observe dans un premier temps, dans le cas de la poudre (cf. figure 3.25c), un

faisceau de courbes centré autour d'une erreur nulle et ponctuellement, à 10 mbar, une erreur maximale à environ 150%. Bien que l'erreur semble tendre vers 0% aux valeurs de $U - U_{mf}$ les plus élevées, on constate une erreur systématique d'environ -50% vers les valeurs de $U - U_{mf}$ les plus faibles. Dans un deuxième temps, dans le cas du mélange 17%$_f$/83%$_p$ (cf. figure 3.25d), le même comportement est observé. Les erreurs sont cependant plus importantes avec des valeurs extrêmes de 340% à 140 cm.min^{-1} à 25 mbar et -262% à 12 cm.min^{-1} à 400 mbar. Le faisceau de courbes présente également une tendance à diminuer aux valeurs de $U-U_{mf}$ les plus faibles. Cette observation peut être expliquée par la forme de l'équation considérée. Effectivement, l'équation utilisée dépend de $(U - U_{mf})^1$ et ne peut donc décrire qu'une évolution linéaire en fonction de $U - U_{mf}$. En revanche, les points expérimentaux semblent évoluer de façon non linéaire où l'expansion serait fonction de $U-U_{mf}^{n_1}$, avec $n_1 < 1$, comme prévu par d'autres auteurs [156, 187, 189]. Des ajustements avec $U - U_{mf}^{n_1}$ ont été tentés, mais se sont révélés infructueux puisqu'ils ont conduit à des valeurs de $n_1 > 1$. Ces résultats sont la conséquence d'un nombre de points expérimentaux insuffisants, notamment aux faibles valeurs de $U - U_{mf}$. Les points n'ont pas pu être multipliés à cause de l'incertitude des mesures de hauteur du lit. Toutefois, la corrélation proposée permet de calculer l'expansion du lit composé de poudre ou du mélange avec une erreur plus faible que celles issues des corrélations disponibles dans la littérature.



(a) Poudre SiC

(b) Mélange 17%$_f$/83%$_p$

(c) Poudre SiC

(d) Mélange 17%$_f$/83%$_p$

FIGURE 3.25 – Expansions normalisées expérimentales (traits continus) de a) la poudre seule et b) le mélange 17%$_f$/83%$_p$ avec le calcul de l'expansion à partir de l'équation 3.1 et des paramètres ajustés donnés dans le tableau 3.2 (traits pointillés). Erreurs entre les corrélations et les valeurs expérimentales des expansions de c) la poudre seule et d) du mélange 17%$_f$/83%$_p$.

Chapitre

4 Hydrodynamique des mélanges à faible taux de fibres

Table des matières

4.1 Comportement hydrodynamique **120**
4.1.1 Vitesse minimale de fluidisation 120
4.1.2 Porosités de la charge 121
4.2 Ajustement des données **122**
4.2.1 Ajustement via les équations d'Ergün et de Zarekar 122
4.2.2 Ajustement via l'équation de Darcy-Klinkenberg 123
4.2.3 Proposition d'une équation semi-empirique 126
4.2.4 Étude de l'expansion du lit 130

4.1 Comportement hydrodynamique

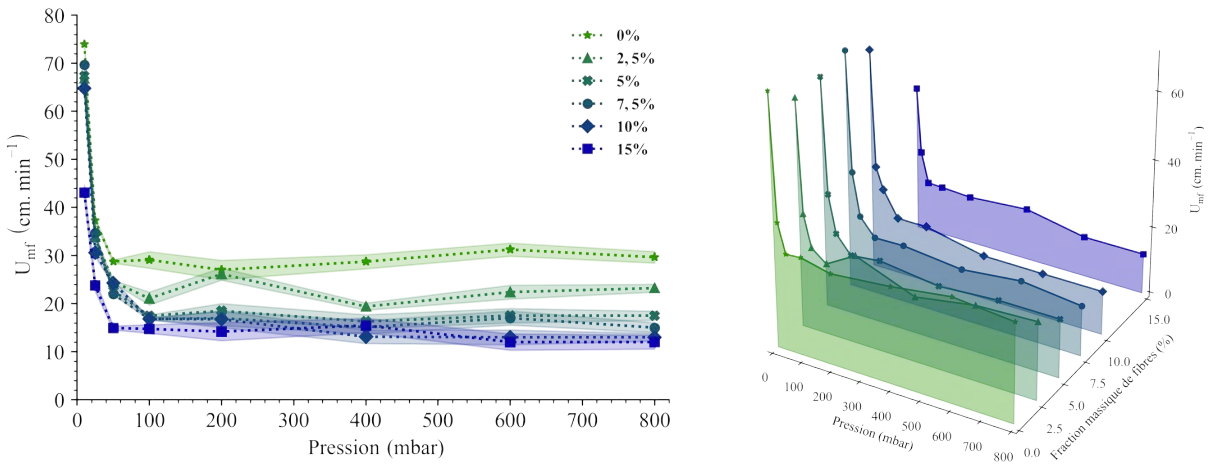
L'étude hydrodynamique vise à décrire l'effet de l'ajout de particules ayant un facteur de forme élevé (les fibres courtes) dans un mélange avec des poudres au facteur de forme proche de 1. Six mélanges sont testés en fluidisation avec respectivement des pourcentages massiques de fibres de 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 et 15%$_{\text{mass.}}$ (les correspondances avec les fractions volumiques aérées et tassées sont données dans le tableau 4.1). La fluidisation de chaque mélange est réalisée à différentes pressions (de 10 à 800 mbar) et les pertes de charge sont tracées en fonction de la vitesse du gaz à débit décroissant. Cette partie ouvre sur la possibilité de prédiction des caractéristiques opératoires essentielles (U_{mf}, ε, $\Psi_s d_g$) en fonction du taux de fibres dans les mélanges.

TABLEAU 4.1 – Pourcentages massiques, volumiques aérés et tassés des charges étudiées.

%$_{\text{mass.}}$	0	2,5	5	7,5	10	15
%$_{\text{vol,aéré}}$	0	5,9	11,4	16,5	21,3	30,1
%$_{\text{vol,tassé}}$	0	4,9	9,5	13,9	18,2	26,1

4.1.1 Vitesse minimale de fluidisation

L'étude de l'évolution de la perte de charge à vitesse de gaz décroissante permet de déterminer la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) à différentes pressions et pour tous les mélanges étudiés. Ces vitesses minimales de fluidisation sont regroupées dans la figure 4.1. La contribution de l'écoulement raréfié est d'autant plus marquée que la pression de fluidisation est faible (en dessous de 100 mbar). Aux pressions supérieures à 100 mbar, U_{mf} reste stable. En revanche, en dessous de 100 mbar, la vitesse minimale de fluidisation augmente rapidement (en moyenne +240%). De façon générale, dans la gamme de taux de fibres étudiée, l'ajout de fibres dans le mélange diminue U_{mf}. Ainsi, par exemple, entre 100 et 800 mbar : U_{mf} = 29 cm.min^{-1} en l'absence de fibres courtes contre 14 cm.min^{-1} avec 15%$_{\text{mass.}}$ de fibres courtes, soit une réduction de la vitesse minimale de fluidisation d'environ 50%.



(a) (b)

FIGURE 4.1 – Vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) en fonction de la pression pour plusieurs mélanges fibres/poudre.

Ce résultat est contraire à ceux obtenus dans le chapitre précédent. En effet, alors qu'on observe une augmentation des vitesses minimales de fluidisation dans le cas du mélange par rapport à la poudre (cf. figure 3.21a), dans ce cas, l'ajout de fibres semble diminuer U_{mf}.

4.1.2 Porosités de la charge

Les mesures de l'expansion normalisée du lit ($H^* = {}^{H}/_{H_{mf}}$) permettent de déterminer les porosités du lit dans les conditions de minimum de fluidisation (ε_{mf}) et à débit nul (ε_0), via les formules :

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m}{\rho_p S H_{mf}} \qquad \text{et} \qquad \varepsilon_0 = 1 - \frac{m}{\rho_p S H_0}$$

où m est la masse de la charge, ρ_p sa masse volumique vraie, S la section de la colonne, H_{mf} la hauteur absolue du lit à la vitesse minimale de fluidisation et H_0 la hauteur absolue du lit à vitesse de gaz nulle. Toutes les mesures de hauteur du lit sont réalisées après fluidisation à haut débit. La hauteur H_0 est donc la hauteur du lit après la perte de fluidisation du lit. La figure 4.2 présente l'évolution de ces porosités en fonction de la fraction massique de fibres courtes. L'ajout de fibres courtes diminue la porosité du lit au minimum de fluidisation. La porosité ε_{mf} passe ainsi de 0,633 en l'absence de fibres courtes à 0,590 avec $15\%_{\text{mass.}}$ de fibres dans le mélange, soit une diminution d'environ 7%.

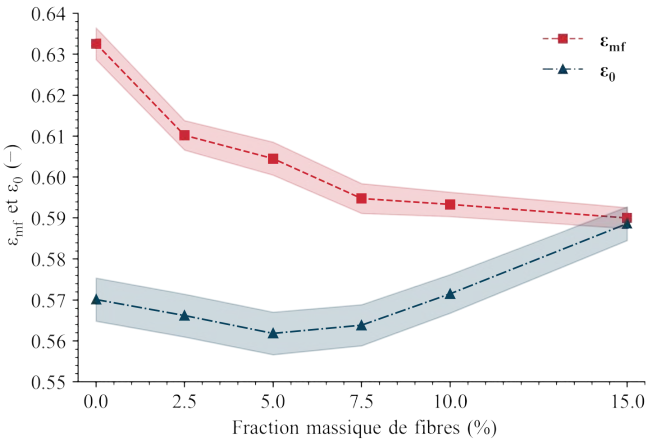


FIGURE 4.2 – Évolution de la porosité moyenne au minimum de fluidisation (ε_{mf}) et à vitesse nulle (ε_0) en fonction de la fraction massique de fibres dans le mélange.

En revanche, au vu de la porosité à vitesse nulle, il semble que l'ajout d'une très faible proportion de fibres ait un effet « *bénéfique* » en diminuant faiblement la porosité du lit. Cet effet peut être expliqué par la géométrie des fibres courtes au sein du milieu granulaire. En effet, les grains de poudre ne sont pas parfaitement sphériques. Les clichés MEB de la poudre montrent que les grains sont irréguliers, facettés et dispersés en taille et en forme. Ainsi, l'ajout d'un faible pourcentage massique de fibres courtes, dont le diamètre est plus petit que le diamètre moyen de la poudre, permet aux fibres de se glisser dans les interstices offerts par la poudre, ce qui diminue la porosité du lit. Au-delà de $5\%_{\text{mass.}}$ de fibres courtes dans le mélange, lorsque tous les interstices sont occupés, cet effet s'inverse et les fibres courtes augmentent l'espace interstitiel entre les particules.

Dans le cas d'un lit aéré, c'est-à-dire avec un débit de gaz non nul, au minimum de fluidisation par exemple, cet effet « *bénéfique* » des fibres courtes est augmenté. Effectivement, entre 0 et $15\%_{\text{mass.}}$ de fibres courtes dans le mélange, la porosité (ε_{mf}) tend à diminuer. Cette tendance s'inverse plus tard pour de plus fortes concentrations en fibres courtes.

4.2 Ajustement des données

4.2.1 Ajustement via les équations d'Ergün et de Zarekar

La quantité $\Psi_s d_g$ représente le diamètre hydraulique et est comparable au diamètre surface volume équivalent : d_{sv} (ou diamètre de Sauter, il s'agit du diamètre d'une sphère ayant le même rapport surface/volume que la particule). Il s'agit également de la variable d'ajustement pour les équations hydrodynamiques d'Ergün et de Zarekar (cf. équations 1.6 et 1.27). Cette quantité est ajustée et tracée à partir de chaque courbe $U_{mf}(P)$, pour chaque mélange fibres/poudre, dans le cas de l'équation d'Ergün et de l'équation de Zarekar (cf. figure 4.3). L'ajustement à partir de l'équation d'Ergün offre des valeurs de $\Psi_s d_g$ plus faibles (34 à 29 µm) qu'avec l'équation de Zarekar (61 à 43 µm). Dans les deux cas, le diamètre hydraulique tend à diminuer lorsque la fraction massique de fibres courtes augmente. Cette évolution indique que la taille de particule équivalente perçue pendant la fluidisation diminue, ce qui est en accord avec le fait que la vitesse minimale de fluidisation correspondante diminue, elle aussi, quand la fraction massique de fibres courtes croit.

La différence entre les résultats issus respectivement des équations de Zarekar et d'Ergün (cf. figure 4.3) réside dans les hypothèses de base des équations utilisées. Par exemple, Ergün considère dans son équation des facteurs correctifs empiriques que l'on retrouve dans l'équation 1.6 sous la forme : $^{150}/_{3,5}$, pour le terme relatif au flux laminaire de Darcy et $^{1}/_{1,75}$, pour le terme relatif au flux inertiel de Forchheimer. Zarekar utilise les coefficients corrélés de Richardson [157] : 25,7 et 0,0365, en plus de la correction prenant en compte le flux raréfié via le nombre adimensionnel de Knudsen, dans l'expression suivante : $1+8,8Kn+4,96Kn^2$. Ces considérations différentes impliquent inévitablement des résultats différents pour le diamètre hydraulique.

La valeur de la sphéricité (Ψ_s) agit comme coefficient correctif vis-à-vis du diamètre de grain physique (d_g). Cependant, il est difficile de faire une hypothèse sur une quelconque valeur de sphéricité. De plus, après l'ajout de fibres courtes, rien n'indique que la sphéricité telle que définie par Wadell [315] reste le facteur correctif pertinent pour décrire le comportement du mélange. Dans l'hypothèse où la sphéricité est effectivement le facteur correctif à considérer, lui attribuer une valeur en fonction de la fraction massique de fibres courtes peut paraître assez simpliste, face à une réalité souvent plus complexe. Il a donc été choisi de conserver le produit $\Psi_s d_g$ comme la variable d'intérêt principale pour les calculs hydrodynamiques.

La prédiction du diamètre hydraulique en fonction de la fraction massique de fibres courtes est à déterminer afin de pouvoir estimer la vitesse minimale de fluidisation dans les différents mélanges fibres/poudre. Pour ce faire, il a été choisi de se baser sur les résultats fournis par l'ajustement de variable issu de l'équation de Zarekar. L'équation retenue est de la forme : $\Psi_s d_g = a(\%_f+b)^n$, avec a et b des coefficients positifs et n un coefficient négatif. Le diamètre hydraulique $\Psi_s d_g$ est assimilé au diamètre surface-volume équivalent d_{sv} (diamètre de Sauter). Dans ce cas, en l'absence de fibres courtes, le diamètre hydraulique est égal au diamètre surface-volume de la poudre : $\Psi_s d_g(0\%_f) = d_{sv}^p$, alors qu'avec des fibres courtes seulement, on a : $\Psi_s d_g(100\%_f) = d_{sv}^f$. Sous ces conditions, il vient :

$$\begin{cases} \Psi_s d_g\,(0\%_f) = a\,(\%_f + b)^n = d_{sv}^p \\ \Psi_s d_g\,(100\%_f) = a\,(\%_f + b)^n = d_{sv}^f \end{cases} \tag{4.1}$$

Soit :

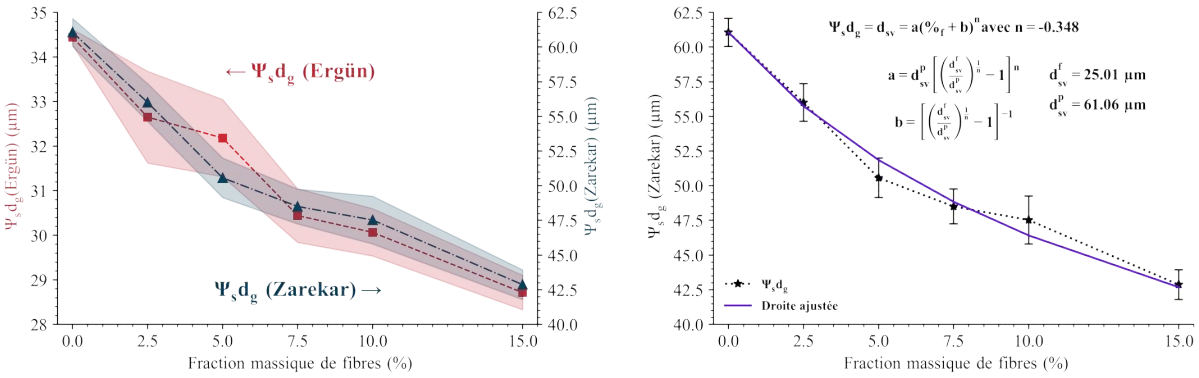
$$\begin{cases} ab^n = d_{sv}^p \\ a(1+b)^n = d_{sv}^f \end{cases} \tag{4.2}$$

C'est-à-dire :

$$\begin{cases} a = d_{sv}^{p}\left[\left(d_{sv}^{f}/d_{sv}^{p}\right)^{n^{-1}} - 1\right]^{n} \\ b = \left[\left(d_{sv}^{f}/d_{sv}^{p}\right)^{n^{-1}} - 1\right]^{-1} \end{cases} \tag{4.3}$$

Les diamètres surface-volume équivalents des fibres courtes et des poudres sont obtenus à partir de clichés en microscopie optique. Chaque cliché est traité individuellement par un algorithme de détection des contours des poudres ou des fibres courtes puis les entités non entières sont retirées (c'est-à-dire les particules qui dépassent du cadre de l'image). L'analyse des contours fermés indique l'aire projetée de chaque particule et permet de calculer le rapport entre la surface projetée mesurée et le volume sphérique équivalent. Une série d'images permet d'obtenir une moyenne de ces mesures.

L'ajustement de la variable n donne une très bonne corrélation ($r^2 = 0,9860$) (cf. figure 4.3) avec $d_{sv}^{f} = 25,0 \pm 0,8$ µm, $d_{sv}^{p} = 61,1 \pm 1,0$ µm et $n = -0,35 \pm 0,01$, ce qui permet de prédire le diamètre hydraulique pour tout mélange fibres/poudre dans le domaine de composition étudiée.



(a) (b)

FIGURE 4.3 – a) Évolution du diamètre hydraulique ($\Psi_s d_g$) et b) ajustement du diamètre hydraulique de Zarekar en fonction de la fraction massique de fibre dans le mélange.

4.2.2 Ajustement via l'équation de Darcy-Klinkenberg

En considérant l'équation de Darcy-Klinkenberg, l'ajustement de variable des données expérimentales permet d'estimer, pour chaque mélange étudié, les coefficients de perméabilité K et D_K (cf. figure 4.4). La perméabilité K décroit avec l'augmentation de la fraction massique de fibres d'un facteur 2 environ sur le domaine de composition considérée. À contrario, le coefficient de Knudsen D_K ne semble pas adopter de comportement monotone en fonction de la fraction massique de fibres. À partir de ces coefficients et des porosités au minimum de fluidisation, il est possible de retrouver les quantités : d_g^2/η_V avec K et d_g/η_K avec D_K (cf. figure 4.6). Là encore, les quantités n'affichent pas de variation monotone évidente en fonction de la fraction massique de fibres.

Plusieurs travaux fondamentaux se sont intéressés aux relations qui existent entre les différents paramètres de perméabilité. Lasseux *et al.* ont formulé une relation entre la vitesse du gaz et les paramètres intrinsèques des milieux poreux (cf. équation 4.4) [316].

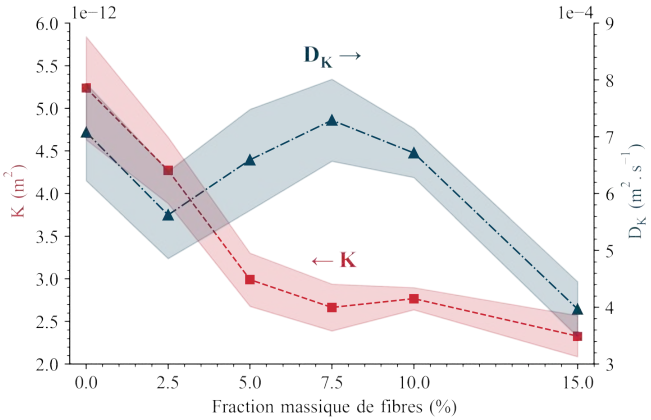


FIGURE 4.4 – Évolution des coefficients de perméabilité (K) et de Knudsen (D_K) en fonction de la fraction massique de fibre dans le mélange.

$$U = \frac{K}{\mu}\left[1 + \sum_{j=1}^{m} (\xi\lambda)^j S_j\right]\Delta P \tag{4.4}$$

Avec ξ un paramètre dépendant du coefficient d'accommodation du moment tangentiel (σ_v) selon la formule $\xi = {}^{2-\sigma_v}/_{\sigma_v}$ (approximé à 1 pour la suite, traduisant une réflexion purement diffuse), $\lambda = {}^{M}/_{\sqrt{2}\pi\mathcal{N}_a P\sigma^2} = {}^{\mu}/_{P}\sqrt{{}^{\pi\mathcal{R}T}/_{2M}}$ le libre parcours moyen du gaz et S_j le facteur correctif de l'écoulement raréfié d'ordre j. La relation à l'ordre $j = 1$ peut être exprimée comme celle utilisée dans ces travaux (équation 1.24) avec $S_1 = {}^{128\eta_V(1-\varepsilon_{mf})}/_{3\pi\xi\eta_K d_g}$. Les travaux de Lasseux *et al.* ont mis en évidence la dépendance entre les paramètres K et S_1 [317, 318]. La figure 4.5 propose une représentation graphique de ces deux paramètres, où deux corrélations sont fournies et comparées aux données de la littérature.

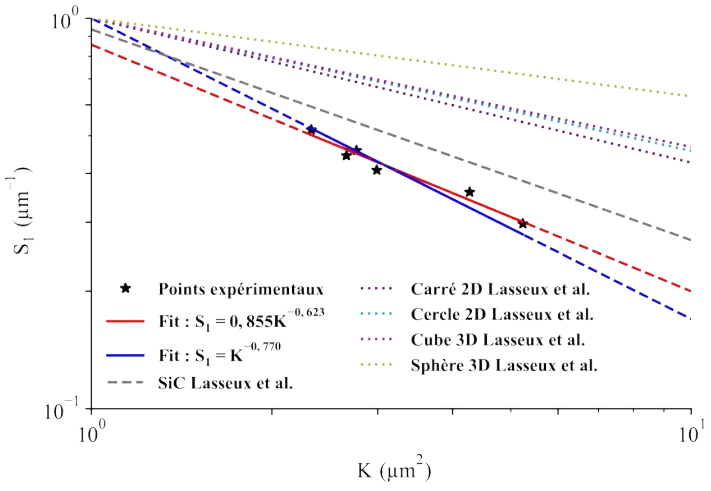
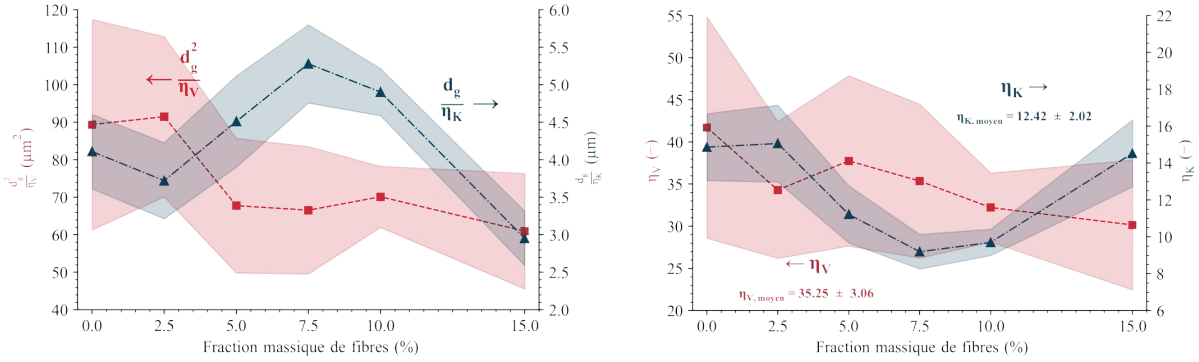


FIGURE 4.5 – Évolution des facteurs correctifs de l'écoulement raréfié d'ordre 1 (S_1) en fonction des coefficients de perméabilité (K) [317, 318].

Les résultats expérimentaux montrent une tendance linéaire similaire à ce qui a déjà été décrit dans la littérature. Lasseux *et al.* ont étudié ces tendances en utilisant des calculs analytiques dans des cas simples en deux dimensions (pores circulaires et carrés) et trois dimensions (pores sphériques et cubiques), ainsi qu'en effectuant des mesures expérimentales

dans des milieux poreux composés de particules de SiC d'une taille comprise entre 5 et 30 µm. Dans leur étude, les auteurs proposent une corrélation entre les coefficients K et S_1, exprimée par l'équation $S_1 = 0,936K^{-0,54}$ dans le cas des milieux poreux constitués de particules de SiC. Deux autres corrélations sont également proposées ici : $S_1 = K^{-0,77}$ (courbe bleue sur la figure 4.5) et $S_1 = 0,855K^{-0,62}$ (courbe rouge sur la même figure). Les deux régressions présentent des coefficients de corrélation de 0,95877 et 0,96064 respectivement. Bien que ces ajustements démontrent une bonne concordance entre les données expérimentales et les régressions proposées utilisant l'équation de Darcy-Klinkenberg, il est difficile d'en tirer les paramètres intrinsèques des charges fluidisées.

Tout comme la sphéricité (Ψ_s) dans les équations d'Ergün et de Zarekar, les tortuosités visqueuse et de Knudsen (η_V et η_K) agissent comme facteurs correctifs vis-à-vis du diamètre de grain (d_g) dans l'équation de Darcy-Klinkenberg. Puisqu'il n'est pas possible de retrouver expérimentalement ces tortuosités sans étude du milieu poreux, il a été choisi d'utiliser la corrélation empirique trouvée précédemment pour $\Psi_s d_g$ à la place du diamètre de grain (d_g). Dans ce cas, les tortuosités perdent leurs caractères correctifs et deviennent une valeur caractéristique et constante pour chaque mélange fibres/poudre. Sous cette condition, η_V et η_K sont tracées en fonction de la fraction massique de fibres (cf. figure 4.6). On observe alors que les tortuosités η_V et η_K calculées sont relativement peu dépendantes de la fraction massique de fibres. Il est donc possible de calculer des valeurs moyennes $\eta_{V,moy}$ et $\eta_{K,moy}$, puis de les utiliser dans l'équation de Darcy-Klinkenberg avec un diamètre de grain (d_g) remplacé par le diamètre hydraulique ($\Psi_s d_g$) ajusté.



(a) (b)

FIGURE 4.6 – a) Évolution des rapports d_g^2/η_V et d_g/η_K et b) des tortuosités η_V et η_K en fonction de la fraction massique de fibres dans le mélange.

Les tortuosités calculées sont également tracées l'une en fonction de l'autre (cf. figure 4.7). Charles *et al.* [314] ont montré que les tortuosités visqueuse et de Knudsen sont corrélées l'une à l'autre dans les milieux fibreux, avec la même corrélation, quelle que soit l'orientation des fibres et le trajet du gaz. Charles *et al.* suggèrent une corrélation entre la tortuosité visqueuse et la tortuosité de Knudsen de la forme : $\eta_V = 2,3\eta_K^{1,05}$. Compte tenu des erreurs sur η_V et η_K, la corrélation proposée est en bon accord avec les données expérimentales. Les tortuosités moyennes, c'est-à-dire $\eta_{V,moy}$ et $\eta_{K,moy}$, ne s'écartent de la prédiction que de 7%.

L'équation de Darcy-Klinkenberg résultante peut être réécrite comme suit :

$$U_{mf} = (\rho_p - \rho_g)\, g\, (1 - \varepsilon_{mf}) \left[\frac{\varepsilon_{mf}^3 \left(\Psi_s d_g\right)^2}{32\mu\eta_{V,\mathrm{moy}} \left(1 - \varepsilon_{mf}\right)^2} + \frac{\varepsilon_{mf}^2 c \Psi_s d_g}{3P_{\mathrm{moy}}\eta_{K,\mathrm{moy}} \left(1 - \varepsilon_{mf}\right)} \right] \tag{4.5}$$

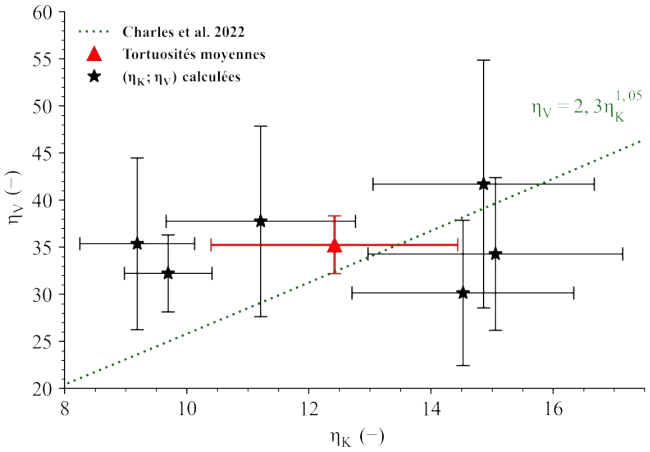


FIGURE 4.7 – Tortuosités visqueuses et tortuosités de Knudsen tracées avec la corrélation de Charles *et al.* [314]

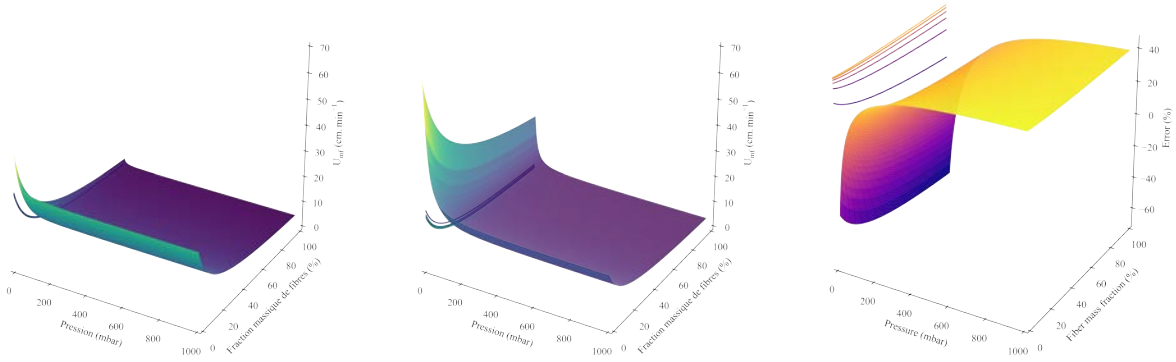
À partir de l'ajustement de $\Psi_s d_g$ en fonction de la fraction massique de fibres trouvée précédemment et de la détermination expérimentale de la porosité au minimum de fluidisation (ε_{mf}), pour chaque mélange considéré, il est possible de déterminer la vitesse minimale de fluidisation avec les équations d'Ergün et de Zarekar. Néanmoins, l'équation d'Ergün ne sera pas considérée ici au vu des considérations d'écoulement qu'elle impose. En effet, Ergün base son équation semi-empirique sur des flux de Darcy et Forchheimer, c'est-à-dire des écoulements laminaires à inertiels. Or, dans le cadre de cette étude, l'écoulement mis en jeu pour fluidiser les mélanges fibres/poudre est davantages dans la gamme laminaire/raréfié que laminaire/inertiel.

Les données expérimentales sont confrontées aux données calculées via l'équation de Zarekar, avec les porosités au minimum de fluidisation déterminées expérimentalement et l'ajustement du diamètre hydraulique trouvé précédemment (cf. figure 4.11a). De même, avec l'équation de Darcy-Klinkenberg et en utilisant ε_{mf}, $\Psi_s d_g$ et les tortuosités $\eta_{V,moy}$ et $\eta_{K,moy}$, il est possible de calculer les vitesses minimales de fluidisation en fonction de la pression et de la fraction massique de fibres (cf. figure 4.11d). Dans le cas de l'équation de Zarekar, les vitesses minimales de fluidisation calculées sont corrélées aux données expérimentales, excepté pour les pressions les plus faibles (10 et 25 mbar). Dans ce dernier cas, les vitesses minimales de fluidisation calculées sous-estiment les vitesses expérimentales d'environ 40%, avec une erreur maximale de l'ordre de 60% à 10 mbar, pour $10\%_{\text{mass.}}$ de fibres. Avec l'équation de Darcy-Klinkenberg, les données calculées et expérimentales sont corrélées pour toute la gamme de pression et pour toutes les fractions de fibres. En dessous de 50 mbar, l'équation de Darcy-Klinkenberg permet une meilleure prédiction que celle de Zarekar.

Tandis que l'équation d'Ergün est insuffisante pour prédire la vitesse minimale de fluidisation dans le cas de pressions réduites et de flux raréfiés, les équations de Zarekar et de Darcy-Klinkenberg décrivent mieux les variations de U_{mf} à basse pression (cf. figures 4.11a et 4.11d). Aux pressions supérieures à 100 mbar, l'utilisation de l'équation de Zarekar (cf. équation 1.27), plutôt que celle de Darcy-Klinkenberg modifiée (cf. équation 4.5), entraîne une erreur moyenne de 33%. À 10 mbar, pour n'importe quelle fraction de fibres courtes, l'erreur augmente et atteint en moyenne -61%, soit une forte sous-estimation de la vitesse minimale de fluidisation.

4.2.3 Proposition d'une équation semi-empirique

À partir des valeurs de U_{mf}, des conditions de température, de pression et des valeurs $\Psi_s d_g$, il est possible de calculer les nombres de Reynolds (Re_p) et d'Archimède (Ar). Ces deux nombres adimensionnels sont tracés l'un en fonction de l'autre (cf. figure 4.9). En plus de ces données,



(a) Zarekar *et al.* (b) Darcy/Klinkenberg (DK) (c) $^{Zarekar-DK}/_{DK}$

FIGURE 4.8 – a) Prédictions de U_{mf} en fonction de la pression et de la fraction massique de fibres avec Zarekar ; b) Darcy-Klinkenberg et c) l'erreur commise en considérant l'équation de Zarekar plutôt que celle de Darcy-Klinkenberg avec $\varepsilon_{mf} = 0,6$.

les corrélations semi-empiriques listées dans le tableau 1.1 sont également tracées. Il apparaît que les considérations hydrodynamiques des équations semi-empiriques ne sont pas valables en dessous de 50 mbar. Les points issus des mesures de minimum de fluidisation à basse pression ($\leq$50 mbar) s'écartent du comportement attendu par les corrélations semi-empiriques proposées par les différents auteurs. Au-delà de cet écart, c'est la forme de l'équation 1.5 elle-même qui ne permet plus de décrire le comportement particulier observé à basse pression.

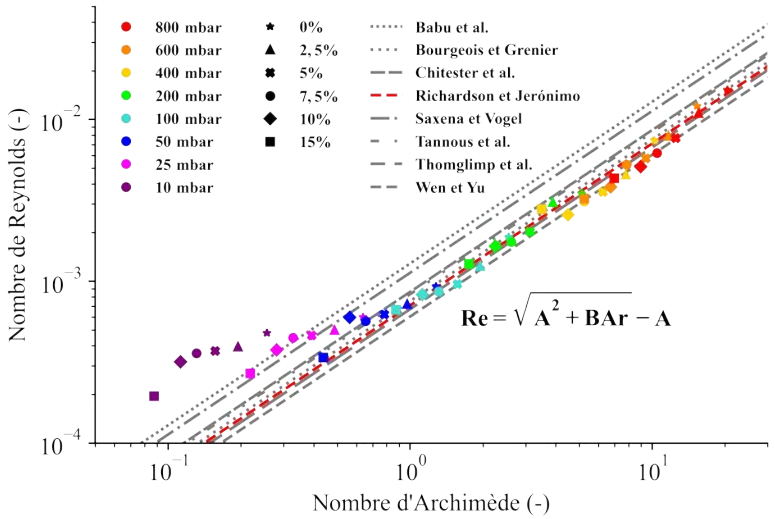


FIGURE 4.9 – Nombre de Reynolds ($Re_p = {}^{U_{mf}\rho_g\Psi_s d_g}/_{\mu}$) en fonction du nombre d'Archimède ($Ar = {}^{g(\rho_p-\rho_g)\rho_g(\Psi_s d_g)^3}/_{\mu^2}$).

Des travaux ont mis en évidence la dépendance du coefficient K_2 vis-à-vis du nombre de Knudsen [164, 174, 319]. Ici aussi, on peut observer une dépendance entre les deux valeurs (cf. figure 4.10). Il est alors possible d'établir une corrélation entre K_2 et Kn. Il a été choisi de faire une régression non linéaire d'un polynôme du second degré inversé de la forme : $K_2 = (c_0 + c_1 Kn + c_2 Kn^2)^{-1}$. Les résultats de cette régression sont tracés à la figure 4.10. Les corrélations proposées par Weesasiri, Zarekar et Llop sont superposées à ce travail.

Le graphique révèle que les corrélations proposées par les autres auteurs ne sont pas adaptées pour décrire les données expérimentales relevées dans cette étude. Inversement,

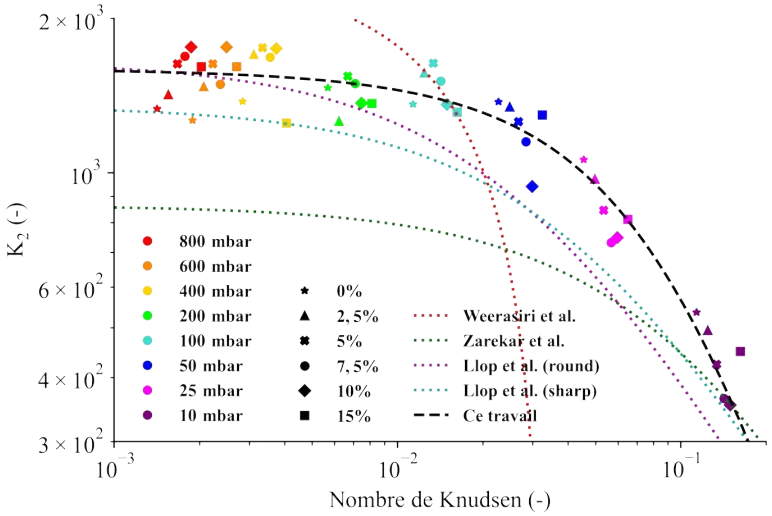


FIGURE 4.10 – Variable K_2 en fonction du nombre de Knudsen ($Kn = {K_B T}/{\sqrt{2}\pi\sigma^2 P \Psi_s d_g}$).

l'ajustement proposé ici indique, quant à lui, une bonne corrélation. Les valeurs des coefficients sont données dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 – Valeurs et erreurs des coefficients d'ajustement des équations de K_2 en fonction de Kn.

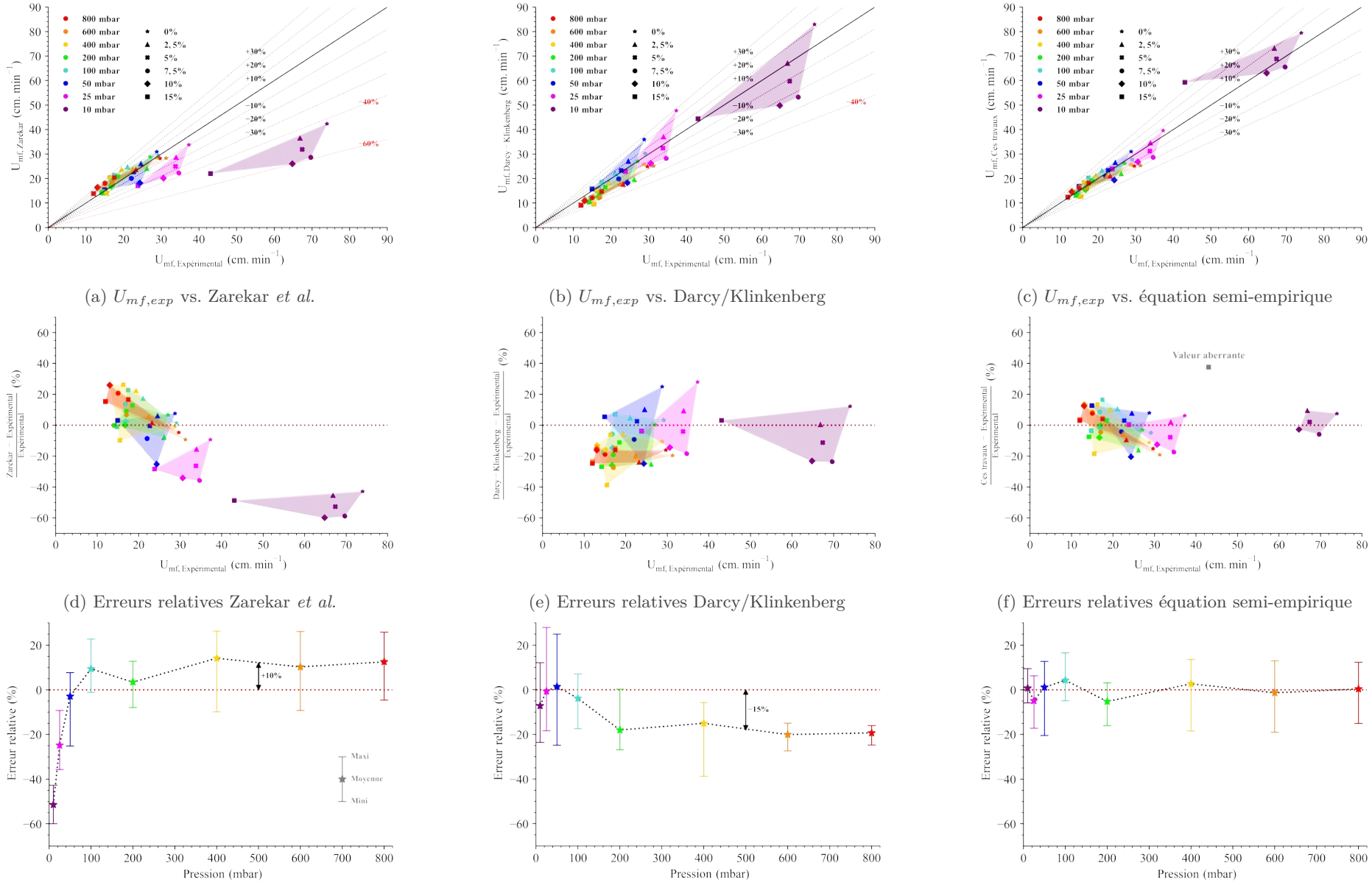
$K_2 = (c_0 + c_1 Kn + c_2 Kn^2)^{-1}$	c_2	c_1	c_0	r^2
Valeur	$6{,}28.10^{-4}$	$5{,}55.10^{-3}$	$5{,}82.10^{-2}$	0,88432
Erreur	$1{,}49.10^{-5}$	$1{,}80.10^{-3}$	$2{,}64.10^{-2}$	

Pour la suite des calculs, en considérant $K_1 = {k_1}/{\Psi_s \varepsilon_{mf}^3}$ où ${1}/{\Psi_s \varepsilon_{mf}^3} = 14$, d'après Wen et Yu [153] et $k_1 = 1,75$ d'après Ergün [152] (le coefficient propre au régime inertiel), il vient : $B = {1}/{K_1} = 0,0408$. Pour le coefficient A, l'équation de $Re_{p,mf}$ en fonction de Ar dépend de l'ajustement $K_2(Kn)$ utilisé. En considérant $K_2 = (c_0 + c_1 Kn + c_2 Kn^2)^{-1}$, on a :

$$Re_{p,mf} = \sqrt{\left[\frac{32,49}{1 + 8,83Kn + 92,56Kn^2}\right]^2 + 0,0408Ar} - \frac{32,49}{1 + 8,83Kn + 92,56Kn^2} \tag{4.6}$$

Soit un coefficient $A = {32,49}/{(1+8,83Kn+92,56Kn^2)}$, avec une valeur asymptotique : $\lim_{Kn \to 0} A = 32,49$.

La figure 4.11g affiche la comparaison entre les données expérimentales et les calculs de U_{mf} avec l'équation 4.6. Les résultats sont très satisfaisants puisque la prédiction numérique coïncide avec les données expérimentales, avec une erreur absolue moyenne de 8,3%. Le point à 15%$_{\text{mass.}}$ de fibres courtes et 10 mbar (point carré violet), qui s'écarte de la prédiction, semble être aberrant. Pour tous les autres cas, la corrélation semi-empirique avec le polynôme inversé offre les meilleures prédictions pour toutes les pressions et les fractions massiques de fibres courtes. D'autres formes d'équations d'ajustement ont été testées, mais elles se sont révélées soit insuffisantes pour décrire les points à basse pression, soit trop complexes (« *overfitting* ») et donc physiquement incohérentes (non monotones par exemple).



(a) $U_{mf,exp}$ vs. Zarekar *et al.*

(b) $U_{mf,exp}$ vs. Darcy/Klinkenberg

(c) $U_{mf,exp}$ vs. équation semi-empirique

(d) Erreurs relatives Zarekar *et al.*

(e) Erreurs relatives Darcy/Klinkenberg

(f) Erreurs relatives équation semi-empirique

(g) Erreurs moyennes Zarekar *et al.*

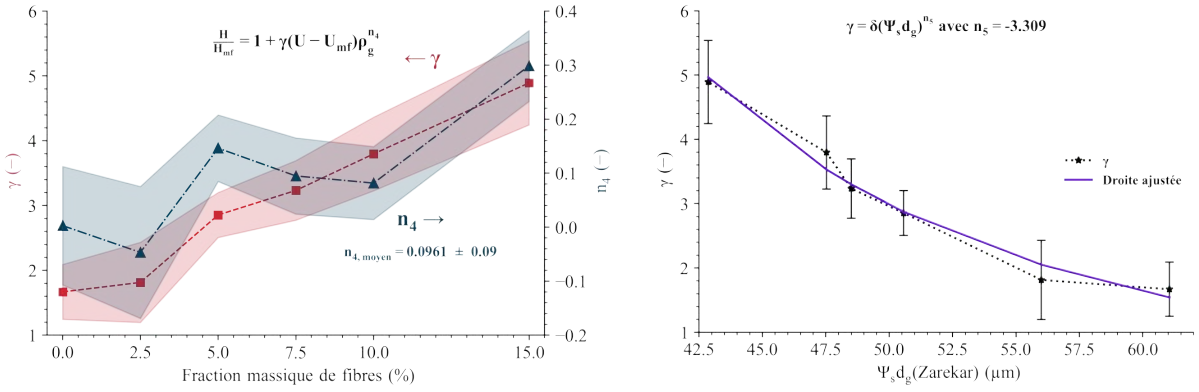
(h) Erreurs moyennes Darcy/Klinkenberg

(i) Erreurs moyennes équation semi-empirique

FIGURE 4.11 – Comparatif, erreurs relatives et moyennes en fonction de la pression des vitesses minimales de fluidisation expérimentales et numériques.

4.2.4 Étude de l'expansion du lit

Les expansions sont d'abord ajustées pour chaque pression et pour chaque mélange fibres/poudre, avec l'équation suivante : $1 + \beta(U - U_{mf})$. Ensuite, les coefficients β sont tracés en fonction de la masse volumique du gaz pour chaque pression considérée et pour toutes les compositions massiques de fibres courtes. Les courbes obtenues sont ensuite modélisées avec une fonction du type : $\beta = \gamma\rho_g^{n_4}$. Cette analyse permet donc de trouver les coefficients γ et n_4 pour chaque fraction massique de fibres (cf. figure 4.12a). Une très légère augmentation de n_4 apparaît en fonction de la fraction massique de fibres courtes, indiquant probablement l'effet d'un autre paramètre, non considéré ici. Pour la suite, un coefficient n_4 moyen égal à $0,096 \pm 0,090$ sera adopté. En revanche, le coefficient noté γ renferme les informations relatives aux autres paramètres cités (et non représentés ici). Par exemple, il est possible de déterminer par un nouvel ajustement de variable la contribution du diamètre hydraulique équivalent dans l'expansion du lit. Le coefficient γ est donc tracé en fonction de $\Psi_s d_g$, et un ajustement de variable avec une fonction du type : $\gamma = \delta(\Psi_s d_g)^{n_5}$ est réalisé (cf. figure 4.12b). L'ajustement donne encore une fois des résultats cohérents avec les données expérimentales ($r^2 = 0,9794$), avec un coefficient $n_5 = -3,309 \pm 0.263$ et $\delta = 1,75.10^{-14} \pm 4,58.10^{-14}$.



(a) (b)

FIGURE 4.12 – a) Évolution des coefficients a_1 et n_4 en fonction de la fraction massique de fibre dans le mélange et b) évolution et ajustement de a_1 en fonction de $\Psi_s d_g$ issu de Zarekar.

Au bilan, l'expansion du lit peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{H}{H_{mf}} = 1 + 1,75.10^{-14}\,(U - U_{mf})^1\,\rho_g^{0,096}(\Psi_s d_g)^{-3,309} \tag{4.7}$$

La figure 4.13 représente les expansions du lit fluidisé relevées aux différentes pressions pour les différents mélanges. Les corrélations proposées par Chitester *et al.* [156], Feng *et al.* [187], Lewis *et al.* [188] et Rashid *et al.* [189] sont également tracées en approximant le diamètre de grain (d_g) au diamètre hydraulique équivalent ($\Psi_s d_g$) trouvé via l'équation de Zarekar. L'expansion du lit augmente avec la fraction massique de fibres et la pression, ce qui indique que le coefficient n_4 est de préférence positif tandis que le coefficient n_5 est négatif (dans la mesure où la fraction de fibres augmente lorsque le diamètre hydraulique équivalent diminue).

La figure 4.14 affiche les erreurs relatives entre les calculs numériques des différentes corrélations et les expansions expérimentales du lit. Les corrélations proposées par Feng *et al.* et Rashid *et al.* dévient fortement des expansions expérimentales. Pour toutes les pressions et pour tous les mélanges, la corrélation de Chitester *et al.* sous-estime l'expansion d'environ 10%. La corrélation de Lewis *et al.* et celle proposée ici (cf. équation 4.7) sont cohérentes avec les données expérimentales à toutes les pressions et pour toutes les fractions de fibres courtes.

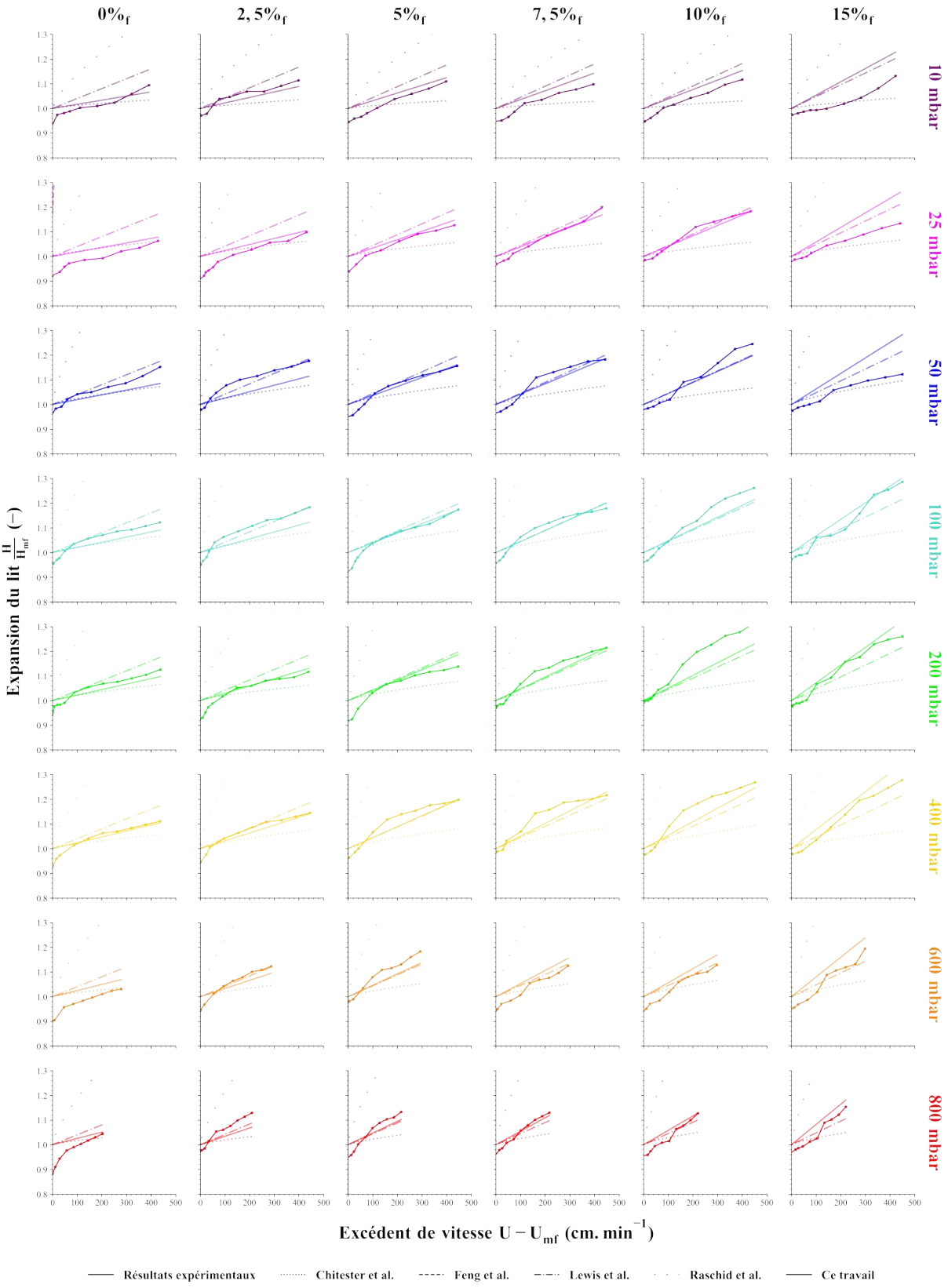


FIGURE 4.13 – Expansions $^{H}/_{H_{mf}}$ en fonction de la vitesse du gaz.

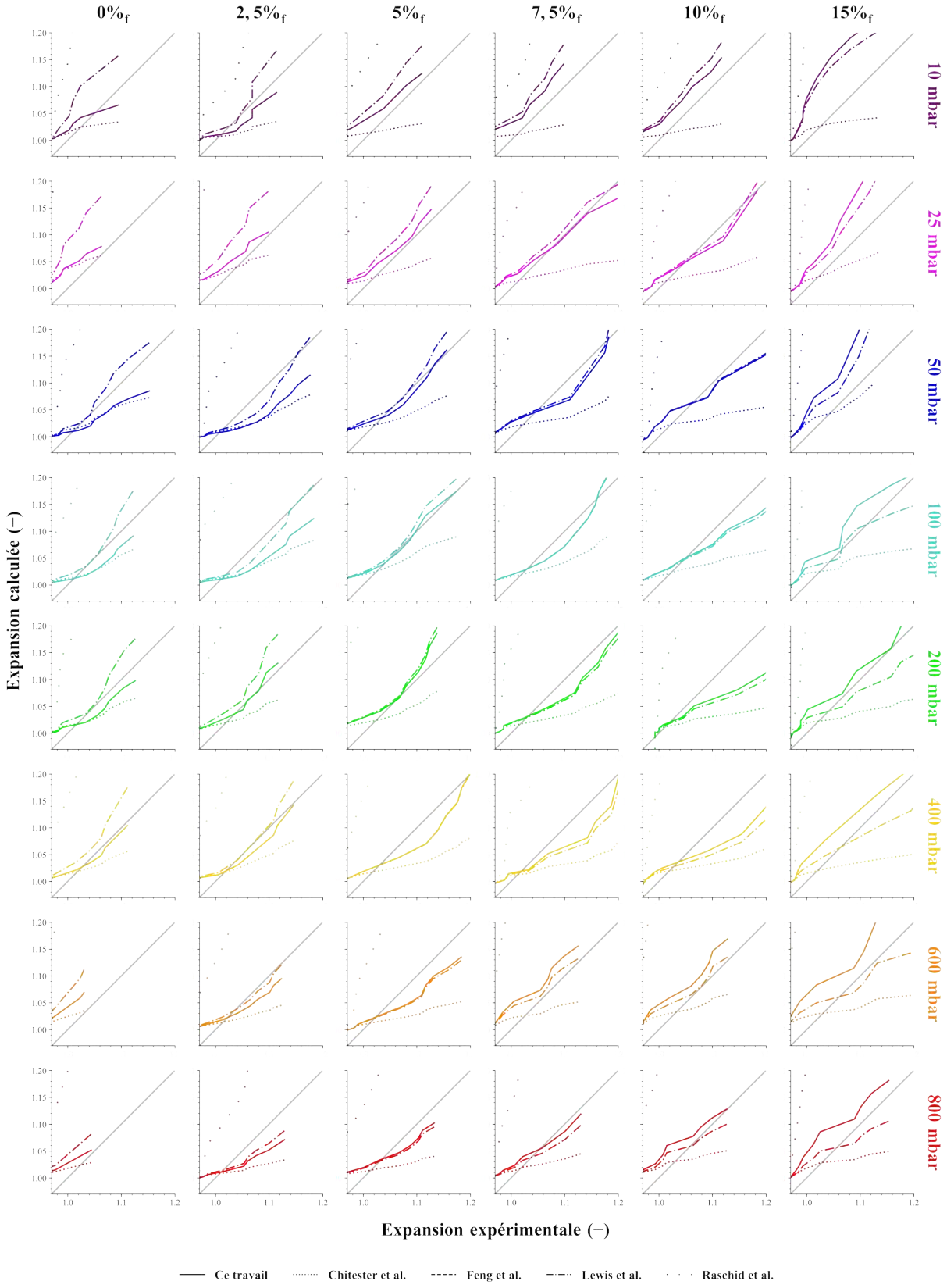


FIGURE 4.14 – Expansions corrélées de Chitester, Feng, Lewis, Raschid et de ces travaux en fonction des expansions expérimentales.

Conclusion intermédiaire et perspectives

À l'issue de ces travaux, plusieurs directions de recherche ont été identifiées en fonction des résultats obtenus et des difficultés rencontrées dans la fluidisation des fibres courtes, seules ou mélangées avec une poudre. Cette conclusion est subdivisée en trois parties, qui abordent successivement et dans l'ordre de présentation dans ce mémoire : i) la capacité de fluidisation des fibres courtes, en mettant l'accent sur leur traitement préalable avant la fluidisation et leur comportement hydrodynamique, ii) la capacité des équations hydrodynamiques usuelles et originales à prédire les paramètres clés de la fluidisation des mélanges de fibres courtes et de poudre, et enfin iii) la description détaillée de l'effet d'un faible ajout de fibres courtes dans une charge de poudre.

Fibres courtes

La première partie de ce travail a été consacrée à la préparation des fibres courtes en vue de leur fluidisation. Cette étape a permis d'identifier : les pollutions métalliques de surface, éliminées par traitement chimique ; le désensimage incomplet des fibres traitées chimiquement, complété par une calcination des résidus d'ensimage par voie thermique ainsi que le tri des fragments de fibres lors des étapes de traitement en voie aqueuse. À l'issue de cette préparation, les fibres courtes sont rendues chimiquement et morphologiquement propres, avec une quasi-stœchiométrie et des surfaces nettes, ce qui les rend prêtes à être utilisées pour les étapes ultérieures de fluidisation et de dépôt.

Les chapitres précédents ont également fait mention du comportement hydrodynamique de fibres courtes utilisées seules en lit fluidisé. Ce comportement présente des similitudes avec celui observé pour les poudres cohésives du groupe C de Geldart (problématique de charge cohésive) et pour les poudres grossières du groupe D de Geldart (problématique de pistonnage/renardage). Toutefois, les difficultés de mise en fluidisation des fibres courtes ne sont pas exclusivement expliquées par des forces de surface prépondérantes face aux forces gravitationnelles, comme c'est le cas pour les particules du groupe C. En effet, outre les forces de surface, qui entrent également en jeu dans le cas de la fluidisation des fibres à haute température, leur forme géométrique est également un facteur clé. En raison de leur forme cylindrique et de leur grande dispersion en longueur, les fibres courtes forment naturellement des canaux de renardage stables dans l'espace et dans le temps sur une large plage de vitesses de gaz. Bien qu'il soit possible de les remettre en mouvement à des vitesses très élevées, l'utilisation de telles vitesses est incompatible avec la poursuite de cette étude. Ainsi, pour permettre une fluidisation efficace tout en réalisant des dépôts sur les fibres, il a été choisi d'ajouter des poudres dont la fluidisation est maîtrisée et donc de travailler avec des mélanges peu chargés en fibres courtes.

Mélanges fibres/poudre

En vue de faciliter la fluidisation des fibres courtes, l'introduction de poudre peut avoir être envisagée et a été la voie privilégiée. Cet ajout a un impact sur le matériau final qui sera obtenu. L'étude des mélanges de fibres courtes et de poudre a révélé qu'une fluidisation satisfaisante n'est atteinte qu'avec des mélanges majoritairement constitués de poudre. Toutefois, des états intermédiaires de fluidisation dégradés peuvent être envisagés moyennant des compromis sur la qualité de la fluidisation recherchée. Deux régimes de renardage ont été identifiés : le renardage statique, où la charge génère des canaux de renardage stables à débit de gaz décroissant, en particulier pour les pourcentages de fibres les plus élevés, et le renardage dynamique, où les canaux de renardage se forment et se défont dans le temps, engendrant une fluidisation partielle pour les pourcentages intermédiaires de fibres. Enfin, l'étude des mélanges indique que pour des concentrations de fibres courtes inférieures à $20\%_{\text{mass.}}$, les mélanges fluidisent de manière adéquate et peuvent être utilisés pour les dépôts CVD.

La deuxième partie de cette étude sur les mélanges se concentre sur l'analyse de deux charges, l'une composée de poudre seule et l'autre d'un mélange de fibres/poudre contenant environ $17\%_{\text{mass.}}$ en masse de fibres. Cette analyse est réalisée en fonction de la pression et de la température dans le réacteur à lit fluidisé, en utilisant les équations d'Ergün, Zarekar et une nouvelle équation basée sur les considérations hydrodynamiques de Darcy et Klinkenberg. L'étude sur la pression montre que les flux raréfiés ont une importance majeure à des pressions plus basses, comparativement aux flux laminaires et inertiels. Cette caractéristique est cruciale pour la suite des travaux, car toutes les équations hydrodynamiques ne peuvent être utilisées pour les flux raréfiés. Par exemple, l'équation d'Ergün ne prend pas en compte les flux raréfiés, rendant son utilisation inappropriée pour les pressions subatmosphériques. De même, les équations qui prennent en compte les flux raréfiés, comme l'équation de Zarekar *et al.*, ne sont pas toujours directement exploitables. Mieux adaptée à la prédiction des caractéristiques de l'écoulement hydrodynamique que l'équation d'Ergün, elle peut parfois entraîner d'importantes erreurs. L'équation de Darcy-Klinkenberg donne les meilleurs résultats. Cette équation est basée sur les considérations de flux laminaires et raréfiés, et est conçue pour être utilisée dans des milieux poreux tels que les milieux fibreux tissés, les mousses, etc... Elle utilise des paramètres originaux qui ne sont pas souvent rencontrés dans le cas de milieux granulaires, tels que les coefficients de perméabilité ou les tortuosités. Cette dernière équation reste également adaptée en cas d'utilisation en fonction de la température avec des erreurs relatives correctes.

Mélanges fibres/poudre à faible teneur en fibres

Comme évoqué précédemment, l'incorporation de fibres dans la poudre, même en faible proportion, a un effet significatif sur le comportement hydrodynamique des mélanges. Les équations hydrodynamiques d'Ergün, de Zarekar *et al.* et de Darcy/Klinkenberg modifiées, sont utilisées pour une meilleure compréhension du comportement en fluidisation et pour prédire les principales caractéristiques des mélanges (U_{mf}, ε, $\Psi_s d_g$, η_V et η_K) en fonction de la proportion de fibres courtes. Finalement, cette étude se termine par la proposition d'une équation semi-empirique permettant de déduire la vitesse minimale de fluidisation en fonction de paramètres simples et limités. Cette dernière équation peut également servir de modèle pour des études de modélisation des lits fluidisés. De plus, la méthode de caractérisation des mélanges peut être appliquée à tout type de charge, permettant ainsi d'obtenir une équation hydrodynamique adaptée à la géométrie des charges utilisées.

Perspectives

Ces travaux pourraient être complétés d'investigations supplémentaires, à condition de disposer d'une matière première, les fibres courtes, maîtrisée. En effet, il serait intéressant de disposer, par exemple, d'un panel de lot de fibres de différentes longueurs moyennes et ayant une distribution plus resserrée afin d'étudier leur comportement hydrodynamique. Les résultats obtenus montrent en effet qu'une dispersion trop importante peut entraîner des hétérogénéités de comportement limitant la reproductibilité des expériences. De plus, comme pour d'autres études de mélanges de poudres multidispersées, le comportement global de la charge totale est influencé par les caractéristiques des paramètres de chaque composant, et ne peut être prédit par une simple loi de mélange. Dans ce contexte, la longueur des fibres peut jouer un rôle déterminant dans la fluidisation des fibres courtes ou des mélanges fibres/poudre.

Deuxième partie

II

Élaboration de revêtements céramiques par CVD à lit fluidisé sur mélanges fibres/poudre

Après avoir effectué des études hydrodynamiques approfondies, il a été décidé d'orienter l'étude des dépôts CVD en lit fluidisé sur des charges à faibles taux de fibres courtes pour écarter la plupart des difficultés liées à la fluidisation. Cette partie est divisée en deux chapitres qui présentent successivement les dépôts d'interphases PyC ex-propane (C_3H_8) et ex-éthanol (EtOH) ou BN ex-triéthylamine borane (TEAB) et les dépôts prématriciels SiC et Si_3N_4 ex-triéthylsilane (TES).

Dans le quatrième chapitre, l'objectif est d'étudier la faisabilité des dépôts d'interphases PyC et BN sur des substrats particulaires (poudre et fibres courtes) en réacteur CVD à lit fluidisé. Les dépôts d'interphases sont caractérisés en termes de morphologie, de composition chimique et de cristallinité. Dans le cas des dépôts BN ex-TEAB, une étude de décomposition thermique approfondie est proposée en utilisant une approche thermodynamique et une caractérisation infrarouge ex-situ de la décomposition thermique du TEAB. Ce chapitre présente une analyse détaillée de la préparation des dépôts d'interphases PyC et BN en lit fluidisé, ainsi que leur caractérisation, dans le but de mieux comprendre leur faisabilité et leur utilisation pour la fabrication de composites SiC/SiC à fibres courtes.

Le cinquième chapitre traite des dépôts de carbure et de nitrure de silicium sur les mélanges fibres/poudre à partir du TES. Le travail de recherche est axé sur l'étude de la faisabilité de ces dépôts en optimisant les conditions opératoires pour obtenir des dépôts denses avec une épaisseur et une composition contrôlée. Les dépôts obtenus sont caractérisés à l'aide de diverses techniques, telles que la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie Raman et l'analyse spectroscopique des électrons Auger, pour évaluer leur composition, leur cristallinité et leur structure. Les résultats obtenus dans ce chapitre permettent d'appréhender les mécanismes de formation des dépôts de SiC et Si_3N_4 sur les mélanges fibres/poudre, ainsi que d'optimiser les conditions opératoires pour obtenir des dépôts de haute qualité.

La science est le capitaine, et la pratique, ce sont les soldats.

Léonard De Vinci

Chapitre

5 Dépôts d'interphase

Table des matières

5.1 Dépôts PyC ex-éthanol **138**
5.1.1 Paramètres opératoires 138
5.1.2 Cinétique de croissance 138
5.1.2.1 Dépôt fragmenté 138
5.1.2.2 Arrhenius 140
5.1.2.3 Étude paramétrique 140
5.1.3 Caractérisations 142
5.1.3.1 ATG 142
5.1.3.2 MEB 143
5.1.3.3 MET 143
5.1.4 Conclusion 144
5.2 Dépôts PyC ex-propane **146**
5.2.1 Étude paramétrique 147
5.2.2 Caractérisations 148
5.2.2.1 ATG 148
5.2.2.2 MET 149
5.3 Comparaison propane vs. éthanol **152**
5.4 Dépôts BN ex-TEAB **155**
5.4.1 Calculs thermodynamiques du système TEAB/NH_3/N_2 155
5.4.1.1 Variation de $\alpha = {}^{Q_{TEAB}}/_{Q_{NH_3}}$ 155
5.4.1.2 Variation de $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{TEAB}+Q_{NH_3}}$ 158
5.4.1.3 Variation de la pression 160
5.4.1.4 Espèces précurseurs 162
5.4.2 Étude expérimentale de la décomposition thermique du TEAB 163
5.4.2.1 Variation de la quantité d'ammoniac 164
5.4.2.2 Comparaison avec l'étude thermodynamique 167
5.4.2.3 Cinétique de dépôt 167
5.4.2.4 Proposition d'un mécanisme de décomposition 168
5.4.3 Dépôts en réacteur CVD 169
5.4.3.1 Variations de la quantité d'ammoniac 169
5.4.3.2 Microsonde Castaing 169
5.4.4 Dépôts en lit fluidisé 171
5.4.4.1 Conditions 172
5.4.4.2 Caractérisations 173

5.1 Dépôts PyC ex-éthanol

5.1.1 Paramètres opératoires

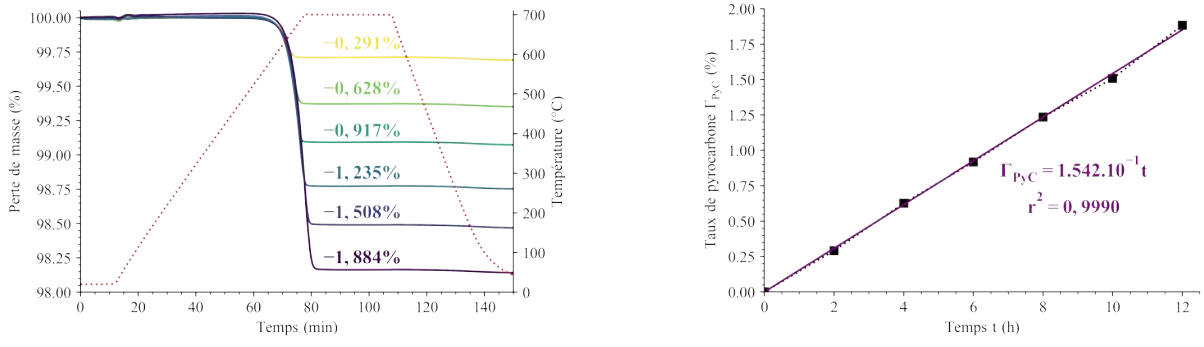
Les dépôts PyC sont obtenus par évaporation et décomposition de l'éthanol, transporté par l'azote. La matière à déposer est constituée soit i) d'un mélange contenant 20%$_{mass.}$ de fibres courtes et 80%$_{mass.}$ de poudre LAM PLAN tamisée entre 50 et 100 µm, notée 20%$_f$/80%$_p$, ou ii) de poudre LAM PLAN tamisée seule. Avant chaque dépôt, les mélanges de fibres et de poudre sont brassés dans le lit fluidisé à une vitesse supérieure à la vitesse minimale de fluidisation pendant plusieurs minutes pour homogénéiser l'ensemble. Les dépôts sont réalisés à une pression de 200 mbar, la cellule d'évaporation et la ligne d'apport de l'éthanol gazeux étant réglées à une température de 90°C afin de prévenir toute condensation du précurseur entre l'évaporateur et la charge.

5.1.2 Cinétique de croissance

5.1.2.1 Dépôt fragmenté

Afin d'évaluer la reproductibilité et la robustesse des revêtements, un dépôt de 12 heures a été réalisé en effectuant six dépôts successifs de 2 heures, chacun sur la même charge (20%$_f$/80%$_p$). Les dépôts ont été réalisés à une température de 1000°C et une pression de 200 mbar, avec un débit total de gaz $Q_{tot} = 200$ sccm et un ratio de dilution $\beta = Q_{N_2}/Q_{EtOH} = 9$. À mesure que les dépôts successifs sont effectués, des échantillons sont prélevés et caractérisés par ATG et spectroscopie Raman (cf. figures 5.1 et 5.2).

Chaque dépôt est réalisé dans des conditions identiques. L'analyse thermogravimétrique montre un taux initial de pyrocarbone égal à $\Gamma_{PyC} = 0,291\%$ après 2 heures de dépôt, suivi d'une évolution linéaire au fil du temps avec une pente d'environ 0,154% h^{-1}. Le coefficient de corrélation confirme la reproductibilité des expériences et la possibilité de réaliser des dépôts en plusieurs étapes.



(a) (b)

FIGURE 5.1 – a) Analyses thermogravimétriques des dépôts PyC ex-EtOH et b) taux de pyrocarbone à différents temps de dépôts (0 à 12h).

L'analyse par spectroscopie Raman de la poudre SiC nue à l'instant initial (0h) révèle la présence de SiC avec des pics situés entre 760 et 810 cm^{-1} (cf. figure 5.2). À mesure que le temps de dépôt augmente, les pics correspondant au SiC sont rapidement remplacés par les bandes D et G du carbone, observées dans la plage de nombre d'onde de 1200 à 1700 cm^{-1}. Dès les premières couches déposées, les pics du SiC sont fortement atténués au profit des pics du carbone. Après 12 heures de dépôt, les pics du SiC ont complètement disparu, et la bande D

du carbone pyrolytique présente une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 85 cm^{-1}, tandis que la bande G présente une FWHM de 76 cm^{-1}.

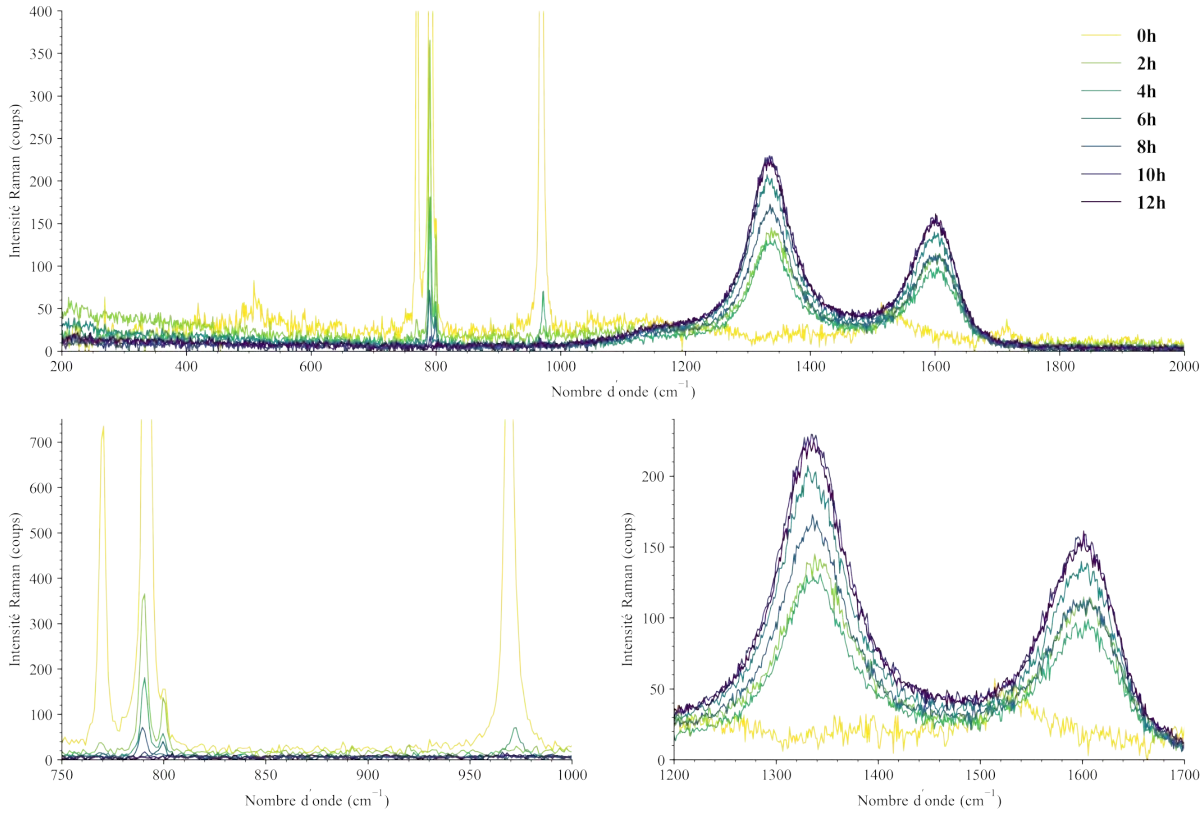
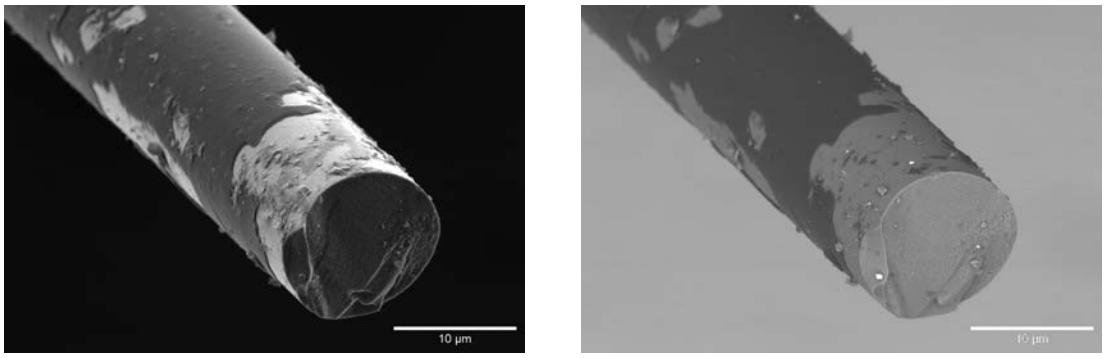


FIGURE 5.2 – Spectres Raman des dépôts PyC ex-EtOH à différents temps de dépôts (0 à 12h).

Suite à une période de dépôt de 12 heures dans les conditions préalablement spécifiées, l'analyse par microscopie électronique à balayage, illustrée dans la figure 5.3, indique une distribution homogène du matériau en termes d'épaisseur. Néanmoins, la couche de PyC présente encore une épaisseur très faible (< 200 nm). Pour obtenir une caractérisation structurale précise et représentative, une couche d'une épaisseur plus substantielle est nécessaire, à savoir de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Par conséquent, cette étude s'est orientée vers l'optimisation des paramètres du procédé dans le but d'accroître la cinétique de dépôt, et atteindre une épaisseur cible de 500 nm environ.



(a) (b)

FIGURE 5.3 – Observation MEB du dépôt cumulé de 12h a) en électrons secondaires et b) rétrodiffusés. Le dépôt est volontairement écaillé par broyage au mortier.

5.1.2.2 Arrhenius

L'évolution de la vitesse de croissance du PyC ex-EtOH en fonction de la température et à pression fixe est décrite par la figure 5.4. Les conditions de dépôt sont déterminées pour un débit total : $Q_{\text{tot}} = 200$ sccm, un ratio de dilution : $\beta = Q_{N_2}/Q_{\text{EtOH}} = 3$, correspondant à des débits $Q_{N_2} = 150$ sccm et $Q_{\text{EtOH}} = 50$ sccm, le tout à une pression de $P = 200$ mbar. Le taux de pyrocarbone est déterminé par ATG, et les vitesses de dépôt sont données par le logarithme népérien du taux de pyrocarbone obtenu sur une période de deux heures (exprimé $\Gamma_{\text{PyC}}.2\text{h}^{-1}$).

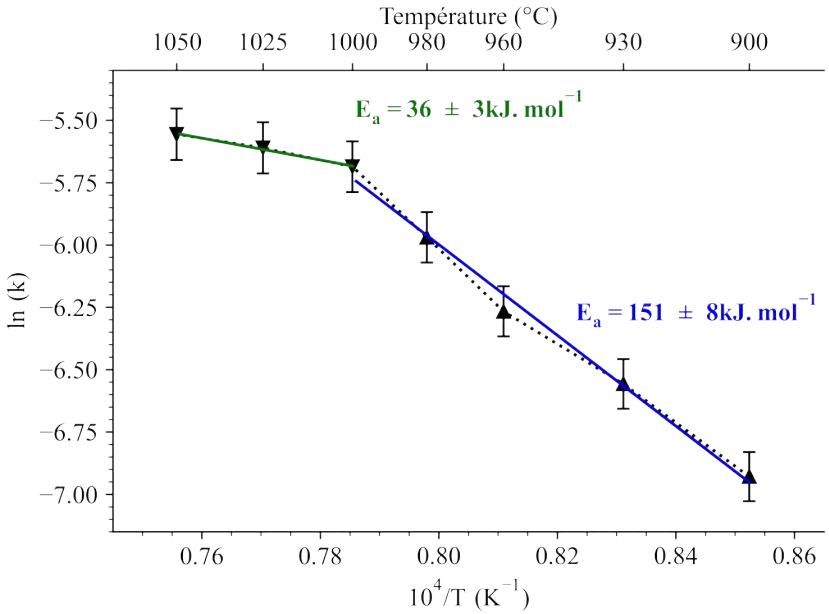


FIGURE 5.4 – Graphique d'Arrhenius du dépôt PyC ex-EtOH ($Q_{tot} = 200$ sccm, $\beta = 3$, $P = 200$ mbar).

Entre 900 et 1000°C, la vitesse de dépôt présente une tendance linéaire, caractéristique d'un régime limité par la réaction chimique de surface. L'énergie d'activation apparente (E_a) de la réaction est déterminée par régression linéaire, donnant $E_a = 151 \pm 8$ kJ.mol^{-1}. À titre d'exemple, en augmentant la température de dépôt de 100°C entre deux dépôts réalisés respectivement à 900 et 1000°C, la cinétique de dépôt augmente d'environ 250%. Au-delà de 1000°C, le régime de dépôt évolue et passe à un régime limité par le transport de matière. Dans ces conditions, l'énergie d'activation apparente chute à $E_a = 36 \pm 3$ kJ.mol^{-1}. Dans ce dernier cas, augmenter la température de dépôt de 50°C à partir de 1000°C entraîne seulement une augmentation d'environ 30% de la cinétique de dépôt.

Afin d'améliorer la cinétique de dépôt tout en préservant l'intégrité des composants sensibles du lit fluidisé, tels que les joints en nitrile, les brides métalliques et les thermocouples, il a été décidé d'adopter une température de dépôt maximale de 1000°C, à la limite supérieure du régime cinétique.

5.1.2.3 Étude paramétrique

Dans le but d'améliorer la cinétique de dépôt, différentes approches sont expérimentalement explorées. Parmi celles-ci : i) la réduction de la dilution β, en augmentant l'apport en précurseur afin d'accroître la cinétique de dépôt, à condition que l'éthanol s'évapore et soit entraîné correctement ; ii) la diminution de la vitesse des gaz, en réduisant théoriquement la vitesse de fluidisation (toujours supérieure à U_{mf}), ce qui entraîne une diminution de la taille des bulles et une augmentation de la surface d'échange entre les phases gaz et solide ; iii)

l'élévation de la température, qui, comme mentionné précédemment, augmente la cinétique de dépôt ; et iv) l'augmentation de la pression.

Un dépôt de référence (noté FD_{ref}) est réalisé pour comparer les variations des paramètres opératoires sur la vitesse de dépôt. Ce dépôt est effectué à une température de 1000°C, une pression de 200 mbar, avec un débit total Q_{tot} = 200 sccm et une dilution $\beta = 3$. Tous les dépôts sont réalisés sur une charge de poudre Lam Plan pendant une durée de 2 heures. Les conditions de dépôt sont récapitulées dans le tableau 5.1, où m représente la masse de la charge, H la hauteur de la charge fixe dans la colonne, P la pression de dépôt, T la température, Q_{tot} le débit total, Q_{EtOH} le débit d'éthanol, β la dilution de l'éthanol dans l'azote, U la vitesse totale des gaz, τ_s le temps de séjour, et XU_{mf} le coefficient multiplicateur indiquant le multiple de la vitesse minimale de fluidisation correspondant à la vitesse totale des gaz. Il convient de noter que le temps de séjour est défini comme le rapport entre la hauteur initiale du lit (H) et la vitesse totale des gaz (U). Ce temps de séjour ne prend donc pas en compte un éventuel mouvement irrégulier du gaz dans le lit.

Tableau 5.1 – Paramètres opératoires des dépôts ex-EtOH.

Dépôts	m	H	P	T	Q_{tot}	Q_{EtOH}	β^*	U	τ_s	XU_{mf}
	(g)	*(cm)*	*(mbar)*	*(°C)*	*(sccm)*	*(sccm)*	*(-)*	*(cm.min^{-1})*	*(s)*	*(-)*
FD_{ref}	580	16,5	200	1000	200	50	3	200	5	6
FD_{β}	574	16,3	200	1000	200	**80**	**3/2**	200	5	6
$FD_{Q_{tot}}$	569	16,2	200	1000	**100**	**25**	3	**100**	**10**	**3**
FD_T	564	16,0	200	**1050**	200	50	3	200	5	6
FD_P	558	15,9	**400**	1000	200	50	3	**100**	**10**	**3**

$^* \beta = Q_{N_2}/Q_{EtOH}$

L'expérience FD_{β} étudie l'impact de l'augmentation du débit d'éthanol sur le débit total, en réduisant ainsi le ratio de dilution β. L'expérience $FD_{Q_{tot}}$ diminue le débit total de moitié tout en maintenant les proportions d'éthanol (EtOH) et d'azote (N_2), ce qui entraîne une réduction de moitié de la vitesse du gaz et de XU_{mf}, tandis que le temps de séjour est doublé. L'expérience FD_T diffère de la référence uniquement par une augmentation de la température de dépôt de 50°C, ce qui a un effet négligeable sur la vitesse de fluidisation, le temps de séjour et XU_{mf}. Enfin, l'expérience FD_P double la pression, passant de 200 à 400 mbar, réduit de moitié la vitesse totale et XU_{mf}, et double le temps de séjour.

Les résultats des analyses thermogravimétriques sont présentés ci-dessous. Pour chaque dépôt, les paramètres suivants sont fournis : le taux de pyrocarbone (Γ_{PyC}), l'épaisseur calculée du dépôt ($e = {}^{\Gamma_{PyC}}/_{\rho_{PyC} S_s}$) à partir de Γ_{PyC}, la surface spécifique de la poudre (S_s) en supposant une masse volumique du pyrocarbone déposé ($\rho_{PyC} = 2,15 \pm 0,05$ g.cm^{-3}), la vitesse de dépôt ($V_{dépôt}$), le gain brut de Γ_{PyC} par rapport à la référence et le gain normalisé par le débit absolu d'éthanol dans le mélange EtOH/N_2.

Comme prévu, la réduction de la dilution de l'éthanol, c'est-à-dire l'augmentation du débit absolu d'EtOH (FD_{β}), entraîne une vitesse de dépôt plus élevée (+49,9%). Lors du passage d'un ratio de dilution $\beta = 3$ à $\beta = 3/2$, le gain normalisé par rapport au débit d'éthanol diminue légèrement et le rendement du dépôt diminue de 6% environ. En revanche, lorsque la quantité

de matière est réduite de moitié tout en maintenant β constant, la diminution du débit total ($FD_{Q_{tot}}$) réduit considérablement la vitesse de dépôt (-47,8%), mais améliore le rendement du dépôt d'environ 4% par rapport au débit de précurseur. Ce léger gain en matière de rendement peut être attribué à la diminution du débit total, qui affecte directement le trio de paramètres : U, τ_s, XU_{mf}. En effet, lorsque le débit total est réduit de moitié, U et XU_{mf} sont divisés par deux et le temps de séjour est doublé. L'augmentation de la température de 50°C augmente la cinétique de dépôt (+13,9%), tandis qu'une pression deux fois plus importante réduit légèrement la cinétique de dépôt d'environ 2%. En conclusion, l'augmentation de la température de dépôt et la diminution de la dilution du précurseur dans l'azote restent les deux leviers d'action les plus efficaces pour augmenter la cinétique de dépôt. Ainsi, un dépôt « *épais* » a été réalisé à 1000°C, 200 mbar, avec un débit total de $Q_{tot} = 400$ sccm et un ratio de dilution : $\beta = \frac{1}{3}$, soit un débit d'éthanol : $Q_{EtOH} = 300$ sccm, pendant 5h50min sur une charge $10_f/90_p$, les caractéristiques de ces dépôts sont présentées ci-dessous.

TABLEAU 5.2 – Résultats des analyses thermogravimétriques avec les épaisseurs et vitesses de dépôt et les gains bruts et normalisés de taux de pyrocarbone par rapport au dépôt de référence FD_{ref}.

Dépôts	**Paramètres modifiés**	Γ_{PyC}	e	$V_{dépôt}$	**Gain brut**	**Gain normalisé**
		(%)	*(nm)*	*(nm.h^{-1})*	*(%)*	*(%)*
FD_{ref}	Référence	0,339 ± 0,002	13,6 ± 0,3	6,8 ± 0,2	-	-
FD_{β}	$\searrow \beta$	0,508 ± 0,004	20,4 ± 0,5	10,2 ± 0,3	49,9%	-6,3%
$FD_{Q_{tot}}$	$\searrow Q_{tot}$ { $\searrow U$, $\nearrow \tau_s$, $\searrow XU_{mf}$ }	0,177 ± 0,001	7,1 ± 0,2	3,6 ± 0,1	-47,8%	4,4%
FD_T	$\nearrow T$	0,386 ± 0,001	15,5 ± 0,4	7,7 ± 0,2	13,9%	13,9%
FD_P	$\nearrow P$ { $\searrow U$, $\nearrow \tau_s$, $\searrow XU_{mf}$ }	0,334 ± 0,001	13,4 ± 0,3	6,7 ± 0,2	-1,5%	-1,5%

5.1.3 Caractérisations

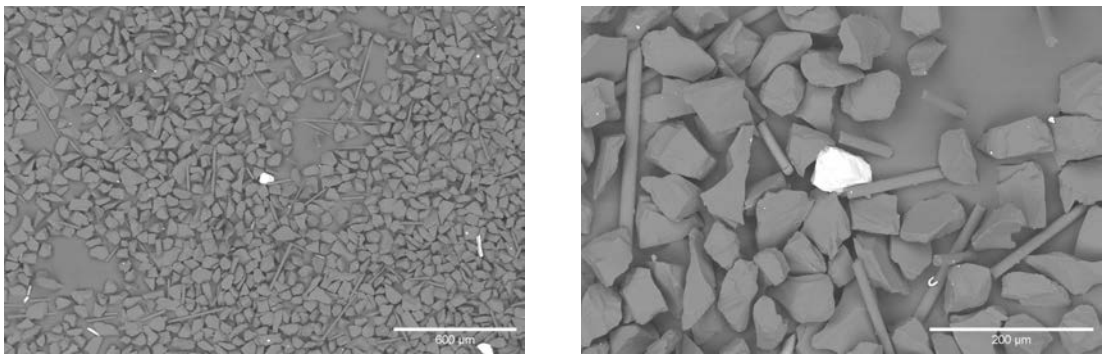
Après avoir exploré et sélectionné les conditions opératoires « *idéales* », requises pour un dépôt PyC ex-EtOH avec une épaisseur significative, des analyses morphologiques et structurales ont été effectuées. Ces analyses ont pour objectif de garantir l'uniformité du dépôt sur l'ensemble de la charge ainsi que d'évaluer le degré d'organisation du pyrocarbone.

5.1.3.1 ATG

Tout d'abord, une analyse thermogravimétrique est réalisée sur un échantillon de la charge revêtue. Le taux de pyrocarbone observé est donné par $\Gamma_{PyC} = 3,833 \pm 0,001\%$. En considérant les caractéristiques de la charge ($10_f/90_p$), qui incluent une surface spécifique de $S_s = 3,81 \pm 0,01 \times 10^{-2}$ m^2.g^{-1} et une masse volumique de dépôt supposée de $\rho_{PyC} = 2,15 \pm 0,05$ g.cm^{-3}, l'épaisseur du dépôt est estimée à environ 468 ± 11 nm.

5.1.3.2 MEB

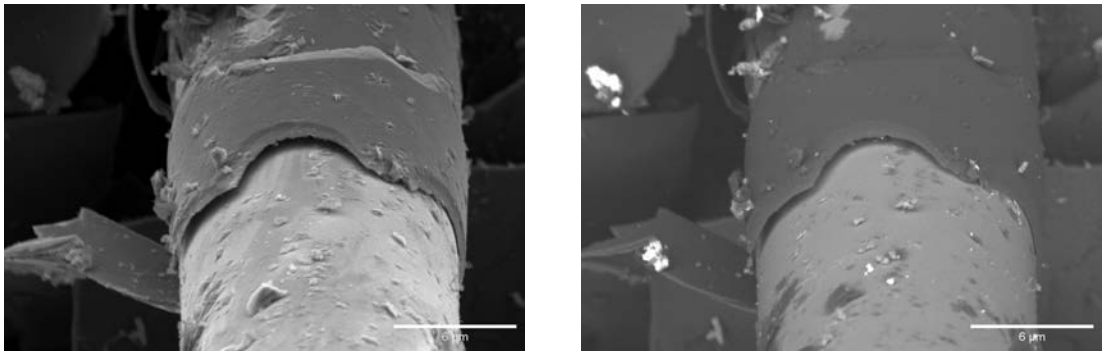
Dans un premier temps, le dépôt «*épais*» est examiné par microscopie électronique à balayage sur une charge intacte à la sortie du réacteur (cf. figure 5.5). Les images obtenues en électrons rétrodiffusés révèlent la présence d'un dépôt couvrant la surface avec quelques particules non revêtues de petite taille, qui sont probablement des particules qui sont restées accrochées aux parois de la colonne de fluidisation pendant le dépôt et qui ont été extraites du lit lors de la récupération de la charge.



(a) (b)

FIGURE 5.5 – Observation MEB en électrons rétrodiffusés du dépôt PyC ex-EtOH « *épais* ».

Ensuite, le dépôt est volontairement écaillé en le broyant dans un mortier (cf. figure 5.6). L'image obtenue en électron secondaire met en évidence un relief correspondant au dépôt de pyrocarbone, tandis que l'image en électrons rétrodiffusés révèle la différence de composition chimique. On observe en gris clair les fibres de carbure de silicium et en une teinte plus foncée le dépôt carboné. Les mesures d'épaisseurs coïncident avec les valeurs calculées à partir des expériences ATG.



(a) (b)

FIGURE 5.6 – Observation MEB en électrons a) secondaires et b) rétrodiffusés du dépôt PyC ex-EtOH « *épais* » volontairement écaillé.

5.1.3.3 MET

Les observations par microscopie électronique en transmission indiquent la présence d'un dépôt PyC uniforme en épaisseur, dense, mais avec quelques décohésions fibre/dépôt malgré des premiers plans de carbone sp^2 (cf. figure 5.7). Les images à faible grandissement indiquent un dépôt d'environ 400 nm. La diffraction à aire sélectionnée (DEAS) donne un angle d'ouverture

$OA = 54 \pm 4°$ et des longueurs de cohérence $L_c = 3,1 \pm 0,1$ nm et $L_a = 6,6 \pm 1,0$ nm caractéristiques d'un pyrocarbone laminaire lisse.

À cœur du dépôt, les plans de carbone présentent une faible organisation, mais la DEAS suggère une orientation préférentielle des plans C sp^2 alignés parallèlement à la surface des fibres. À l'interface entre les fibres et le PyC, une zone amorphe est identifiée. Cette couche amorphe peut être le résultat de l'imprégnation de la résine de préparation dans la zone de décohésion ou d'une couche native amorphe (silice et/ou résidu d'ensimage carboné). Cette zone de décohésion peut être attribuée à un désensimage insuffisant ou à une faible adhérence du dépôt. Les images à haute résolution révèlent des couches de Csp^2 tortueuses et empilées localement sur quelques nanomètres. Les images prises en fond noir mettent en évidence des domaines de pyrocarbones cristallisés nanométriques, indiquant la présence de domaines diffractants. Le dépôt laminaire lisse est faiblement organisé et il ne présente pas d'évolution structurale notable dans l'épaisseur.

5.1.4 Conclusion

En conclusion, il a été possible de réaliser un dépôt PyC ex-EtOH d'une épaisseur d'environ 400 nm en optimisant les paramètres opératoires. Parallèlement, le système d'évaporation a été testé et validé pour les prochaines étapes de l'étude, qui utiliseront ensuite le TEAB pour les dépôts BN et le TES pour les dépôts Si_xC_y et Si_xN_y. Le revêtement est recouvrant, uniforme en épaisseur et d'une épaisseur suffisante pour l'application prévue. La qualité structurale du carbone pyrolytique a été étudiée par MET et s'est révélée similaire aux dépôts généralement obtenus à partir d'hydrocarbures. Malgré l'observation d'une décohésion à l'interface entre les fibres et le revêtement, les caractéristiques texturales (OA, L_c et L_a) suggèrent la présence d'un pyrocarbone de type laminaire lisse qui peut être satisfaisant pour l'application. En effet, la nature du PyC n'a que peu d'influence sur les propriétés de mécanique du composite [320].

Il convient de noter que cette texture peut potentiellement évoluer suite à un traitement thermique, entraînant une réorganisation des plans de carbone. Cependant, compte tenu du type de PyC, la capacité de graphitisation d'un tel dépôt est plus faible que celle d'un pyrocarbone anisotrope [75]. Cette étude n'a pas porté sur l'évolution de la structure par traitement thermique. De plus, l'étude actuelle peut être complétée par d'autres caractérisations du taux d'hydrogène. Cette caractérisation pourra être réalisée à l'aide de l'analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires et de détection du recul élastique (SIMS-ERDA).

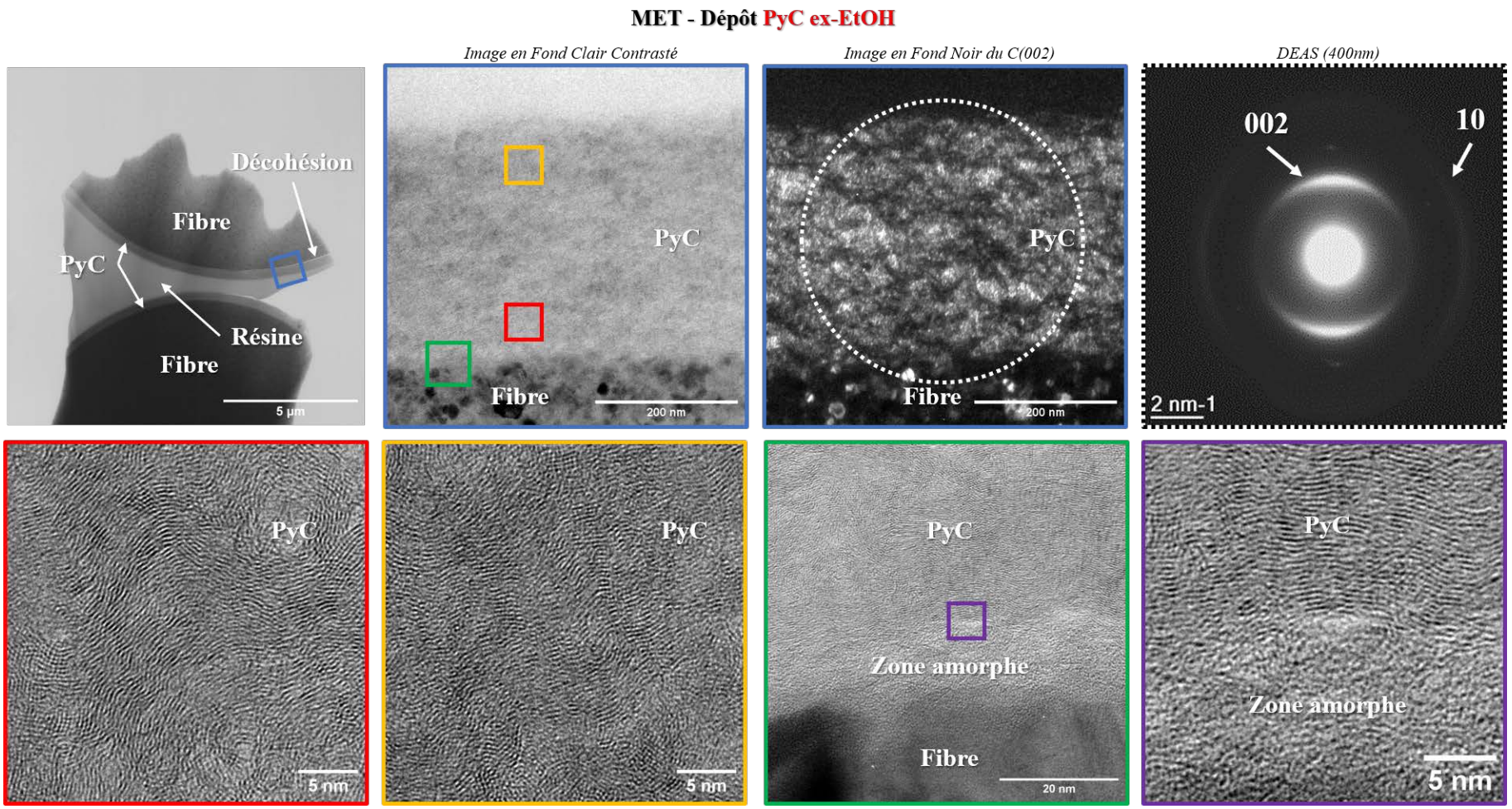


FIGURE 5.7 – Observations MET du dépôt PyC ex-EtOH épais.

5.2 Dépôts PyC ex-propane

L'interphase utilisée dans les composites à matrice céramique de première génération était généralement constituée de carbone pyrolytique déposé par CVD/CVI [24, 321]. La pyrolyse de divers hydrocarbures en tant que précurseurs a fait l'objet d'études approfondies, notamment avec le méthane [151, 322, 323], le propane [38, 324, 325], le propylène [326-328], l'éthylène [329-331], etc... L'utilisation d'hydrocarbures a été motivée par leur disponibilité et leurs coûts relativement bas. De plus, à l'état gazeux et dans des conditions de température et de pression standard, leur manipulation et leur transport jusqu'à la zone de réaction ne posent aucun défi technologique majeur.

Le propane a longtemps été considéré comme un précurseur modèle en laboratoire et a été à l'origine de nombreuses études fondamentales [1, 82, 332-335]. Toutes mentionnent l'observation de deux types de pyrocarbones : le pyrocarbone laminaire lisse (LL) et le pyrocarbone laminaire rugueux régénéré (LRe). Les différents travaux convergent vers un mécanisme réactionnel unique prévoyant la formation du pyrocarbone LL par l'intermédiaire de sous-produits de réactions relativement légers, tels que des espèces aliphatiques (acétylène ou éthylène), ou éventuellement des hydrocarbures aromatiques polycycliques partiellement formés lors des premières étapes de pyrolyse du propane. En revanche, la formation des pyrocarbones LRe résulterait préférentiellement de la polycondensation d'espèces plus lourdes, telles que des hydrocarbures aromatiques polycycliques plans et compacts, formés par une maturation prolongée de la phase gazeuse dans la zone chaude. La figure 5.8 récapitule visuellement les différents dépôts obtenus en fonction de la température et du temps de séjour à 2 kPa. H. Le Poche [82] et d'autres auteurs ont étudié ces dépôts à différentes pressions, les mécanismes de dépôt prévu peuvent être discutés selon les conditions opératoires ou le type de réacteur CVD. Toutes ces études soulignent l'importance du temps de séjour sur la qualité du pyrocarbone déposé.

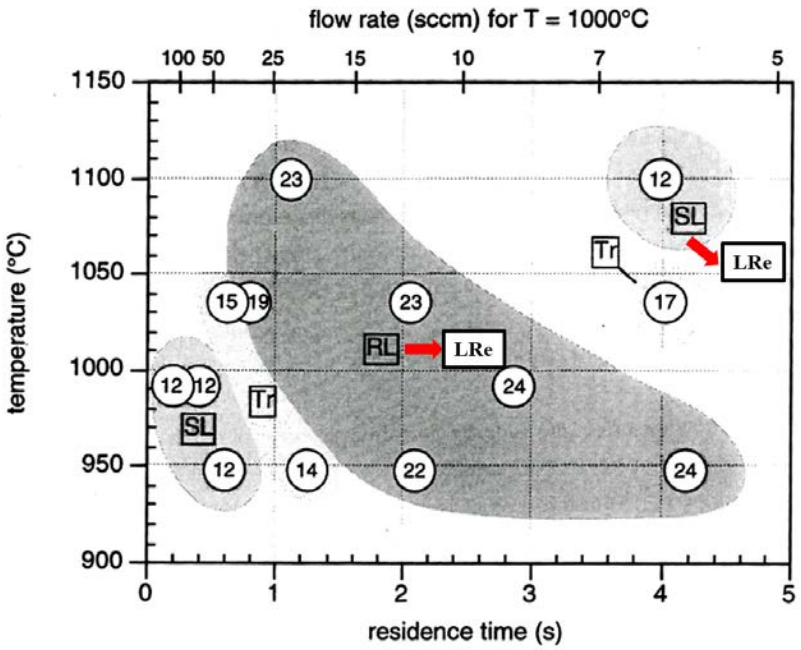


FIGURE 5.8 – Diagramme isobare regroupant les angles d'extinctions des dépôts PyC ex-C_3H_8 élaborés à 2 kPa en fonction de la température et du temps de séjour, « SL » pour Smooth Laminar (laminaire lisse), « RL » pour Rough Laminar (laminaire rugueux) et « Tr » pour Transitional zone (zone transitoire) [332]. *Des études ultérieures ont démontré que le domaine « SL » à haute température et à temps de séjour élevés et « RL » sont en fait des domaines d'existence de pyrocarbone laminaire dit « régénéré » (LRe)* [82, 336-338].

Dans le cadre de cette étude, plus spécifiquement dans en lit fluidisé, le temps de séjour est une variable multidépendante, vis-à-vis des conditions CVD, mais aussi du régime de fluidisation. En pratique, il n'est pas possible d'explorer une large gamme de temps de séjour en raison des contraintes imposées par la fluidisation. Par exemple, les valeurs de temps de séjour peuvent généralement varier entre 2 et 8 secondes (4 secondes en moyenne dans cette étude) si l'on considère la hauteur totale du lit (temps de séjour maximal). De même, d'autres paramètres permettant de modifier le temps de séjour, tels que la pression ou le débit total, sont principalement dictés par la qualité de la fluidisation recherchée. Malgré ces restrictions, plusieurs conditions sont explorées dans cette partie de l'étude.

5.2.1 Étude paramétrique

Au cours de ces travaux, et principalement dans le contexte des dépôts dits « *prématriciels* » (cf. Chapitre 6), plusieurs charges ont été revêtues de carbone pyrolytique à partir de propane (C_3H_8). Le tableau 5.3 résume les principaux paramètres opératoires des différents dépôts. En complément de cette étude, les dépôts à partir de C_3H_8 sont également comparés à ceux obtenus à partir d'éthanol. En effet, si l'éthanol peut présenter un intérêt environnemental, il est également important de déterminer s'il présente des avantages par rapport au propane.

Tableau 5.3 – Conditions opératoires des dépôts PyC ex-C_3H_8.

n°	T	P	Q_{tot}	β^*	τ_s	XU_{mf}	S	Γ_{PyC}/h
	(°C)	*(mbar)*	*(sccm)*	*(-)*	*(s)*	*(-)*	*(m^2)*	*(%.h^{-1})*
1	960°C	200	250	1	3	12	14,24 ± 0,04	1,247 ± 0,001
2	1000°C	200	200	1	4	10	15,41 ± 0,08	1,129 ± 0,001
3	1000°C	400	400	1	4	10	15,53 ± 0,08	-
4	990°C	200	200	1/3	4	10	15,41 ± 0,08	0,995 ± 0,001
5	1000°C	200	200	1/2	4	10	15,41 ± 0,08	1,291 ± 0,001
6	1000°C	200	200	1	4	10	15,41 ± 0,08	0,964 ± 0,001
7	1000°C	200	650	3,3	1	32	20,39 ± 0,11	2,677 ± 0,001

$^* \beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{C_3H_8}}$

Même si les charges diffèrent légèrement (en matière de taux de fibres ou d'origine de la poudre : Lam Plan ou Fiven), toutes ont démontré un comportement de fluidisation satisfaisant, ce qui suggère l'absence d'une influence significative de la fluidisation sur la nature ou la qualité des dépôts. De plus, tous les dépôts ont été observés comme recouvrants.

Les paramètres examinés comprennent la température (entre 960 et 1000°C), la pression (200 ou 400 mbar), le débit total (entre 200 et 650 sccm) et la dilution du propane dans l'azote. Chaque dépôt est ensuite soumis à une caractérisation par thermogravimétrie sous air et microscopie électronique en transmission afin de déterminer principalement le taux de carbone (Γ_{PyC}), l'angle d'ouverture (OA), les longueurs de cohérence (L_c et L_a), ainsi que le rendement de la réaction. Ce rendement est calculé par le rapport entre la masse de carbone pyrolytique déposée et la masse de carbone introduite sous forme gazeuse, en supposant un dépôt uniforme sur toute la charge et composé exclusivement de carbone de masse volumique uniforme.

5.2.2 Caractérisations

Les objectifs principaux de cette étude sont de corréler les rendements des dépôts aux paramètres opératoires CVD-LF et de réaliser une étude comparative des dépôts obtenus en CVD classique et en CVD-LF à iso-précurseur. Pour atteindre la première partie de cet objectif, le taux de pyrocarbone est déterminé par analyse thermogravimétrique afin d'obtenir le rendement pour chaque condition expérimentale. Ensuite, une étude plus approfondie de l'état structural des dépôts est réalisée à l'aide de la microscopie électronique en transmission afin d'évaluer la qualité des dépôts obtenus.

5.2.2.1 ATG

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées dans le but de réaliser l'oxydation complète du dépôt. Le palier à haute température est maintenu constant pendant un laps de temps suffisant pour stabiliser la perte de masse (généralement inférieur à 30 minutes). La quantité de matériau prélevée est soigneusement choisie, ni trop faible pour éviter les imprécisions de mesure, ni trop élevée pour assurer une bonne évacuation du CO_2 produit lors de la pyrolyse (entre 50 et 80 mg). La perte de masse est directement attribuée à la gazéification du PyC déposé et est exprimée relativement à la masse initiale (Γ_{PyC}). Cette mesure permet de calculer le rendement de la réaction de dépôt en établissant le rapport entre la masse de carbone introduite et celle déposée.

$$\eta_{PyC} = \frac{m\Gamma_{PyC}M_{C_3H_8}}{3q^m_{C_3H_8}tM_C} \tag{5.1}$$

Où $q^m_{C_3H_8}$ est le débit massique du propane en g.h^{-1}, t le temps du dépôt en heure, M_C et $M_{C_3H_8}$ les masses molaires du carbone et du propane et m la masse de la charge fluidisée. Le débit massique du propane est calculé selon l'expression suivante :

$$q^m_{C_3H_8} = 6.10^{-5}\frac{P^0M_{C_3H_8}}{\mathcal{R}T^0}Q_{C_3H_8} \tag{5.2}$$

Avec $q^m_{C_3H_8}$ en g.h^{-1}, P^0 et T^0 le couple pression/température de référence et $Q_{C_3H_8}$ le débit de propane en sccm. Le tableau 5.4 présente les rendements calculés selon cette méthode. En général, le rendement moyen approche les 40%, cependant, deux conditions se distinguent par des rendements nettement inférieurs. Tout d'abord, à une pression de 400 mbar, le rendement chute drastiquement, d'environ 50%. Ensuite, pour la dilution minimale ($\beta = 1/3$, correspondant à 75% de propane et 25% d'azote), le rendement chute également d'environ 25% par rapport à la valeur moyenne. Dans le premier cas, à 400 mbar, cette diminution du rendement est accompagnée d'un encrassement prononcé de la colonne (parois noircies, suies à tous les niveaux et condensation abondante en sortie de zone chaude).

Dans le deuxième cas, pour $\beta = 1/3$, la colonne au-dessus de la charge est elle aussi noircie par les sous-produits qui n'ont pas réagi avec les substrats. Bien qu'en conditions CVD conventionnelles, l'excès de précurseur conduit à des dépôts généralement plus épais, dans ce cas, en lit fluidisé, cet excès diminue la vitesse de dépôt. Cette observation peut être expliquée par le fait que l'excès de propane dans la phase gazeuse ne favorise pas sa maturation homogène et complète. Ainsi, la pression partielle des sous-produits véritablement effectifs du dépôt est faible, car ils sont fortement dilués dans l'azote et le propane non décomposé. Le propane conduit donc à un dépôt partiel via ce qui a pu se décomposer et le reste traverse la colonne sans générer de dépôt solide.

D'autre part, l'élévation de la température et la diminution du débit total (et par conséquent, l'augmentation simultanée de la surface d'échange gaz/solide via la réduction de la taille des bulles) améliorent le rendement global de la réaction, atteignant environ 47%. Ce

rendement indique néanmoins que la moitié du gaz n'a pas participé directement au dépôt. Cette fraction non déposée sur la charge peut néanmoins être retrouvée sur les parois (principalement dans les premiers centimètres de la zone réactive) ou dans les derniers millimètres du lit de billes de zircone. En effet, la zone réactive semble légèrement recouvrir la zone occupée par les billes. Afin d'augmenter ce rendement, plusieurs options sont envisageables :

1. Déplacer la zone chaude en ajustant la quantité de billes de zircone. Par exemple, faire coïncider le début du lit avec la température de début de décomposition du propane.
2. Diminuer la quantité de propane injectée en augmentant la dilution dans l'azote. De cette manière, la consommation du précurseur pourra être maximisée, voire totale idéalement.
3. Augmenter la hauteur du lit, dans ce cas il faut dans ce cas veiller à contrôler l'expansion du lit.
4. Bien que la méthode de chauffage actuelle ne permette pas d'atteindre des températures supérieures à 1000°C, une autre voie consisterait à augmenter la température et donc la réactivité. Dans ce cas de figure, il faut veiller à ne pas aboutir à de la nucléation en phase homogène ou à un dépôt de suies.
5. Enfin, il est également envisageable de réduire le débit total toujours dans l'optique de diminuer la taille de la phase bulle, augmenter la surface d'échange gaz/solide et donc, *a fortiori*, maximiser la réaction entre le gaz et le substrat solide.

5.2.2.2 MET

Comme mentionné précédemment, l'analyse en microscopie électronique en transmission se concentre sur les paramètres structuraux des différents PyC. L'angle d'ouverture (OA) ainsi que les longueurs de cohérence (L_c et L_a) sont déterminés à partir des images de diffraction électronique acquises en mode de sélection d'aire, avec une épaisseur de dépôt suffisante pour permettre l'observation des anneaux de diffraction 002 et 10 sur chaque image.

Le tableau 5.4 présente les mesures de ces paramètres et rappelle les principales conditions opératoires de chaque dépôt. Toutes les valeurs sont accompagnées de leur erreur de répétabilité de mesure qui sont globalement identiques. L'angle d'ouverture, ainsi que les longueurs de cohérence L_c et L_a, présentent des valeurs moyennes de 65 ± 4°, 3,2 ± 0,1 nm et 5,7 ± 0,7 nm respectivement. Ces valeurs sont caractéristiques de pyrocarbones laminaires lisses. La distance interréticulaire d_{002} et d_{10} affichent des valeurs moyennes égales à 3,54 ± 0,02 Å (comparée à 3,35 Å pour le graphite hexagonal) et 2,08 ± 0,01 Å respectivement. Les incertitudes associées traduisent l'invariabilité des résultats des paramètres structuraux des dépôts. Tous les dépôts conduisent à des PyC laminaires lisses.

En référence au diagramme de Feron modifié (cf. figure 5.8) et pour les différentes combinaisons de temps de séjour et de température utilisées dans cette étude (typiquement 4 secondes/1000°C), les études menées sur les réacteurs CVD conventionnels prédisent la formation de carbone pyrolytique laminaire régénéré anisotrope. Cependant, les observations réalisées par microscopie électronique en transmission des paramètres structuraux révèlent clairement la présence d'une structure laminaire lisse. Cette différence peut être expliquée par la géométrie spécifique du réacteur à lit fluidisé, et plus particulièrement par son mode de fonctionnement. En effet, il convient de noter que le temps de séjour est calculé ici comme étant le temps qu'une molécule de gaz met pour traverser la hauteur du lit (H_0) à une certaine vitesse de gaz (U). Dans les réacteurs CVD conventionnels, le temps de séjour est calculé en considérant la longueur de la zone chaude. Dans le cas du lit fluidisé, cette zone chaude est répartie sur la hauteur du lit, mais l'ensemble du gaz précurseur ne subit pas une maturation aussi longue que la valeur maximale prédite par le temps de séjour calculé précédemment. En réalité, la maturation moyenne du gaz est considérablement réduite en raison de la disponibilité rapide d'un substrat chaud apte

TABLEAU 5.4 – Mesures structurales des dépôts PyC ex-C_3H_8 avec rappel des conditions opératoires.

n°	T	P	Q_{tot}	β^*	τ_s	XU_{mf}	η_{PyC}	OA	L_c	L_a
	(°C)	*(mbar)*	*(sccm)*	*(-)*	*(s)*	*(-)*	*(%)*	*(°)*	*(nm)*	*(nm)*
1	960°C	200	250	1	3	12	41 ± 3	68 ± 13	3,3 ± 0,3	6,3 ± 0,8
2	1000°C	200	200	1	4	10	47 ± 3	68 ± 7	3,2 ± 0,1	4,8 ± 0,7
3	1000°C	400	400	1	4	10	18 ± 1	58 ± 8	3,0 ± 0,2	6,1 ± 0,6
4	990°C	200	200	1/3	4	10	28 ± 2	55 ± 1	2,8 ± 0,8	5,9 ± 1,1
5	1000°C	200	200	1/2	4	10	40 ± 3	69 ± 3	3,1 ± 0,4	6,2 ± 1,2
6	1000°C	200	200	1	4	10	40 ± 3	68 ± 7	3,3 ± 0,6	7,5 ± 6,2
7	1000°C	200	650	3,3	1	32	46 ± 3	63 ± 3	3,2 ± 0,1	4,9 ± 0,6

$^*\ \beta = Q_{N_2}/Q_{C_3H_8}$

à recevoir le dépôt dès le bas du lit fluidisé. Lorsque le gaz précurseur n'est pas introduit en quantité excessive par rapport au gaz diluant, dès son arrivée dans la zone chaude, il entre immédiatement en contact avec les particules fluidisées et est susceptible de réagir pour former le dépôt.

Par conséquent, la durée de la maturation est généralement plus courte que celle prédite par le calcul du temps de séjour. De plus, des dépôts se forment dès la décomposition du précurseur, spécifiquement dans la partie inférieure du lit où la température est suffisante pour la décomposition du précurseur. Ainsi, en se référant au diagramme de Feron (cf. figure 5.8), les conditions de dépôt en lit fluidisé se situent dans les domaines de temps de séjour courts ($<$ 1 seconde) et à des températures plus basses ($<$ 1000°C), correspondant à la formation de pyrocarbone de type laminaire lisse. Il est important de noter que cette tendance sera plus prononcée si le gaz précurseur est fortement dilué. En revanche, si le gaz précurseur est très concentré dans la phase gazeuse à débit égal, on peut supposer qu'une plus grande partie subira une maturation plus longue. Cela pourrait éventuellement déplacer la tendance de formation du PyC vers le type laminaire régénéré. Dans tous les cas, le lit fluidisé offre un excellent transfert de matière avec un mélange efficace entre les particules et le gaz et un dépôt uniforme résultats d'une moyenne de tout ce qui se passe aux différentes hauteurs.

La caractérisation MET détaillée du dépôt n°7 est illustrée dans la figure 5.9. Les autres dépôts présentent des caractéristiques sensiblement identiques à celui présenté ici. Ils sont adhérents, recouvrants et homogènes en matière de composition et d'épaisseurs. Tous présentent des domaines cristallisés nanométriques, ainsi que des plans de carbone sp^2 initiaux disposés parallèlement aux surfaces des substrats. La plupart des images à haute résolution montrent une transition nette entre les cristaux de carbure de silicium présents dans les fibres ou la poudre et les premiers plans graphéniques. Une fine couche amorphe, d'une épaisseur de quelques nanomètres, apparaît entre le substrat et le dépôt, tout en maintenant une adhérence entre le dépôt et les particules. Aucun changement notable dans l'organisation structurale du pyrocarbone n'est observé entre le début et la fin du dépôt.

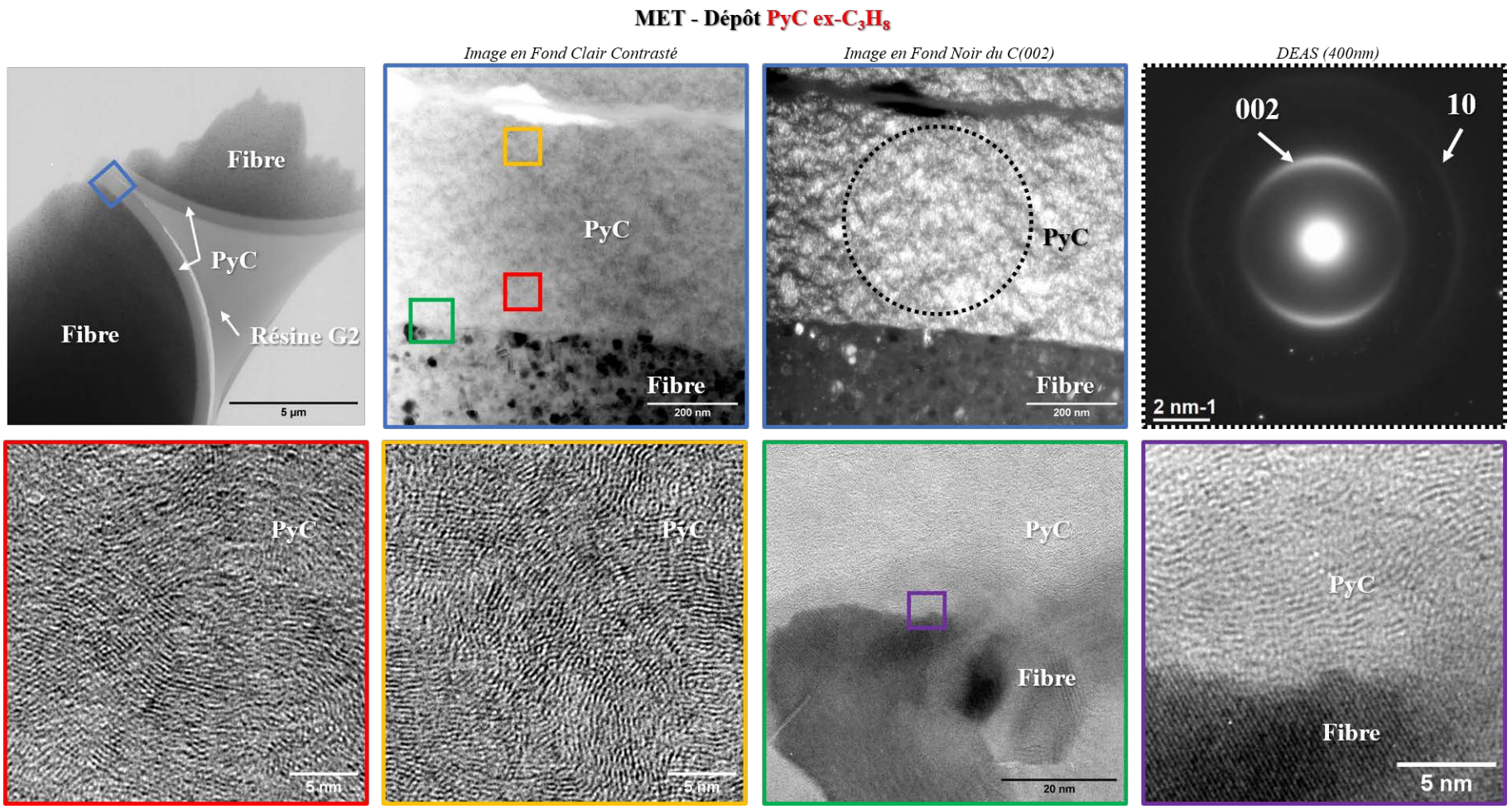


FIGURE 5.9 – Observations MET des dépôts PyC ex-C_3H_8.

5.3 Comparaison propane vs. éthanol

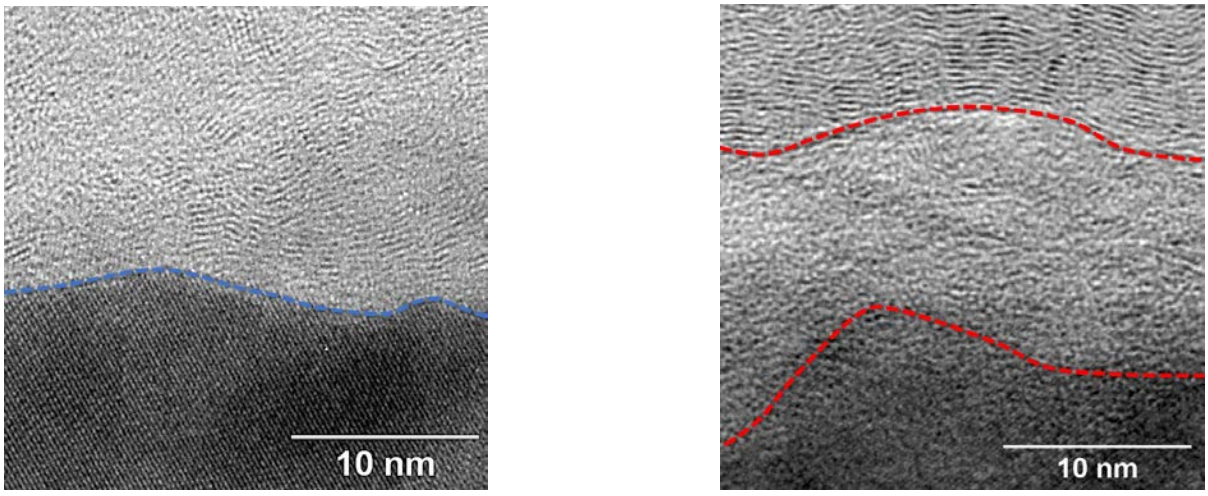
Les deux précurseurs se distinguent principalement par le groupement hydroxyle (-OH) présent dans le cas de l'éthanol. Sur la base des observations microstructurales précédentes, il a été constaté que ce groupement n'a pas d'influence sur la nature du PyC obtenu (paramètres OA, L_c et L_a sensiblement identiques, cf. tableau 5.5). Dans les deux cas, les dépôts présentent des structures laminaires lisses. Cependant, une décohésion entre les fibres et l'interface est observée dans le cas des dépôts ex-EtOH, tandis que les dépôts ex-C_3H_8 sont tous adhérents. En ce qui concerne le processus de fabrication, l'alimentation en propane ou en éthanol ne pose pas de difficulté majeure. Les deux précurseurs sont suffisamment volatils pour être transportés jusqu'à la zone de réaction, l'évaporation de l'éthanol s'étant toujours déroulée correctement sur le trajet du précurseur.

Tableau 5.5 – Mesures structurales des dépôts PyC ex-EtOH et ex-C_3H_8.

	EtOH	**C_3H_8**
OA	54 ± 4°	63 ± 4°
L_c	3,1 ± 0,1 nm	3,2 ± 0,1 nm
L_a	6,6 ± 1,0 nm	4,9 ± 0,9 nm

Dans le cas des dépôts ex-EtOH, une observation plus détaillée a été réalisée lors des premiers instants du revêtement. Dans les régions encore adhérentes entre la fibre et le dépôt, une couche amorphe apparaît souvent entre les grains de SiC du substrat et les premiers plans de carbone sp^2 parallèles du dépôt. Des caractérisations par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) de cette couche amorphe ont révélé qu'il s'agissait de silice sous stœchiométrique (cf. section 5.4.4.2.4). En revanche, pour les dépôts ex-C_3H_8, ces premiers plans de carbone sont le plus souvent directement en contact avec le substrat. La figure 5.10 présente deux images MET à haute résolution, illustrant ces observations. La figure 5.10a indique, avec une ligne pointillée bleue, la délimitation entre le substrat et le dépôt sans présence de zone amorphe intermédiaire. La figure 5.10b, quant à elle, différencie, à l'aide de lignes pointillées rouges, la zone correspondant au substrat (bas de l'image), la zone amorphe d'une épaisseur d'environ dix à vingt nanomètres (milieu de l'image), et enfin, les premiers plans de carbone sp^2 (haut de l'image).

Il est important de rappeler que les fibres utilisées pour ces deux dépôts proviennent d'un même lot soumis au même processus de désensimage chimique et thermique, comme indiqué dans le Chapitre 3. Dans le premier cas, avec un dépôt ex-C_3H_8, la surface extrême des fibres est nette et exempte de toute couche amorphe, contrairement aux observations effectuées sur les dépôts ex-EtOH. Cette différence peut s'expliquer par le rôle des espèces formées lors de la décomposition thermique du propane. En effet, en faisant l'hypothèse que cette couche de silice est formée durant le traitement thermique de désensimage sous air, pendant le dépôt et à haute température, les gaz issus de la décomposition du propane (comme le dihydrogène H_2) peuvent agir comme agents « nettoyants » en complément du processus initial de désensimage. Les résidus carbonés issus du revêtement ou la silice éventuellement formée lors de l'étape de désensimage par traitement thermique sont captés par ces espèces radicalaires réductrices, et éliminés de la surface. L'effet d'un traitement de surface des fibres HNS a déjà été rapporté dans la littérature et a démontré un effet réducteur de l'hydrogène vis-à-vis des résidus d'ensimages à la surface des fibres [339]. Ces sous-produits fournissent donc un deuxième désensimage qui



(a) PyC ex-C_3H_8 (b) PyC ex-EtOH

FIGURE 5.10 – Clichés MET-HR des interfaces substrat/revêtement pour les dépôts a) ex-C_3H_8 et b) ex-EtOH.

élimine les dernières contaminations de surface et en particulier, la couche de silice amorphe. À la différence du propane, l'éthanol se décompose et forme de l'eau (H_2O) comme le montre clairement le spectre IRTF de la décomposition du système EtOH/N_2 à 1000°C (cf. figure 5.11). Cette eau diminue la propension du mélange gazeux à pouvoir réduire la silice en surface, empêchant un deuxième processus de désensimage avant le dépôt de carbone.

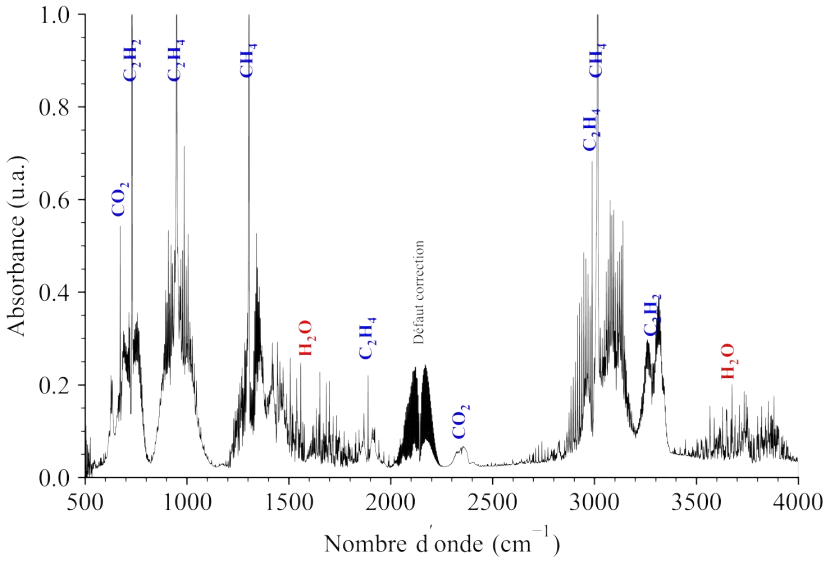


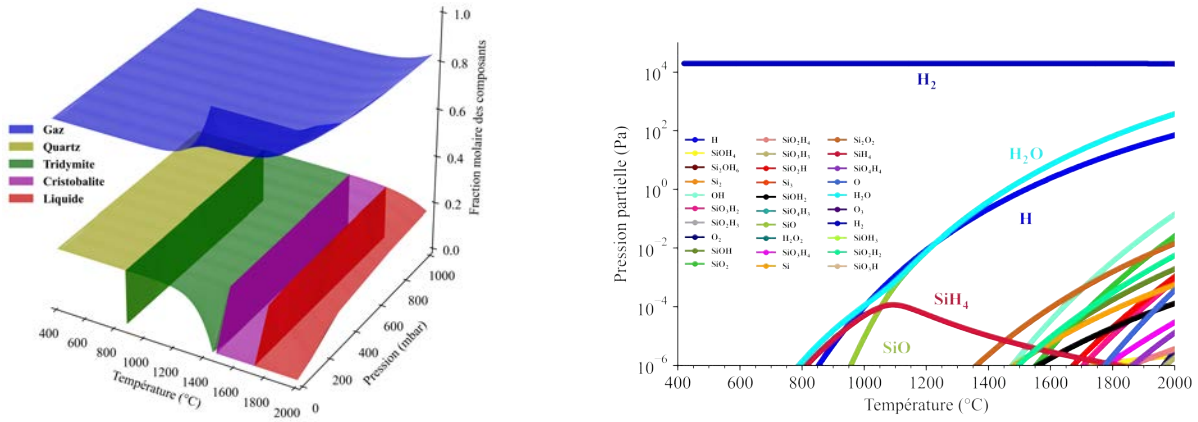
FIGURE 5.11 – Spectres IRTF de la décomposition du système EtOH/N_2 avec $Q_{EtOH} = 50$ sccm, $Q_{N_2} = 200$ sccm, $T = 1000$°C et $P = 200$ mbar.

Si la formation de cette couche de silice amorphe ne se produit pas pendant le traitement thermique de désensimage, il est possible qu'elle se forme lors du dépôt. À des températures élevées et étant donné que la décomposition de l'éthanol produit de l'eau, le mélange gazeux chargé en eau favorise les conditions d'oxydation des fibres, ce qui peut conduire à la formation d'une couche de silice passivante. Dans tous les cas, ces deux hypothèses (oxydation des fibres en SiO_x par l'eau provenant de la décomposition de l'éthanol ou réduction de la silice par l'hydrogène provenant de la décomposition du propane) peuvent être combinées et expliquer

l'observation d'une couche amorphe dans le cas des dépôts ex-EtOH et son absence avec le propane. Pour confirmer ces observations, il était nécessaire d'effectuer une étude plus détaillée des fibres après le désensimage. De plus, l'utilisation de techniques d'analyse telles que la microscopie électronique en transmission à balayage couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (STEM-EDS) ou la spectroscopie Auger en surface des fibres aurait pu fournir des informations plus précises. Malheureusement, la résolution spatiale des méthodes d'analyse disponibles n'a pas permis de valider ce scénario.

$$SiO_2 + H_2 \rightarrow SiO + H_2O$$

Afin de prévoir les tendances et de consolider ces hypothèses, des calculs thermodynamiques ont été effectués pour étudier l'évolution thermodynamique de la silice en présence d'une atmosphère hydrogénée à différentes températures et pressions. Ces calculs simulent la présence de silice et son interaction avec l'hydrogène. La figure 5.12a présente les fractions molaires des différentes phases solides prédites en fonction de la température (de 400 à 2000°C) et de la pression (de 0 à 1 bar). Les calculs considèrent une mole de silice pour 5 moles de dihydrogène. Le graphique 3D est obtenu en discrétisant la température par pas de 2°C (soit 800 points sur l'axe principal) et la pression par pas de 100 mbar (soit 11 points sur l'axe secondaire). À la température et à la pression de dépôt (200 mbar/1000°C), la silice adopte la forme polymorphique de la tridymite et coexiste avec une phase gazeuse. Cette phase gazeuse est décomposée et représentée à 200 mbar en fonction de la température dans la figure 5.12b. Les espèces molaires présentes à environ 1000°C sont principalement l'hydrogène (H_2) en grande quantité, l'eau (H_2O), l'hydrogène (H), le silane (SiH_4) et le monoxyde de silicium (SiO). Ces espèces présentent des comportements similaires en fonction de la pression, à l'exception du silane qui a tendance à augmenter sa fraction molaire avec l'augmentation de la pression.



(a) (b)

FIGURE 5.12 – a) Fractions molaires des composants solides et gazeux en fonction de la température et de la pression et b) décomposition de la phase gazeuse à 200 mbar en fonction de la température.

Il est important de noter que ces calculs thermodynamiques ne tiennent aucunement compte de la présence de carbone et ne décrivent que les espèces thermodynamiquement stables aux pressions et températures considérées. Cependant, en supposant la formation de dihydrogène en abondance lors de la décomposition thermique du propane, il apparaît que la silice peut partiellement se décomposer en silane, monoxyde de silicium et H_2O principalement. Contrairement à l'éthanol qui, préférentiellement, formera de l'eau à partir de son groupe hydroxyle, le propane est capable de former des espèces gazeuses contenant du silicium en utilisant son hydrogène et l'oxygène de la silice. Ainsi, il peut consommer la silice présente à la

surface des substrats tout en formant le dépôt carboné. Cela entraîne une meilleure adhérence du dépôt à la surface des particules, évitant ainsi toute décohésion de l'interface.

5.4 Dépôts BN ex-TEAB

5.4.1 Calculs thermodynamiques du système TEAB/NH_3/N_2

La grande majorité des travaux expérimentaux sur les dépôts ex-TEAB indiquent la formation de BNC sur une large gamme de température et de conditions opératoires [113, 115, 340-342]. L'ajout d'ammoniac offre la possibilité de réduire la concentration de carbone dans les dépôts en CVD/LP-CVD [112, 113, 340, 342, 343] comme en PE-CVD [112, 115, 344, 345]. Seuls, les dépôts en PE-CVD à haute température ont démontré la possibilité d'obtenir des dépôts BN sans carbone. Les travaux de Levy *et al.* [113] et de Ramanuja [343] ont notamment permis de définir deux régimes de dépôts issus du TEAB, avec et sans ajout d'ammoniac. L'ajout d'ammoniac au mélange gazeux permet de limiter la contamination en carbone des dépôts à haute température en formant HCN.

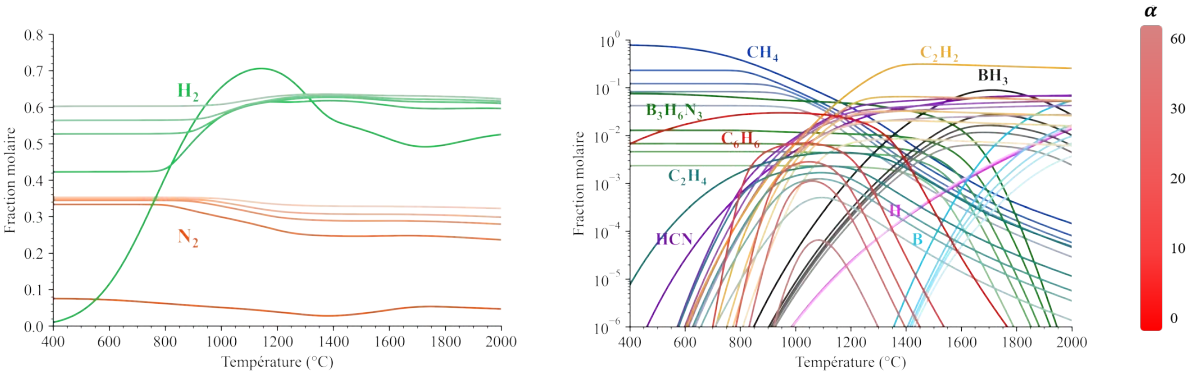
Dans cette section, deux séries de calculs ont été effectuées pour étudier l'évolution de la phase gazeuse dans différents scénarios. Dans la première série, les calculs ont exclu la formation des phases condensées telles que le graphite ou le BN, se concentrant uniquement sur la phase gazeuse. Ceci a été réalisé en supposant un temps de séjour infini et en négligeant la présence de substrat solide ou de parois. Ces calculs ont permis de décrire l'évolution de la phase gazeuse en fonction de la température. Pour faciliter la compréhension, seules les fractions molaires des constituants supérieures à 10^{-6} ont été représentées. Dans la deuxième série de calculs, toutes les espèces potentielles, à la fois solides et gazeuses, ont été prises en compte pour décrire l'équilibre en phase hétérogène. Les résultats obtenus permettent de déterminer les quantités présentes dans chaque phase à l'équilibre thermodynamique. Dans la dernière partie, l'équilibre thermodynamique a été calculé pour chaque composition initiale et pression, en prenant en compte à la fois les phases gazeuses et solides. Ces calculs permettent de déterminer les forces motrices qui favorisent la formation des phases solides prédites par la thermodynamique. Pour faciliter la visualisation des résultats, seules les fractions molaires supérieures à 10^{-6} ont été affichées dans les figures. L'annexe B regroupe les principales figures présentées ici en décomposant les différentes espèces et leurs variations par rapport aux différents paramètres (α, β et P).

5.4.1.1 Variation de $\alpha = {}^{Q_{TEAB}}/_{Q_{NH_3}}$

5.4.1.1.1 Calculs à l'équilibre homogène

Il a été choisi de suivre l'évolution de la phase gazeuse selon le ratio $\alpha = {}^{Q_{TEAB}}/_{Q_{NH_3}}$, partant de $\alpha = 0$ (c'est-à-dire en considérant un système TEAB/N_2 sans NH_3) et allant jusqu'à $\alpha = 60$ (c'est-à-dire en considérant un système TEAB/NH_3/N_2 avec $Q_{NH_3} = 60 \times Q_{TEAB}$), le ratio β étant fixé à 1/3 et la pression à 200 mbar. Les courbes de chaque espèce sont représentées par des dégradés monochromes symbolisant selon la couleur les espèces individuelles (N_2 en orange, CH_4 en bleu, NH_3 en vert, etc...) et selon la teinte du dégradé, le facteur de dilution α (la teinte la plus foncée correspondant à la dilution la plus faible : $\alpha = 0$ et inversement, la teinte la plus claire correspondant à la dilution la plus importante : $\alpha = 60$). La figure 5.13b présente ainsi l'évolution des fractions molaires de quelques-uns des principaux constituants de la phase gazeuse selon la température.

L'ajout d'ammoniac dans le système TEAB/N_2 a un effet très marqué sur les fractions molaires de H_2, N_2, CH_4, C_2H_2 et C_6H_6 essentiellement. Avec ajout d'ammoniac, le méthane (CH_4) est plus stable aux basses températures (< 1000°C), et la fraction molaire de l'acétylène



(a) (b)

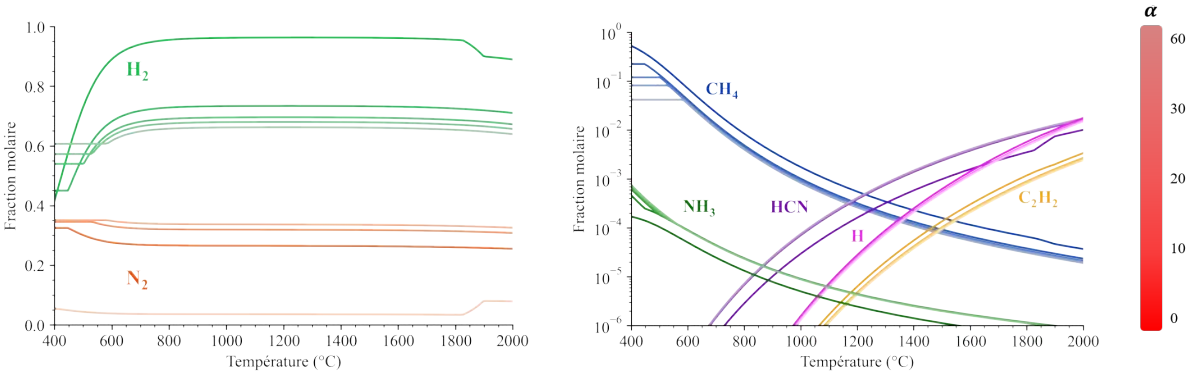
FIGURE 5.13 – Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, C_2H_4, $B_3H_6N_3$, BH_3, HCN, C_3H_6, H et B pour $\alpha = 0\,;\ 10\,;\ 20\,;\ 30$ et 60.

(C_2H_2) diminue drastiquement aux plus hautes températures. Dans le même temps, l'ammoniac réduit la concentration en benzène (C_6H_6) aux températures inférieures à 700°C. Ainsi, l'ajout d'ammoniac a un effet sur la proportion des espèces précurseurs de carbone aux basses températures (< 1000°C). L'augmentation du ratio α a une influence prononcée sur toutes les fractions molaires des espèces présentées, excepté l'hydrogène. L'augmentation de la dilution du TEAB dans l'ammoniac diminue d'une part les fractions molaires des espèces gazeuses, mais elle décale aussi leur évolution en température d'autre part. Par exemple, à dilution croissante, le benzène n'apparaît pas aux mêmes températures : il atteint une fraction molaire de 10^{-5} pour une température égale à 740°C pour $\alpha = 10$, contre 990°C pour $\alpha = 60$, soit un gain de 250°C. L'augmentation de α contribue donc à décaler vers les plus hautes températures l'apparition de carbone dans le dépôt, mais en contrepartie, elle diminue les concentrations des espèces précurseurs du dépôt BN.

5.4.1.1.2 Calculs à l'équilibre hétérogène

En autorisant la formation des phases solides, la phase gazeuse est moins diverse qu'à l'équilibre homogène. Les fractions molaires des espèces $B_3H_6N_3$, BH_3, C_6H_6 et B sont toutes inférieures à 10^{-5}, au profit du dépôt solide. La phase gazeuse est donc réduite à l'observation de H_2, N_2, CH_4, HCN, H, C_2H_2 et NH_3 (cf. figure 5.14). Dans ce cas de figure, l'intérêt de l'apport d'ammoniac est clair : pour $\alpha = 0$ la fraction molaire de méthane est la plus importante et favorise le dépôt de carbone. Inversement, HCN apparaît à plus haute température en présence de NH_3 ($\alpha > 0$). HCN est l'une des espèces qui permettront de capter les atomes de carbone sous forme gazeuse et ainsi limiter le dépôt de carbone solide. De même à 1000°C, le méthane, précurseur de dépôt de carbone, voit sa fraction molaire réduite, passant par exemple de $1{,}67.10^{-3}$ pour $\alpha = 0$ à $9{,}72.10^{-4}$ pour $\alpha = 10$, soit une diminution de plus de 40% environ. L'augmentation de α n'a pas d'effet significatif sur la composition de la phase gazeuse hormis pour la concentration en méthane, qui présente un plateau aux très faibles températures (il n'y a pas de carbone formé) puis décroit progressivement à mesure que la température augmente. Cette transition est décalée en température : par exemple, à partir de 450°C pour $\alpha = 10$ jusqu'à 580°C pour $\alpha = 60$. Le décalage de ce plateau révèle un début de décomposition du méthane au profit du dépôt de carbone qui est décalé dès les basses températures par ajout de NH_3. L'absence ou les valeurs très basses ($< 10^{-6}$) des fractions molaires des espèces borées dans la phase gazeuse par rapport à l'équilibre homogène indiquent qu'une grande partie du bore participe au dépôt.

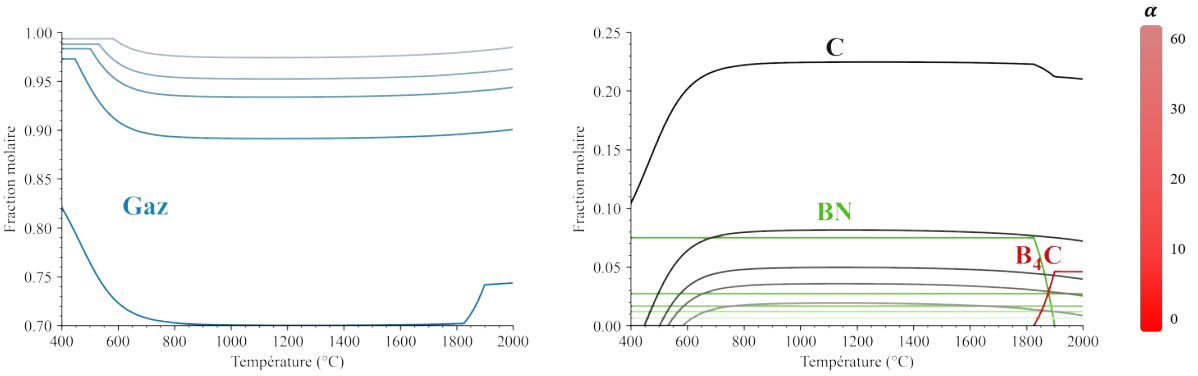
D'une part, toutes les espèces gazeuses sont additionnées et regroupées, d'autre part, les espèces solides sont tracées séparément (cf. figure 5.15). L'ajout d'ammoniac réduit la



(a) (b)

FIGURE 5.14 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, HCN et H pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60.

proportion de carbone solide dans le dépôt et retarde son apparition en température. De plus, l'ajout d'ammoniac empêche la formation de carbure de bore (B_4C) à haute température (> 1800°C). Avec ajout de NH_3, la formation de nitrure de bore reste stable sur toute la gamme de température et sa fraction molaire augmente avec α. En revanche, il semble possible d'obtenir des dépôts de BN pur sans carbone à très basse température (< 425°C). Dans les faits, la cinétique de dépôt attendue est extrêmement faible et donc inenvisageable pour l'application. Par contre, l'augmentation du ratio α a un avantage certain aux basses températures (< 1000°C), puisqu'il repousse la formation de carbone vers les hautes températures (la fraction molaire de C est supérieure à zéro à partir de 450°C pour $\alpha = 10$, contre 580°C pour $\alpha = 60$).



(a) (b)

FIGURE 5.15 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C, BN (et B_4C pour $\alpha = 0$ seulement) pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60.

Les forces motrices des espèces solides sont tracées selon la température et la variation de α (cf. figure 5.16). Là encore, l'ajout d'ammoniac permet de diminuer la force motrice de formation du C graphitique dans les dépôts et semble même augmenter la force motrice de formation du BN pour des températures supérieures à 700°C. Tandis que l'augmentation de α diminue progressivement la force motrice de formation du C, la force motrice du BN est, elle, globalement inchangée. Dans le but d'obtenir des dépôts BN avec un minimum de C, il sera donc préférable de travailler avec un rapport de dilution α important, et à des températures inférieures à 900°C, sans pour autant renoncer à la cinétique de dépôt.

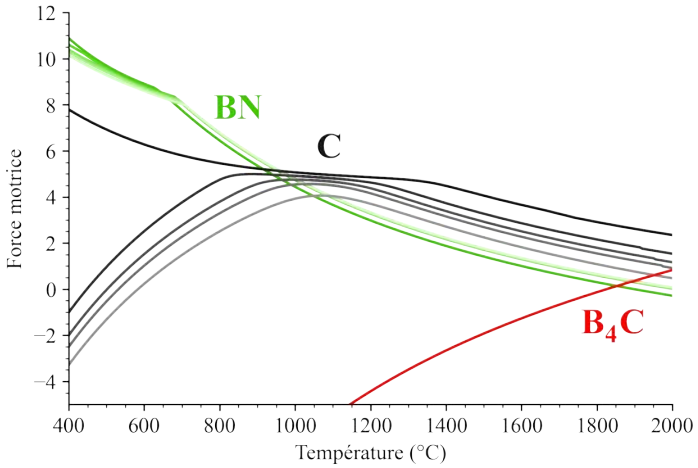
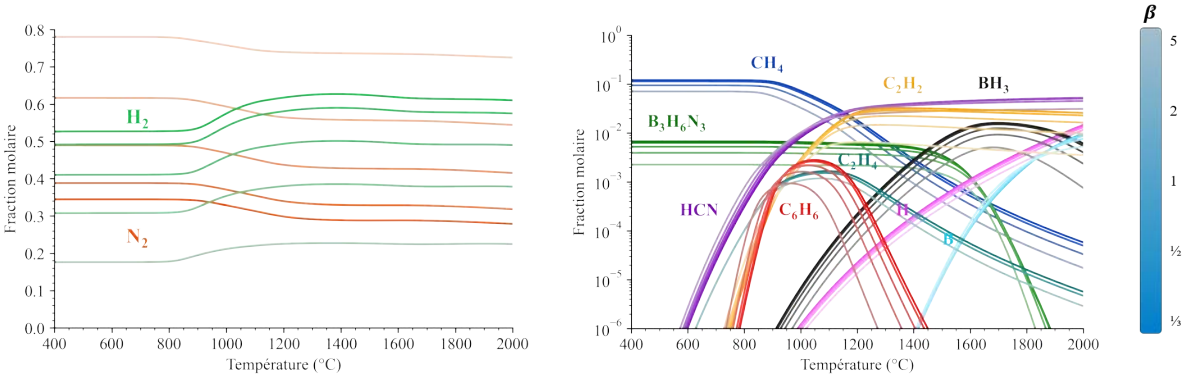


FIGURE 5.16 – Forces motrices des espèces solides : C, BN (et B_4C pour $\alpha = 0$ seulement) pour $\alpha = 0$; 10 ; 20 ; 30 et 60.

5.4.1.2 Variation de $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{TEAB}+Q_{NH_3}}$

5.4.1.2.1 Calculs à l'équilibre homogène

Comme précédemment l'évolution de la phase gazeuse est suivie selon le ratio $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{TEAB}+Q_{NH_3}}$. Partant de $\beta = {}^1/_3$ et allant jusqu'à $\beta = 5$, le ratio α est fixé à 20 et la pression à 200 mbar. La présentation des résultats suit les mêmes règles que précédemment, la teinte du dégradé renseigne cette fois sur le facteur de dilution β (la teinte la plus foncée correspondant à la dilution la plus faible : $\beta = {}^1/_3$ et inversement, la teinte la plus claire correspondant à la dilution la plus importante : $\beta = 5$). La figure 5.17 présente l'évolution des fractions molaires de quelques-uns des principaux constituants de la phase gazeuse selon la température.



(a) (b)

FIGURE 5.17 – Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, $B_3H_6N_3$, BH_3, HCN, C_6H_6, H et B pour β=${}^1/_3$; ${}^1/_2$; 1 ; 2 et 5.

La variation du rapport de dilution β n'influe pas de manière aussi importante que le rapport de dilution α sur les fractions molaires des espèces gazeuses. L'augmentation de β diminue les proportions des fractions molaires et les décale très légèrement en fonction de la température. Par exemple, le benzène atteint une fraction molaire de 10^{-5} à 780°C avec $\beta = {}^1/_3$, contre 830°C avec $\beta = 5$, soit un gain de 60°C seulement. Les fractions molaires des espèces gazeuses majoritaires en dessous de 1000°C, comme le méthane, la borazine ($B_3H_6N_3$) et l'acide cyanhydrique (HCN), sont globalement décalées en ordonnée selon la variation de β. Le décalage

en température de HCN est minime (660°C à 690°C pour une fraction molaire de 10^{-5} entre $\beta = 1/3$ et $\beta = 5$). La variation de β a donc beaucoup moins d'effet que celle de α (pour les gammes étudiées) sur la composition de la phase gazeuse.

Ces calculs rendent compte de l'évolution de la phase gazeuse seule, sans formation de phase solide. En pratique, dans le réacteur, la phase gazeuse est dynamique puisqu'elle est constamment renouvelée et qu'elle se décompose en zone chaude pendant un temps défini (le temps de séjour). Les calculs à l'équilibre supposent eux un temps de séjour infini et un système fermé. Malgré ces hypothèses, les calculs à l'équilibre thermodynamique indiquent les tendances d'évolution des espèces gazeuses, en fonction de la température, des ratios α et β et de la pression. De plus, en comparant ces résultats à ceux obtenus à l'équilibre hétérogène (c'est-à-dire en autorisant la formation de phase solide) il est possible de déduire les espèces gazeuses susceptibles de jouer le rôle de précurseurs du dépôt.

5.4.1.2.2 Calculs à l'équilibre hétérogène

À l'équilibre hétérogène (cf. figure 5.18), H_2, N_2, CH_4, HCN, H, C_2H_2 et NH_3 sont les espèces majoritaires de la phase gazeuse. Cette fois-ci, les espèces les plus affectées par la dilution β sont H_2, N_2, CH_4, H, C_2H_2 et NH_3. Seul HCN semble ne pas perturbé par le changement de dilution β. Les fractions molaires des autres espèces diminuent à mesure que la dilution augmente, avec un très léger décalage en température. Par exemple : la proportion en CH_4 chute à partir de 500°C pour $\beta = 1/3$, contre 440°C pour $\beta = 5$. De même, C_2H_2 atteint une fraction molaire de 10^{-5}, à 1420°C pour $\beta = 1/3$, contre 1320°C pour $\beta = 5$. En dessous de 1000°C, l'acide cyanhydrique formé limite le dépôt de C avec BN. L'augmentation du facteur de dilution β n'a qu'un effet limité sur la phase gazeuse.

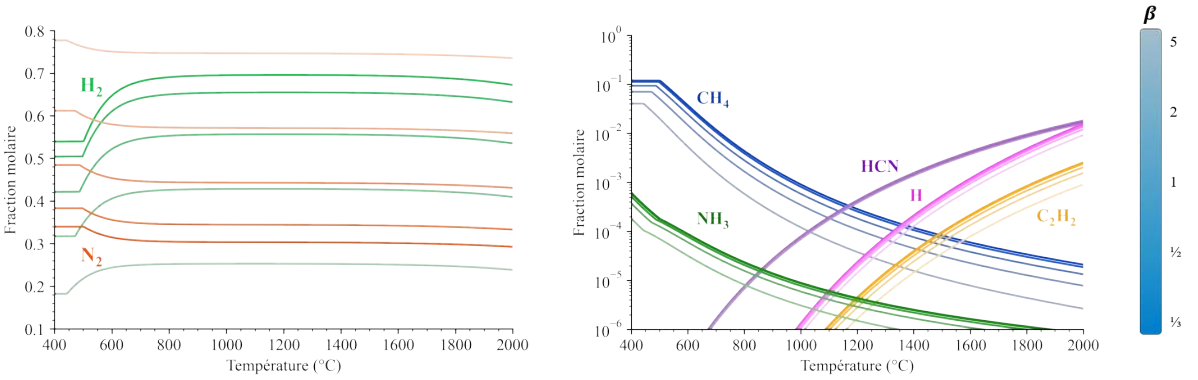
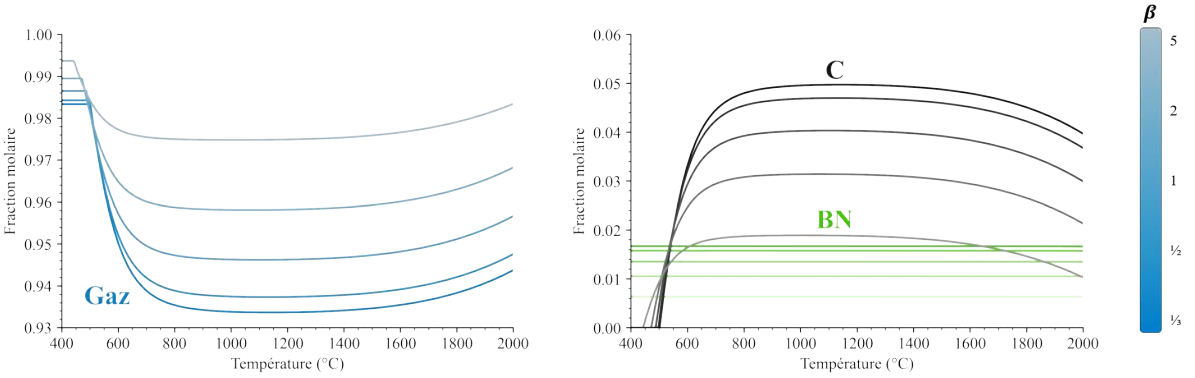


FIGURE 5.18 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, HCN et H pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5.

Toutes les espèces gazeuses sont additionnées et regroupées et les espèces solides sont tracées séparément (cf. figure 5.19). La phase gazeuse semble stable pour les températures les plus basses (< 500°C), puis diminue à mesure que les espèces gazeuses participent au dépôt solide. Toutes les espèces de la phase gazeuse présentent une fraction molaire minimale entre 1000 et 1150°C, au profit de la phase solide. Au-delà, la phase gazeuse est de nouveau plus abondante au détriment de la phase solide. En réalité, c'est la proportion de carbone graphitique qui subit ces changements. La fraction molaire de BN reste stable à toutes les températures, tandis que le carbone est absent à basse température (< 450°C), croit rapidement entre 450°C et 1150°C, pour atteindre un maximum, puis décroit progressivement jusqu'à 2000°C. Il semble judicieux de choisir la température de dépôt en dehors de ce maximum.



(a) (b)

FIGURE 5.19 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C et BN pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5.

Les forces motrices des espèces solides sont tracées selon la température et la variation de la dilution β (cf. figure 5.20). La force motrice du nitrure de bore reste inchangée selon β. En dessous de 900°C environ, la force motrice du BN est supérieure à celle du carbone. La variation de β influe à la fois sur le maximum de la force motrice du C et sur le décalage des courbes en température. Par exemple : la force motrice du C commence à être positive à partir de 440°C pour $\beta = 1/3$, contre 510°C pour $\beta = 5$. Il est donc préférable de travailler à une dilution β importante pour favoriser la phase BN, tout en faisant un compromis avec la cinétique de dépôt, qui sera diminuée quand β sera grand.

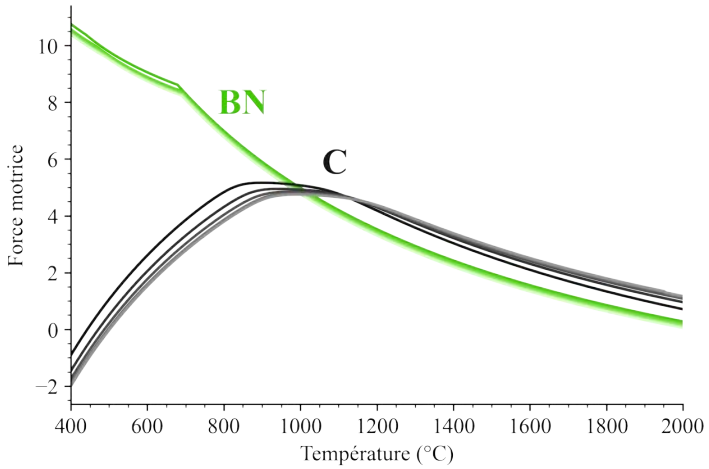


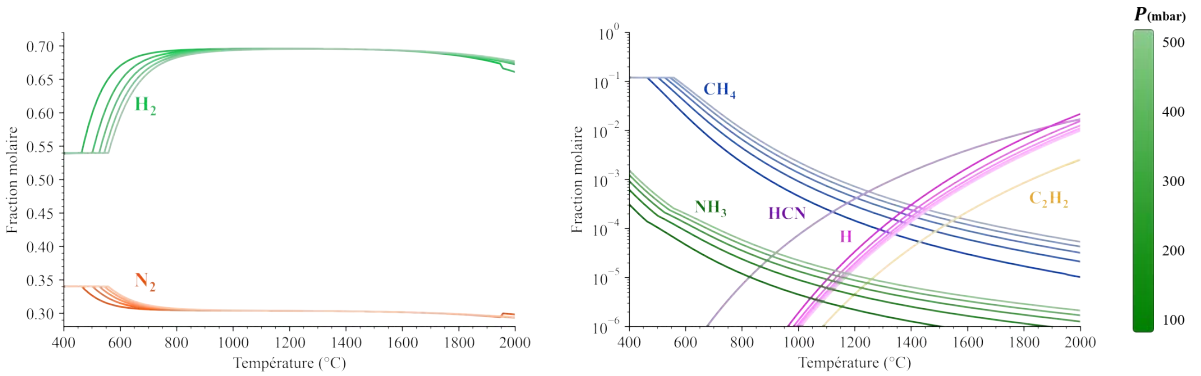
FIGURE 5.20 – Forces motrices des espèces solides : C et BN pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5.

5.4.1.3 Variation de la pression

5.4.1.3.1 Calculs à l'équilibre hétérogène

La pression est l'un des principaux paramètres pour les dépôts CVD. Dans la suite des calculs thermodynamiques, les dilutions sont fixées à $\alpha = 20$ et $\beta = 1/3$. La teinte des dégradés renseigne la pression P (la teinte la plus foncée correspondant à la pression la plus faible : $P = 100$ mbar et inversement, la teinte la plus claire correspondant à la dilution la plus importante : $P = 500$ mbar). Ces pressions ne sont pas usuellement rencontrées dans la littérature des dépôts CVD de nitrure de bore puisque, généralement, les auteurs utilisent de plus basses pressions souvent

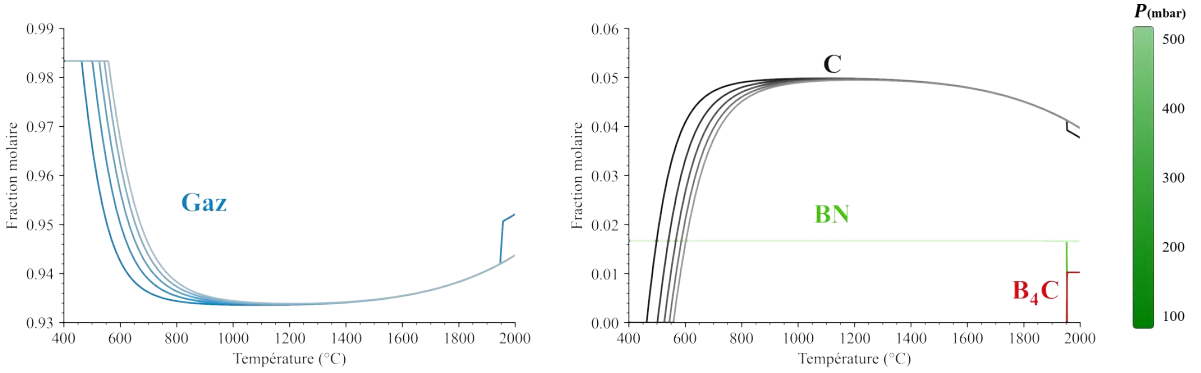
plus favorables en matière de qualité des dépôts ou de conduite des expériences. Néanmoins, la technologie à lit fluidisé requiert des pressions plus importantes (> 100 mbar) pour des questions de qualité de fluidisation et de régimes d'écoulement. Pour toutes les pressions explorées ici, la phase gazeuse est constituée des mêmes espèces que précédemment. La pression n'a aucun effet sur les fractions molaires d'acide cyanhydrique et de benzène, tandis que pour les autres espèces, la pression fait varier la fraction molaire, avec un décalage en température. Par exemple : le méthane commence sa décomposition à 460°C à 100 mbar, contre 560°C à 500 mbar. À l'inverse, l'hydrogène atteint une fraction molaire égale à 10^{-3} à partir de 1540°C à 100 mbar, contre 1640°C à 500 mbar.



(a) (b)

FIGURE 5.21 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, HCN et H pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar.

Toutes les espèces gazeuses sont additionnées et regroupées et les espèces solides sont tracées séparément (cf. figure 5.22). Comme précédemment, la phase gazeuse reste stable pour les températures les plus basses (< 550°C), décroit rapidement pour atteindre un minium entre 550°C et 1150°C puis croit au-delà de 1150°C. À environ 1950°C pour P = 100 mbar, la proportion de la phase gazeuse augmente suite à la disparition de BN au profit de la formation de carbure de bore. Pour les autres pressions, B_4C est absent sur la plage de température étudiée. BN est stable à toutes les pressions tandis que l'apparition du C est décalée en température : il est formé dès 460°C à P = 100 mbar, contre 560°C à P = 500 mbar. En dessous de 1000°C, une pression plus importante favorise la phase BN et limite le carbone.



(a) (b)

FIGURE 5.22 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C, BN (et B_4C pour P = 100 mbar seulement) pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar.

Les forces motrices des espèces solides sont tracées selon la température et la variation de la pression P (cf. figure 5.23). La force motrice du nitrure de bore ne change que très peu selon la pression. En dessous de 700°C environ, les faibles pressions présentent les forces motrices du BN les plus élevées tandis qu'au-delà de 700°C, la tendance s'inverse et c'est aux plus hautes pressions que l'on trouve les forces motrices du BN les plus élevées. Par exemple, passer de 100 mbar à 500 mbar diminue la force motrice de 5% à 500°C, tandis que la force motrice augmente de 7% à 900°C. La force motrice du carbone est seulement affectée en dessous de 1300°C. L'augmentation de la pression décale la force motrice du C vers les hautes températures. La force motrice du C est supérieure à zéro pour 470°C pour $P = 100$ mbar, contre 570°C pour $P = 500$ mbar. Ainsi, augmenter la pression retarde l'apparition de carbone dans le dépôt BN.

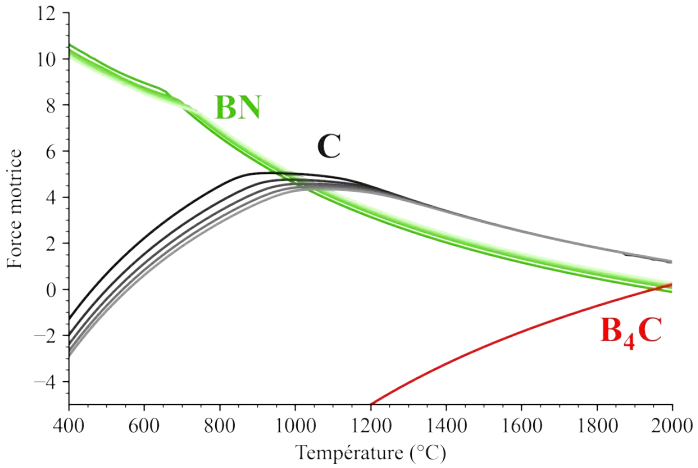


FIGURE 5.23 – Forces motrices des espèces solides : C, BN (et B_4C pour $P = 100$ mbar seulement) pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar.

5.4.1.4 Espèces précurseurs

Les calculs à l'équilibre homogène renseignent sur l'évolution de la phase gazeuse dans l'hypothèse d'un temps de séjour infini et sans substrat. Lorsqu'ils sont comparés avec ceux obtenus à l'équilibre hétérogène, la différence renseigne sur les espèces potentielles précurseurs du dépôt. Effectivement, si une espèce gazeuse présente à l'équilibre homogène ne l'est plus ou avec une teneur très amoindrie à l'équilibre hétérogène, c'est qu'elle peut potentiellement participer au dépôt solide. Les calculs sont menés pour une pression et des dilutions fixes : $\alpha = 20$; $\beta = 1/3$ et $P = 200$ mbar. La figure 5.24 présente les résultats avec la totalité des espèces considérées puis en séparant les espèces carbonées et borées. Seules les espèces donnant une différence entre leurs fractions molaires à l'équilibre homogène et hétérogène supérieures à 10^{-4} sont représentées.

Aux basses températures, la borazine ($B_3H_6N_3$) serait l'espèce la plus active pour former le dépôt BN, en supposant que les réactions mises en jeu soient cinématiquement activées. À plus haute température, quand la fraction molaire de borazine chute, le borane (BH_3) prend le relais puis c'est le radical BH_2. Dans le cas des espèces carbonées, c'est le méthane qui est prépondérant. En réalité, cette espèce est peu réactive et ne participe pas directement au dépôt de carbone. À plus haute température, C_2H_2 est l'espèce la plus active et contribue au dépôt de carbone.

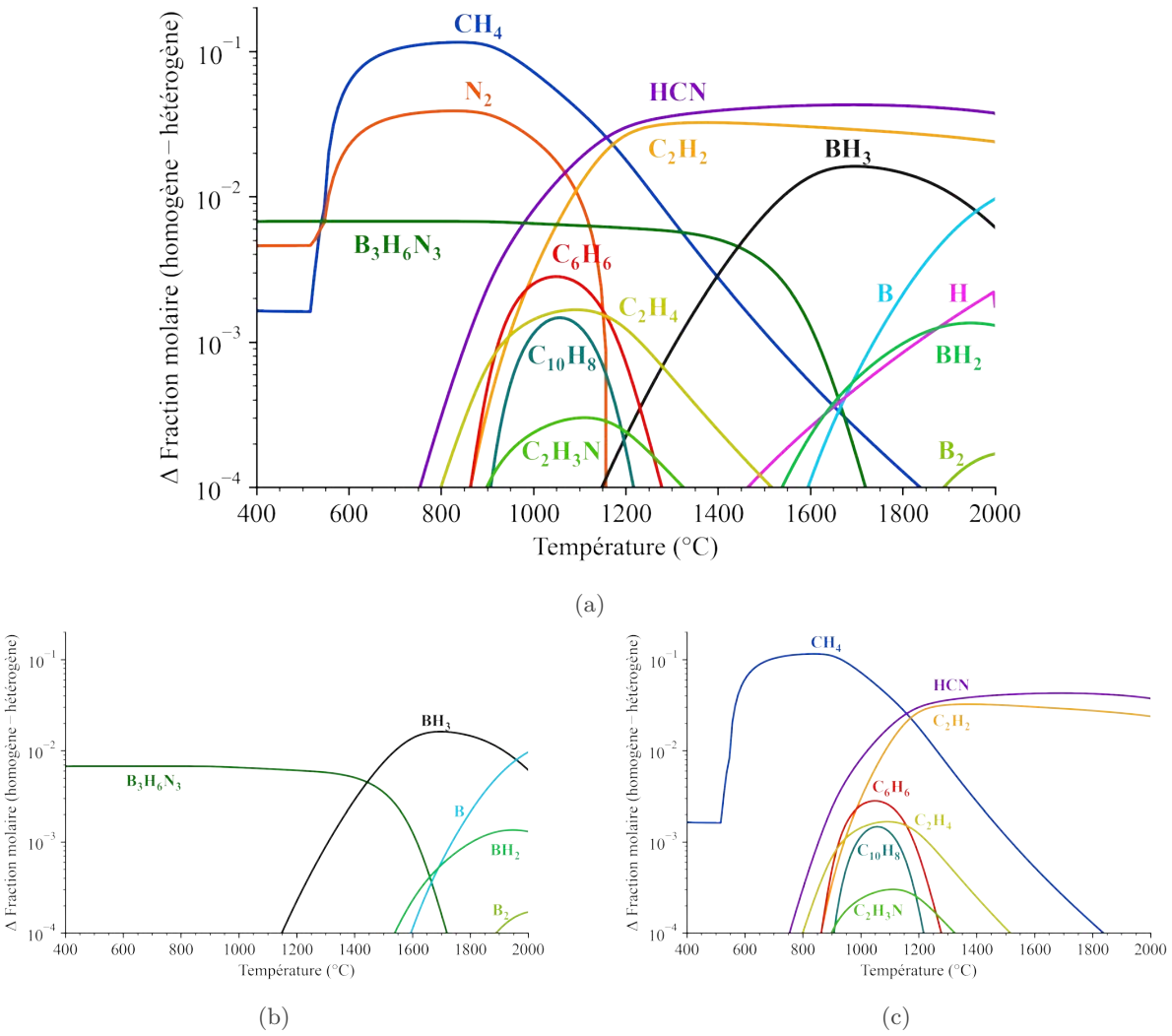


FIGURE 5.24 – Différences entre les fractions molaires obtenues à l'équilibre homogène et hétérogène de a) toutes les espèces, b) des espèces borées et c) des espèces carbonées. ($\alpha = 20$; $\beta = 1/3$ et $P = 200$ mbar)

5.4.2 Étude expérimentale de la décomposition thermique du TEAB

L'étude thermodynamique offre un aperçu des produits de réaction issus de la décomposition thermique du précurseur. Bien que cette étude soit réalisée dans les conditions de stabilité thermodynamique, la réalité peut toutefois différer des résultats théoriques. En effet, pendant les dépôts CVD, la décomposition thermique est influencée par le temps de séjour des espèces précurseurs dans la zone chaude. Ce temps de séjour est généralement très court, de l'ordre de quelques secondes maximum. Par conséquent, les précurseurs et les sous-produits de décomposition n'atteignent pas un état d'équilibre thermodynamique. Ainsi, les calculs précédents doivent être interprétés avec prudence.

Cette partie de la recherche se focalise spécifiquement sur l'investigation de la décomposition du TEAB dans différentes conditions à l'aide de l'étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) des gaz d'échappement (froids) de la zone chaude d'un réacteur spécifiquement dédié (cf. Chapitre 2, section 2.2.5). L'approche thermodynamique préliminaire a révélé l'importance de la dilution du TEAB dans l'ammoniac, obtenue en ajustant le rapport de dilution α, défini comme le rapport des débits massiques de l'ammoniac (Q_{NH_3}) et du TEAB (Q_{TEAB}). Par conséquent, le ratio de dilution α et la température ont été choisis

comme paramètres expérimentaux clés de cette étude.

Il a été décidé de suivre la variation relative des concentrations des espèces générées par la décomposition thermique du TEAB en fonction de la température, allant de l'ambiante jusqu'à 1000°C (limite fonctionnelle du réacteur utilisé). L'étude a été menée à une pression de 200 mbar, qui est la pression couramment utilisée pour les dépôts réalisés en CVD-LF. Afin de ne pas entraver les dépôts en CVD-LF, un système d'injection différent du réacteur à lit fluidisé a été utilisé. Un bulleur a été employé pour permettre l'évaporation du précurseur, son transport a été assuré par barbotage d'azote dans le précurseur liquide thermostaté. Le réacteur a été soigneusement nettoyé entre chaque manipulation, et les spectres obtenus ont été corrigés en soustrayant le spectre de fond (obtenu sans précurseur en effectuant un balayage avec de l'azote).

5.4.2.1 Variation de la quantité d'ammoniac

Dans le cadre de la comparaison entre l'étude thermodynamique et la décomposition thermique du TEAB en conditions de dépôt CVD, un système contenant du TEAB, de l'ammoniac (NH_3), et de l'azote (N_2) est acheminé dans le réacteur CVD vertical chauffé par induction. Les gaz refroidis en sortie du réacteur sont ensuite analysés dans une cellule par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Plusieurs acquisitions sont réalisées afin d'identifier les espèces chimiques présentes après la décomposition thermique du TEAB. Différentes températures sont utilisées, allant de la température ambiante jusqu'à 1000°C. Chaque série d'expériences est réalisée avec différentes dilutions du mélange réactif, représentées par les paramètres $\alpha = 0$ (correspondant au système TEAB/N_2, sans ammoniac), $\alpha = 10$ et $\alpha = 30$.

Pour chaque série d'expériences, les paramètres opératoires tels que le débit total, la pression et le débit de TEAB sont maintenus constants à des valeurs respectives de 255 sccm, 2,5 sccm et 200 mbar. La température du bain-marie du bulleur, ainsi que les débits d'ammoniac et d'azote, sont ajustés afin d'obtenir le débit total désiré et le rapport de dilution α. Les conditions expérimentales pour les trois dilutions étudiées ($^{TEAB}_{IRTF}$ $\alpha = 0$, $^{TEAB}_{IRTF}$ $\alpha = 10$ et $^{TEAB}_{IRTF}$ $\alpha = 30$) sont récapitulées dans le tableau 5.6. En outre, une dernière condition expérimentale à 1000°C a été brièvement étudiée avec un rapport de dilution $^{TEAB}_{IRTF}$ $\alpha = 60$.

Tableau 5.6 – Paramètres expérimentaux des études IRTF.

Nom	Q_{tot}	P	$\alpha*$	$\beta**$	$T_{bulleur}$	Q_{NH_3}	Q_{N_2}	Q_{TEAB}
	(sccm)	*(mbar)*	*(-)*	*(-)*	*(°C)*	*(sccm)*	*(sccm)*	*(sccm)*
$^{TEAB}_{IRTF}$ $\alpha = 0$	255	200	0	101	61,2	0	252,5	2,5
$^{TEAB}_{IRTF}$ $\alpha = 10$	255	200	10	8	62,8	25	227,5	2,5
$^{TEAB}_{IRTF}$ $\alpha = 30$	255	200	30	2	66,6	75	177,5	2,5
$^{TEAB}_{IRTF}$ $\alpha = 60$	255	200	60	1	75,4	150	102,5	2,5

$^{*}\ \alpha = Q_{NH_3}/Q_{TEAB}$

$^{**}\ \beta = Q_{N_2}/Q_{TEAB}+Q_{NH_3}$

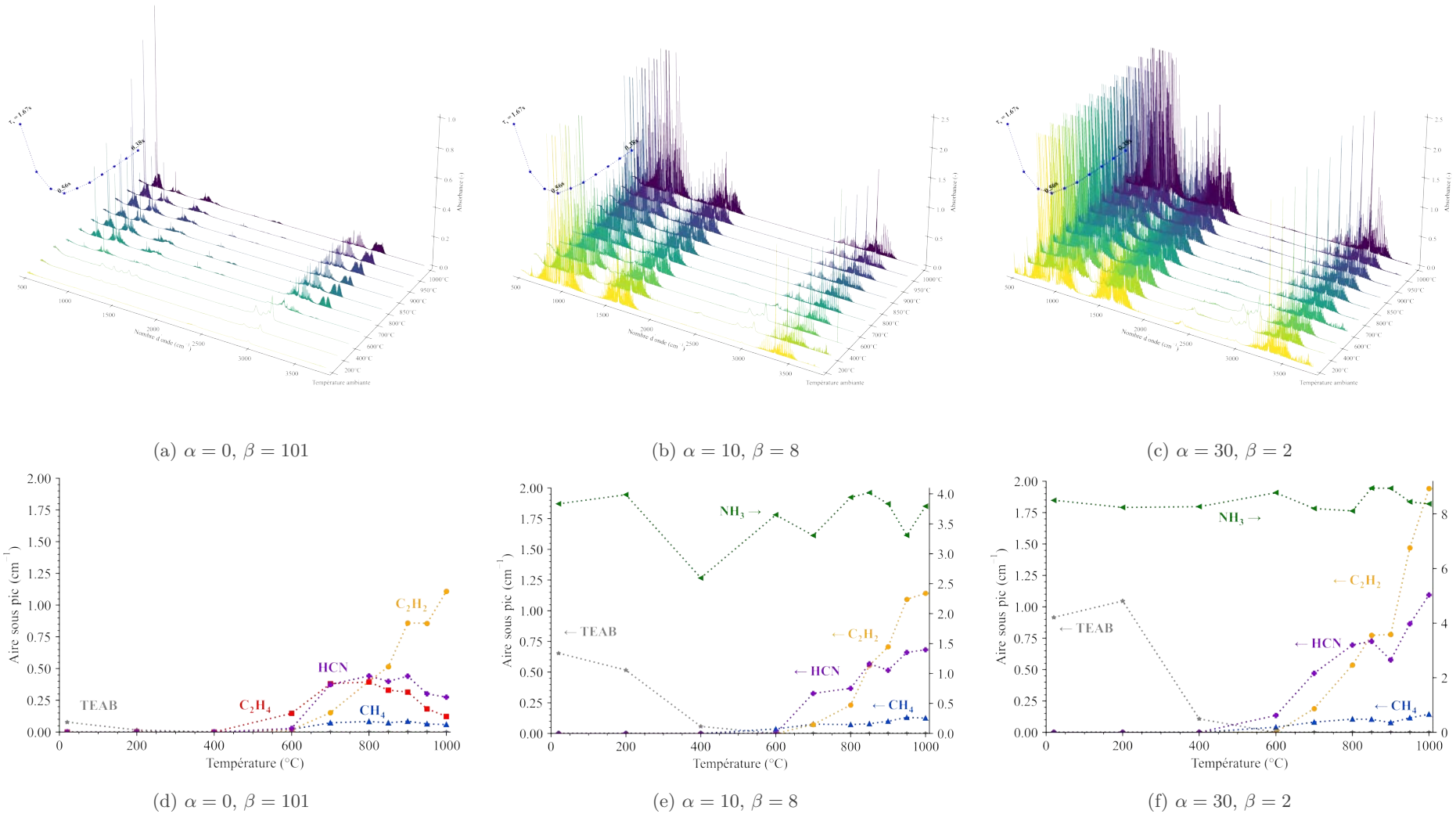
À des températures inférieures à 400°C, le TEAB présente une bande d'absorption infrarouge caractéristique à 2400 cm^{-1}, due à la présence de la liaison B-H, indiquant l'intégrité du complexe. Au-dessus de 400°C, cette bande caractéristique n'est plus observée et les bandes d'absorption du triéthylamine (TEA) apparaissent à la place. Au-dessus de 600°C, de nouvelles

bandes d'absorption apparaissent correspondantes à la formation de C_2H_4 et de CH_4, indiquant le début de la décomposition du TEA. À des températures encore plus élevées, les bandes d'absorption de HCN et de C_2H_2 sont observées. Ces résultats sont illustrés dans la figure 5.25, qui représentent l'évolution des aires sous les pics pour chacune des espèces.

Les résultats expérimentaux révèlent que le méthane, l'éthylène et l'acide cyanhydrique ont des comportements similaires. Leur apparition survient à des températures supérieures à 400°C et est associée à une augmentation des aires sous pics jusqu'à 800°C, suivie d'une diminution à des températures plus élevées. En revanche, l'acétylène montre une augmentation continue de l'aire sous pic avec l'augmentation de la température jusqu'à 1000°C.

Les spectres infrarouges obtenus révèlent une intensité élevée des bandes d'absorption de l'ammoniac, certaines de ces bandes atteignant la saturation du spectre dans la plage 500-1200 cm^{-1}. Ces bandes saturées chevauchent les bandes d'absorption d'autres espèces se situant dans les plages de 500-1700 cm^{-1} et 3200-3600 cm^{-1}. À une température de 400°C, une distorsion du fond apparaît, générant un pic autour de 3800 cm^{-1}. Les résultats obtenus ne révèlent pas l'émergence de nouvelles espèces avec l'ajout d'ammoniac dans le mélange.

La concentration de méthane présente une augmentation entre 400 et 1000°C, et cette espèce est formée plus précocement que dans le système TEAB/N_2. L'aire sous la courbe du pic de l'acide cyanhydrique augmente de 600°C à 1000°C, tandis que l'acétylène montre une tendance similaire dans le système TEAB/N_2. L'ajout de NH_3 présente trois effets sur la formation des espèces, principalement à des températures élevées. Premièrement, la production de HCN augmente, ce qui pourrait entraîner une diminution potentielle de la présence de carbone dans les dépôts formés à cette température. Deuxièmement, la pression partielle de CH_4 augmente dans la plage de températures de 800 à 1000°C, correspondant également à une présence accrue de carbone en phase homogène. Enfin, la présence de NH_3 rend impossible le traitement des données des pics de C_2H_4 en raison du chevauchement des bandes d'absorption entre les deux espèces.



(a) $\alpha = 0$, $\beta = 101$

(b) $\alpha = 10$, $\beta = 8$

(c) $\alpha = 30$, $\beta = 2$

(d) $\alpha = 0$, $\beta = 101$

(e) $\alpha = 10$, $\beta = 8$

(f) $\alpha = 30$, $\beta = 2$

FIGURE 5.25 – Spectres FTIR de décomposition en température des systèmes TEAB/N_2 et TEAB/NH_3/N_2 avec l'évolution du temps de séjour en fonction de la température ($P = 200$ mbar et $Q_{tot} = 255$ sccm) et suivi des aires sous pics des espèces identifiées.

5.4.2.2 Comparaison avec l'étude thermodynamique

Puisque la décomposition thermique du système se produit via des réactions à la fois en phase homogène et hétérogène (c'est-à-dire qui conduisent à des produits gazeux et du dépôt solide) lors de la CVD à parois chaudes, il convient de comparer les résultats obtenus par les mesures IRTF avec les prévisions thermodynamiques à l'équilibre hétérogène. Les calculs thermodynamiques prédisent l'apparition de certaines espèces lourdes telles que la borazine ($B_3H_6N_3$) ou le benzène (C_6H_6), ainsi que d'autres espèces borées légères comme le borane (BH_3). Cependant, les mesures IRTF ne révèlent pas l'existence de ces espèces en sortie de réacteur. Cette divergence entre les prévisions thermodynamiques et les mesures expérimentales peut s'expliquer par la limitation du temps de séjour des espèces précurseurs dans la zone chaude. Le temps de séjour dans les conditions CVD est limité à environ une demi-seconde, ce qui n'est pas suffisant pour permettre la formation d'espèces au poids moléculaire élevé qui nécessitent un réarrangement moléculaire important par rapport aux précurseurs initiaux, comme c'est le cas pour la borazine ou le benzène. En revanche, le borane est directement formé après la rupture de la liaison B-N dans le TEAB et ne nécessite pas de réarrangement atomique important. Son absence dans les spectres IRTF peut donc être attribuée à sa participation active au dépôt de nitrure de bore.

En revanche, les spectres infrarouges confirment la présence de méthane (CH_4), d'acétylène (C_2H_2), d'éthylène (C_2H_4) et d'acide cyanhydrique (HCN), comme prédit par les calculs thermodynamiques. Les résultats des expériences démontrent que l'acétylène apparaît à des températures supérieures à 600°C pour $\alpha = 0$ et environ 700°C pour $\alpha = 10$, ce qui est en accord avec les prévisions thermodynamiques. Selon ces mêmes prévisions, la présence de CH_4 est attendue sur toute la plage de température pour toutes les dilutions α. Cependant, le méthane n'est expérimentalement détecté qu'à partir de 400°C pour des raisons cinétiques. En ce qui concerne l'éthylène, sa proportion augmente jusqu'à 800°C pour $\alpha = 0$, puis diminue aux températures élevées, contrairement aux prévisions thermodynamiques qui suggèrent une augmentation continue sur toute la plage de température. Enfin, les résultats expérimentaux montrent que la température d'apparition de HCN est inférieure à celle prévue pour $\alpha = 0$ (600°C par rapport à une prévision thermodynamique de 900°C), mais elle correspond pour $\alpha > 0$ avec un écart d'environ 20°C entre les résultats IRTF (700°C) et les prévisions thermodynamiques (680°C). En général, les mesures expérimentales sont en accord avec les calculs thermodynamiques pour les espèces légères, qui ne nécessitent pas de réarrangement moléculaire significatif et particulièrement aux températures élevées.

5.4.2.3 Cinétique de dépôt

Conformément aux résultats antérieurs, la plage de température de 700 à 1000°C a été sélectionnée pour mener l'étude cinétique. De même, les coefficients de dilution $\alpha = 10$ et $\beta = 8,3$ ont été choisis. Chaque point de données représente une régression linéaire de la prise de masse sur une période de 20 minutes à chaque température. Sur cette plage de température, seuls deux régimes ont été observés. Le régime cinétique, indiqué en bleu, est caractérisé par une énergie d'activation de 65 ± 5 kJ.mol^{-1}, s'étendant de 700 °C à 900 °C. Au-delà, le régime de transfert de masse est atteint, ce qui signifie que la vitesse de dépôt n'est plus dépendante de la température. Les incertitudes indiquées sont associées aux régressions linéaires appliquées.

Les régimes cinétiques du dépôt de BN et de BCN à partir de TEAB et de NH_3 ont été étudiés par quelques auteurs [113, 343]. En l'absence d'ammoniac, où l'azote est exclusivement fourni par le TEA, il est nécessaire d'attendre la décomposition de celui-ci (à environ 550°C) pour obtenir un dépôt de BN. En revanche, en présence de NH_3, un dépôt CVD se forme à partir de 300°C dans des conditions de CVD à basse pression (< 1 mbar). Lorsqu'il y a présence d'ammoniac, deux régimes cinétiques distincts sont observés entre 250 et 400°C et entre 700 et

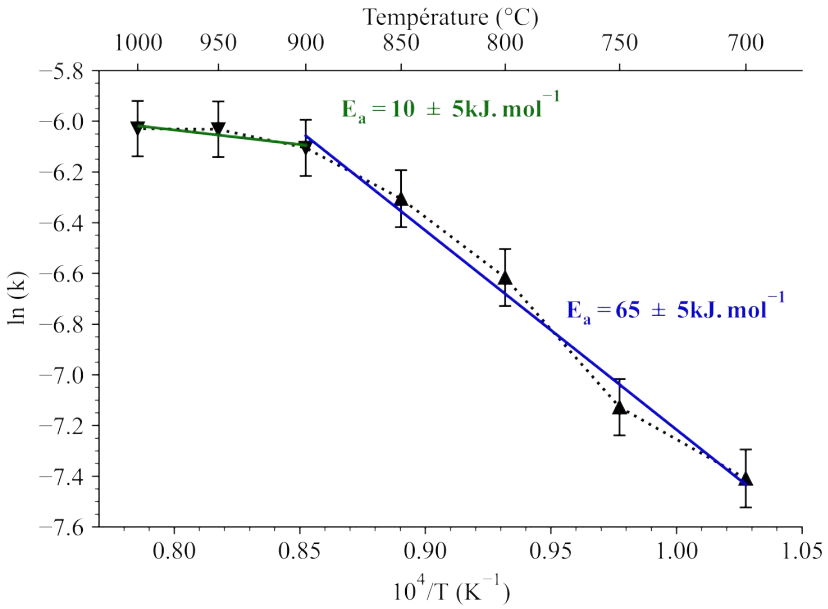


FIGURE 5.26 – Graphique d'Arrhenius du dépôt BN ex-TEAB ($Q_{tot} = 255$ sccm comprenant 100 sccm d'Argon, $\alpha = 10$, $\beta = 4,6$, $P = 200$ mbar).

850°C, avec une diminution de la vitesse de croissance entre 400 et 700°C. Les dépôts obtenus présentent des compositions similaires pour ces régimes cinétiques. Les énergies d'activation ont été déterminées pour les deux régimes, et se situent à 92 kJ.mol^{-1} et 46 kJ.mol^{-1}. Il convient de souligner que ces valeurs sont spécifiques aux conditions particulières de dépôt en LP-CVD mais semblent encadrer la valeur obtenue dans cette étude.

5.4.2.4 Proposition d'un mécanisme de décomposition

L'ajout d'ammoniac a principalement pour effet d'augmenter la proportion d'acide cyanhydrique à température équivalente. Cette espèce chimique a la capacité de fixer un atome de carbone par molécule, ce qui théoriquement pourrait permettre de limiter la présence de carbone dans le dépôt de nitrure de bore. Cependant, l'ajout d'ammoniac entraîne également une augmentation de la concentration d'acétylène, espèce participant au dépôt carboné. Par ailleurs, la température joue un rôle dans la production de ces deux espèces. Alors qu'en l'absence d'ammoniac, l'acide cyanhydrique atteint un maximum entre 800 et 900°C, la concentration d'acétylène augmente sur cette même plage de température.

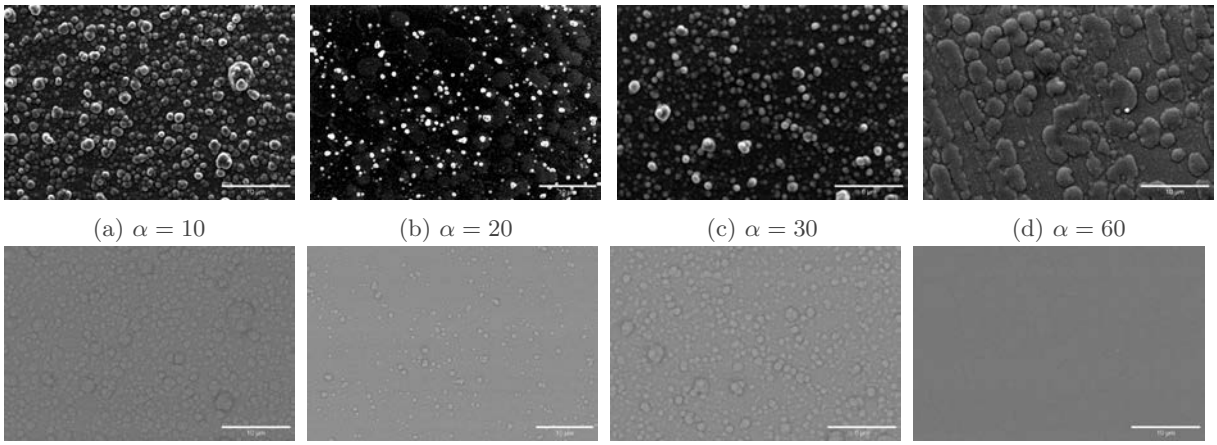
D'un autre côté et pour toutes les dilutions, la concentration en TEAB diminue entre la température ambiante et environ 500°C, laissant progressivement place au triéthylamine (TEA) puis à d'autres espèces telles que le méthane (CH_4), l'acétylène (C_2H_2), l'éthylène (C_2H_4) et l'acide cyanhydrique (HCN). Dans les dépôts BN, le bore est exclusivement apporté par le borane, qui se décompose à des températures plus élevées en bore et en dihydrogène. L'azote peut être apporté par l'atome d'azote du TEA ou de l'ammoniac. Il est difficile de déterminer la contribution respective de l'azote provenant du TEA et de l'ammoniac, mais à $\alpha = 10$ et $\alpha = 30$, aucune diminution de l'aire sous le pic de l'ammoniac n'est observée, ni la formation d'aucune espèce azotée, ce qui indique probablement que la contribution principale au dépôt azoté est attribuée au TEA, complété par l'ammoniac. Quoi qu'il en soit, il est important de noter que l'ajout d'ammoniac dans le procédé a pour effet de restreindre la présence de carbone dans le dépôt.

$$BH_3 + NH_3 \rightarrow BN + 3H_2$$

5.4.3 Dépôts en réacteur CVD

5.4.3.1 Variations de la quantité d'ammoniac

Plusieurs dépôts ont été réalisés dans le réacteur CVD sur un wafer de silicium dans le but de fournir un point de comparaison avec les dépôts CVD-LF. Un support en graphite supportant un wafer de silicium est suspendu au centre de la zone chaude du réacteur. Après le dépôt, le wafer est détaché et soumis aux différentes analyses. Quatre dilutions α sont testées (α = 10, 20, 30 et 60). Chaque expérience est réalisée dans les mêmes conditions de température (800°C) et de débit total (255 sccm). Les dépôts s'avèrent homogènes sur la surface du wafer, la figure 5.27 expose les observations MEB de ces dépôts selon la dilution α utilisée.



(a) $\alpha = 10$ (b) $\alpha = 20$ (c) $\alpha = 30$ (d) $\alpha = 60$

(e) $\alpha = 10$ (f) $\alpha = 20$ (g) $\alpha = 30$ (h) $\alpha = 60$

FIGURE 5.27 – Observations MEB des dépôts BN ex-TEAB sur wafer de silicium en réacteur CVD. (haut) micrographies en électrons secondaires et (bas) rétrodiffusés.

Les dépôts présentent une homogénéité de composition chimique avec des concentrations atomiques moyennes de B/N/C/O de 44, 19, 20 et 17%$_{at.}$, respectivement. L'analyse EDS ne permet pas de déceler une variation monotone des concentrations élémentaires des dépôts. Cependant, les surfaces varient en fonction de la dilution du TEAB dans l'ammoniac. La surface obtenue avec une dilution α = 60 présente une rugosité moindre et semble exempte d'excroissances telles que celles observées pour les autres dilutions. Pour α = 10, 20 et 30 les dépôts sont composés de nodules qui ne présentent cependant pas de variation significative de composition chimique. Les clichés en électrons rétrodiffusés sont uniformes et les analyses EDS localisées sur les nodules et à côté de ces nodules sont identiques0.

D'autres dépôts ont été réalisés à isodilution α = 10 à des températures de 700°C et 850°C. Les revêtements obtenus présentent une morphologie similaire, mais des variations de composition ont été observées. En particulier, le dépôt élaboré à 700°C présente un taux de carbone d'environ 11%$_{at.}$, nettement inférieur à ceux observés pour les dépôts à 800°C (environ 19%$_{at.}$) et 850°C (environ 22%$_{at.}$). Ces résultats confirment la nécessité de mener ces dépôts BN ex-TEAB à des températures relativement modérées afin d'éviter l'incorporation d'une proportion excessive de carbone et de se rapprocher autant que possible de la stœchiométrie du BN.

5.4.3.2 Microsonde Castaing

Les dépôts réalisés dans les conditions CVD standards sont soumis à une analyse de composition élémentaire par microsonde de Castaing. Cette technique de caractérisation permet de déterminer la composition élémentaire du dépôt à l'échelle microscopique. Elle offre une

précision supérieure pour déterminer les concentrations des éléments par rapport aux méthodes usuelles telles que l'analyse EDS.

Les échantillons sont analysés à différentes tensions d'accélération du faisceau d'électrons afin de déterminer la teneur en bore, azote, carbone et oxygène dans le dépôt. À une tension de 5 keV, seuls les éléments précédemment mentionnés sont détectés, à l'exception du dépôt $\alpha = 60$ où $1\%_{\text{mass.}}$ de silicium provenant du wafer sur lequel le dépôt a été réalisé est observée. Les substrats sont métallisés avec un dépôt de carbone, comme les échantillons de référence utilisés, afin d'obtenir des résultats moins dispersés. Ensuite, les spectres sont traités à l'aide du logiciel *Stratagem* en utilisant le mode couche mince et en simulant une couche de contamination de carbone d'environ 18 nm pour tous les échantillons. Les dépôts sont considérés comme massifs et d'une masse volumique homogène équivalente à celle du nitrure de bore hexagonal.

Les résultats des différentes analyses sont regroupés dans le tableau 5.7. Les instruments et les méthodes d'analyse utilisés permettent de quantifier les éléments avec des incertitudes de $\pm 6{,}75\%_{\text{at.}}$; $\pm 3{,}86\%_{\text{at.}}$; $\pm 0{,}48\%_{\text{at.}}$ et $\pm 0{,}96\%_{\text{at.}}$ pour le bore ; l'azote ; le carbone et l'oxygène, respectivement.

Tableau 5.7 – Récapitulatif des analyses élémentaires des dépôts BN ex-TEAB CVD par microsonde de Castaing.

Dépôts		**B**	**N**	**C**	**O**	**Total**
		(%at.)	(%at.)	(%at.)	(%at.)	(%at.)
$\alpha = 10$	$\%_{\text{mass.}}$ Brut	60,98	21,31	7,22	12,97	102,48
	$\%_{\text{mass.}}$ Normalisé	59,51	20,80	7,04	12,65	100
	$\%_{\text{at.}}$ Normalisé	65,79	17,75	7,01	9,45	100
$\alpha = 20$	$\%_{\text{mass.}}$ Brut	50,85	30,19	7,44	19,5	107,98
	$\%_{\text{mass.}}$ Normalisé	47,1	27,96	6,89	18,05	100
	$\%_{\text{at.}}$ Normalisé	54,09	24,78	7,12	14,01	100
$\alpha = 30$	$\%_{\text{mass.}}$ Brut	51,38	25,12	10,14	17,02	103,66
	$\%_{\text{mass.}}$ Normalisé	49,56	24,23	9,79	16,42	100
	$\%_{\text{at.}}$ Normalisé	56,21	21,22	9,99	12,58	100
$\alpha = 60$	$\%_{\text{mass.}}$ Brut	58,84	28,18	4,90	14,51	106,43
	$\%_{\text{mass.}}$ Normalisé	55,29	26,48	4,60	13,63	100
	$\%_{\text{at.}}$ Normalisé	62,07	22,94	4,65	10,34	100

Les résultats bruts des analyses révèlent systématiquement des concentrations atomiques supérieures à 100%. Cette observation peut être attribuée à certaines limitations ou erreurs inhérentes à la technique d'analyse utilisée. Une des raisons est la présence d'impuretés ou de contaminants dans l'échantillon, susceptibles d'interférer avec les mesures. Par exemple, la détection de certains éléments étrangers présents dans le dépôt par la microsonde de Castaing peut contribuer à une somme des concentrations atomiques supérieure à 100%. Cette situation peut également se produire lorsque la technique n'est pas suffisamment sélective pour certains éléments ou lorsqu'il y a des interférences entre les signaux d'éléments proches dans le spectre d'analyse. Des erreurs de mesure ou de calibrage peuvent également survenir lors de l'analyse,

pouvant entraîner des valeurs de concentration inexactes.

Néanmoins, les concentrations normalisées fournissent une représentation de l'évolution relative des éléments dans les différents dépôts (cf. figure 5.28). Bien qu'aucune tendance monotone ne puisse être clairement observée en fonction de la dilution α, les dépôts présentent des concentrations en carbone relativement faibles. Mis à part le point à $\alpha = 30$, la concentration en carbone décroit avec l'augmentation de la dilution. Entre $\alpha = 10$ et $\alpha = 60$, la proportion atomique de carbone chute de 34% environ. Cette observation reste consistante avec celles disponibles dans la littérature et l'analyse thermodynamique. À 800°C, de manière générale, les dépôts sont principalement composés de bore et d'azote ($^N/_B = 0,37$ en moyenne), avec des concentrations atomiques en carbone inférieures à $10\%_{at.}$. Cependant, la concentration en oxygène reste relativement élevée, entre 10 et $15\%_{at.}$. Cette présence significative d'oxygène peut principalement être attribuée à l'absorption d'oxygène par le dépôt lorsqu'il est exposé à l'atmosphère ambiante.

Les concentrations normalisées fournissent une vision relative de l'évolution des éléments dans les différents dépôts. Bien qu'il reste difficile d'évaluer l'impact de l'ajout d'ammoniac dans le système TEAB/NH_3/N_2, les dépôts élaborés à 800°C ont montré des concentrations en carbone relativement faibles et sont principalement composés de bore et d'azote. Les compositions élémentaires affichent une moyenne de $^N/_B = 0,37$ et des concentrations atomiques en carbone inférieures à $10\%_{at.}$. Cependant, une présence notable d'oxygène a été observée et peut principalement être attribuée à l'absorption d'oxygène par le dépôt lorsqu'il est exposé à l'air ambiant.

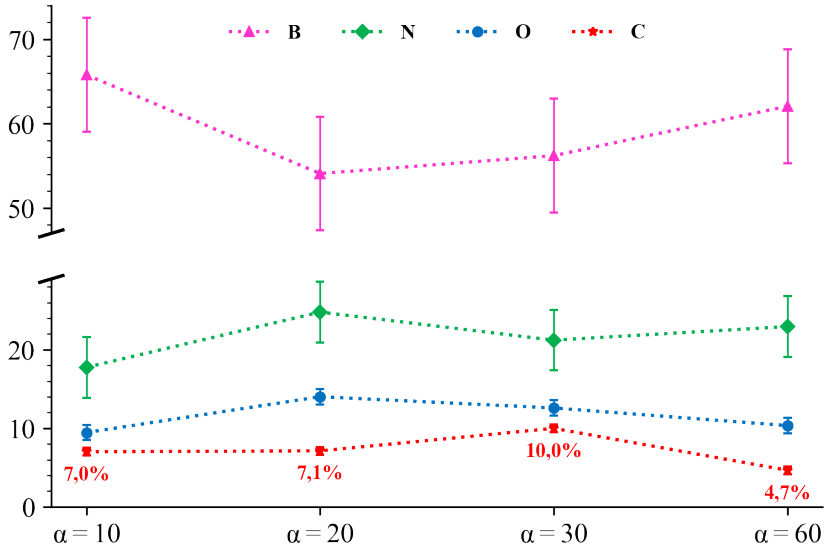


FIGURE 5.28 – Suivi des concentrations atomiques B, N, C et O des dépôts BN ex-TEAB en réacteur CVD à $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TEAB}} = 10$, 20, 30 et 60 par analyse dispersive en longueur d'onde (WDS) par microsonde de Castaing.

5.4.4 Dépôts en lit fluidisé

Le but de cette section est de démontrer la faisabilité du dépôt de BN à partir de TEAB dans des conditions de lit fluidisé. Pour cela, les échantillons utilisés sont des mélanges de fibres et de poudre avec de très faibles concentrations massiques de fibres. Dans ces conditions, l'étude ne rencontre aucune difficulté liée à la fluidisation des fibres courtes. Étant donné que l'évaporation du TEAB est délicate (risque de condensation prématurée, obstructions du diffuseur, gélification du précurseur, etc...), le système de transport du précurseur évaporé a été redessiné afin

d'acheminer efficacement le mélange N_2/TEAB évaporé jusqu'à la zone réactionnelle, tout en évitant les zones froides, la condensation et l'obstruction du diffuseur.

5.4.4.1 Conditions

Les modifications apportées ont entraîné des restrictions dans les conditions opérationnelles, notamment en ce qui concerne la température maximale d'utilisation du réacteur à lit fluidisé. Le système de diffusion a été modifié et un protocole de nettoyage complet de l'évaporateur a été mis en place. Suite à ces modifications, les dépôts ne peuvent être réalisés qu'à une température maximale de 900°C. De même, les débitmètres utilisés ne permettent pas d'atteindre des dilutions élevées ($\alpha = 11$ au maximum). En plus de ces contraintes et afin de préserver l'intégrité des éléments sensibles du lit fluidisé tels que les brides, les joints et les éléments d'étanchéité, il a également été décidé de limiter la durée des dépôts à un maximum de 2 heures. En raison des cinétiques de dépôt et de la grande surface spécifique offerte par la charge, les vitesses de dépôt (exprimées en $nm.h^{-1}$) sont très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de $nm.h^{-1}$. Le tableau 5.8 récapitule les conditions opérationnelles. Tous les dépôts sont réalisés à une température de 800 ou 900°C avec des dilutions moyennes de $\alpha = 10$ et $\beta = 1/3$. Les temps de séjour correspondants sont de l'ordre de quelques secondes et les débits sont réglés pour atteindre environ 11 fois la vitesse minimale de fluidisation.

Tableau 5.8 – Conditions opératoires des dépôts PyC ex-TEAB.

n°	Temps	T	P	Q_{tot}	α*	β**	τ_s	XU_{mf}	S
	(h)	*(°C)*	*(mbar)*	*(sccm)*	*(-)*	*(-)*	*(s)*	*(-)*	*(m^2)*
FD31	2h	800°C	200	225	12,5	0,3	4 s	10	14,24 ± 0,04
FD32	2h	900°C	200	210	11	1/3	4 s	10	14,24 ± 0,04
FD34a***	2h	800°C	200	250	10	1/3	4 s	11	14,24 ± 0,04
FD34b***	1h	800°C	200	250	10	1/3	4 s	11	14,24 ± 0,04
FD34c***	2h	800°C	200	250	10	1/3	4 s	11	14,24 ± 0,04
FD34d***	1h	800°C	200	250	10	1/3	4 s	11	14,24 ± 0,04

* $\alpha = Q_{NH_3}/Q_{TEAB}$

** $\beta = Q_{N_2}/Q_{NH_3}+Q_{TEAB}$

**** Dépôts réalisés sur la même charge*

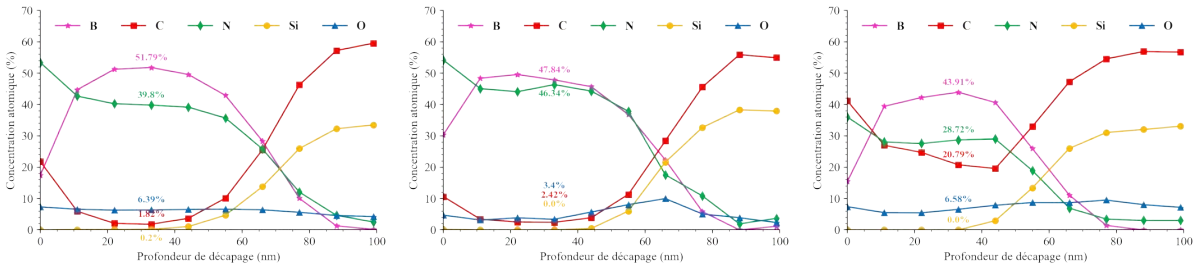
Le dépôt est réalisé en quatre étapes (FD34a, b, c et d) sur la même charge, avec une durée cumulée de 2, 3, 5 et 6 heures de dépôt, pour atteindre ainsi un dépôt « *épais* ». Toutes les étapes de dépôt sont effectuées dans les mêmes conditions, le dépôt final permettant une caractérisation microstructurale plus précise, notamment pour les observations en microscopie électronique à transmission. Il convient de rappeler que l'étude thermodynamique a révélé un effet significatif de la dilution $\alpha = Q_{NH_3}/Q_{TEAB}$ par rapport à la dilution $\beta = Q_{N_2}/Q_{TEAB}+Q_{NH_3}$ ou à la pression (P). Par conséquent, seules la température et la valeur de α seront légèrement modifiées afin de tenir compte de la sensibilité du dépôt à ces paramètres. L'objectif est, une fois de plus, de vérifier la faisabilité du dépôt en lit fluidisé et de décrire les microstructures obtenues avec le TEAB.

5.4.4.2 Caractérisations

5.4.4.2.1 AES

Les dépôts FD31, 32 et 34a se caractérisent par leur extrême finesse, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Dans ce cas, l'analyse spectroscopique des électrons Auger (AES) s'avère particulièrement adaptée de par sa résolution spatiale et sa meilleure quantification par rapport aux analyses EDS, par exemple. La figure 5.29 présente le suivi des éléments chimiques B, N, Si, C et O par décapage de la surface des particules revêtues. On observe tout d'abord une zone superficielle contaminée, caractérisée par des taux élevés d'azote et de carbone. Ensuite, une deuxième zone correspondant à un dépôt d'environ 50 nm est observée, suivie d'une dernière zone correspondant au substrat de SiC.

Le dépôt obtenu à 800°C et $\alpha = 10$ (cf. figure 5.29a, dépôt FD34a) présente des concentrations atomiques d'azote et de bore de 40%$_{at.}$ et 52%$_{at.}$ respectivement, soit un ratio $^N/_B = 0,77$. Le dépôt contient également 6%$_{at.}$ de carbone et 2%$_{at.}$ d'oxygène. L'augmentation de la dilution α (cf. figure 5.29b, dépôt FD31) a un effet positif sur la stœchiométrie du nitrure de bore, car le ratio $^N/_B$ atteint 0,97 dans ce cas. La concentration atomique de carbone reste inchangée tandis que celle d'oxygène est réduite d'environ moitié. En revanche, l'augmentation de la température (passant de 800 à 900°C, cf. figure 5.29c, dépôt FD32) entraîne une augmentation drastique de la proportion de carbone (21%$_{at.}$) et une diminution du ratio $^N/_B$ à 0,65.



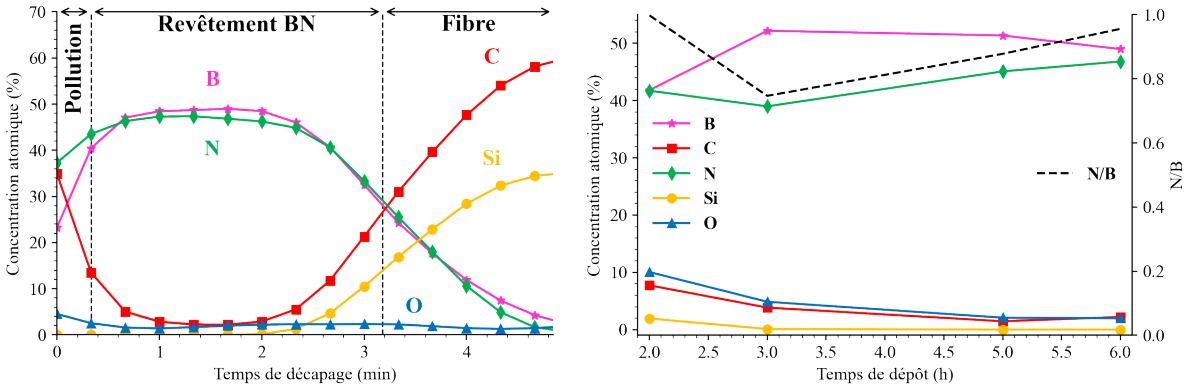
(a) (b) (c)

FIGURE 5.29 – Profils en profondeur par AES sur les dépôts a) FD34a, b) FD31 et c) FD32 BN ex-TEAB.

Les résultats obtenus pour les dépôts réalisés à des températures de 800 et 900°C sont en accord avec les calculs thermodynamiques, qui prévoient une augmentation de la proportion de carbone dans les dépôts BN entre 800 et 900°C, ainsi qu'avec les précédentes analyses en condition CVD standard. En supposant que les prévisions des calculs thermodynamiques restent valables entre 900 et 1000°C, il est attendu qu'une augmentation de la température de dépôt au-delà de 900°C entraîne une augmentation encore plus importante de la teneur en carbone. Cependant, cette tendance s'inverse à des températures encore plus élevées (> 1200°C), mais ces conditions ne sont pas accessibles avec les moyens de chauffe utilisés sur le réacteur à lit fluidisé. Par ailleurs, l'augmentation de la dilution constitue également un moyen efficace d'améliorer la stœchiométrie des dépôts et de réduire la présence de carbone. Malheureusement, les débitmètres installés ne permettent pas de travailler avec des taux de dilution supérieurs à environ 10.

Dans le but d'obtenir un dépôt d'épaisseur plus importante tout en préservant l'intégrité du réacteur, plusieurs cycles de dépôts ex-TEAB ont été réalisés sur la même charge afin d'atteindre une épaisseur cible d'environ 100 nm. Les cycles sont entrecoupés de phases de remise à l'air du réacteur et d'un nettoyage complet de l'évaporateur et de tous les conduits utilisés pour l'acheminement du précurseur liquide évaporé, afin de prévenir d'éventuelles obstructions (observées lors de dépôts plus longs). La charge est donc exposée à l'air pendant au moins 1 jour entre chaque cycle. Un échantillon est prélevé après chaque cycle, puis analysé par

spectrométrie d'électrons Auger. La figure 5.30 présente tout d'abord l'analyse AES réalisée sur FD34d, correspondant à un dépôt cumulatif de $2+1+2+1=6$ heures de dépôt, puis les concentrations atomiques de chaque constituant au cœur des 4 dépôts FD34a, b, c et d. Sur la figure 5.30a, après une première couche de pollution, le dépôt présente une quasi-stœchiométrie ($^{N}/_{B} = 0,96$) avec une faible quantité de carbone ($< 5\%_{\text{at.}}$ environ) et une concentration en oxygène également très faible ($< 3\%_{\text{at.}}$ environ). Le suivi des concentrations au cœur du dépôt (cf. figure 5.30b) révèle également des proportions quasi stœchiométriques entre le bore et l'azote, ainsi qu'une diminution des concentrations atomiques de carbone et d'oxygène au fur et à mesure des dépôts successifs.



(a) (b)

FIGURE 5.30 – a) Profil en profondeur par AES sur une fibre et b) composition à cœur des dépôts 2, 3, 5 et 6h BN ex-TEAB.

Le dernier dépôt présente une composition élémentaire satisfaisante, avec une quasi-stœchiométrie du BN, une faible teneur en carbone et une concentration réduite en oxygène. Les conditions de dilution et de température : $\alpha = 10$ et $T = 800$°C sont donc choisies, bien qu'elles entraînent une cinétique de dépôt très faible (17 nm.h^{-1} environ). Dans de telles conditions, la réalisation d'un dépôt atteignant l'épaisseur cible de 500 nm (pour l'application) prendrait au moins 30 heures. En tenant compte du débit massique de TEAB et en supposant que le dépôt est exclusivement constitué de nitrure de bore hexagonal, il est possible de calculer le rendement de réaction :

$$\eta_{BN} = \frac{e S_s m \rho_{h\text{-}BN} M_{TEAB}}{q^m_{TEAB} M_{BN} t} \tag{5.3}$$

Avec l'épaisseur du dépôt : $e = 105 \pm 1$ nm ; la surface spécifique de la charge : $S_s = 3,56 \pm 0,01$ 10^{-2}m^2.g^{-1} ; la masse de la charge : $m = 400 \pm 10$ g ; la masse volumique supposée du dépôt : $\rho_{h\text{-}BN} = 2,25 \pm 0,10$ g.cm^{-3} ; les masses molaires du précurseur et du dépôt : M_{TEAB} et M_{BN} ; le débit massique du TEAB : $q^m_{TEAB} = 5,2 \pm 0,3$ g.h^{-1} et enfin la durée du dépôt : $t = 6,0 \pm 0,2$h. On obtient ainsi un rendement de réaction égal à $50 \pm 4\%$. Ce rendement est acceptable par rapport à ceux observés en conditions CVD standard (20% généralement) mais reste faible par rapport à ceux rapportés dans le cas des dépôts CVD-LF (supérieurs à 80%).

5.4.4.2.2 XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est employée dans cette étude, pour caractériser l'environnement chimique du dépôt FD34d. Les figures 5.31a, 5.31b et 5.31c présentent les déconvolutions obtenues à partir des spectres XPS à cœur du dépôt dans les régions du bore, de l'azote et du carbone. La figure 5.31d illustre le suivi des concentrations atomiques des différents éléments en fonction du temps de décapage. L'analyse de la composition

élémentaire révèle une stœchiométrie entre le bore et l'azote ainsi qu'une faible contamination au carbone et à l'oxygène.

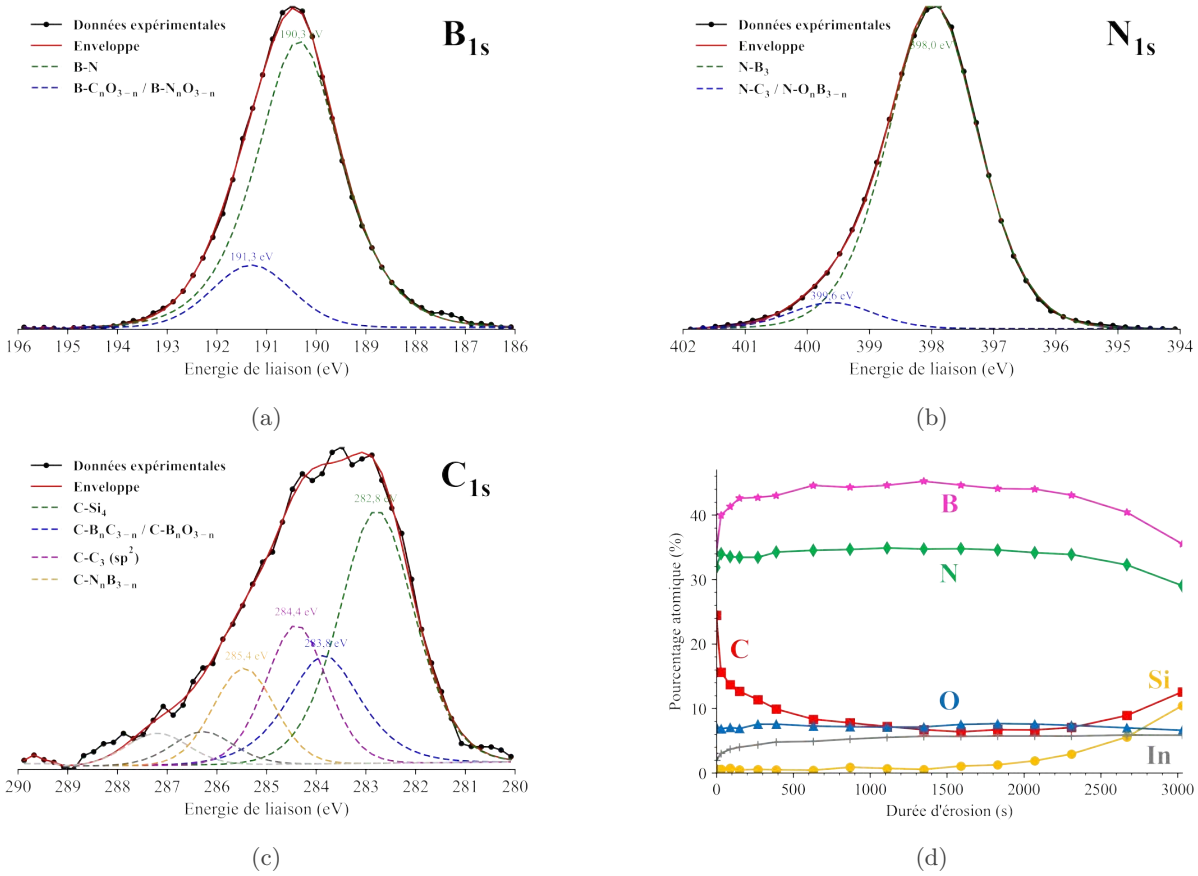


FIGURE 5.31 – a) Suivi des régions a) B_{1s}, b) N_{1s}, c) C_{1s} en XPS et d) des concentrations atomiques en fonction du décapage.

La région de détection du bore (B_{1s}) affiche majoritairement des liaisons B-N_3 à hauteur de 39%$_{at.}$ avec la présence minoritaire de liaisons du bore avec le carbone ou l'oxygène à hauteur de 7%$_{at.}$. En revanche, la déconvolution indique une absence des composantes attribuées au bore libre, au carbure de bore (B_4C) ou à l'oxyde de bore (B_2O_3).

La déconvolution du spectre de la région de l'azote (N_{1s}) présente un pic principal à 398,0 eV attribué à l'environnement N-B_3 (comme dans le h-BN). Cette valeur est proche de celle habituellement rapportées dans la littérature autour de 398 eV [346], d'autres auteurs rapportent un décalage de cette valeur pour les dépôts BN CVD [274]. Contrairement aux résultats décrits par Puyoo *et al.* sur des dépôts de nitrure de bore CVD ex-BCl_3, le dépôt BN ex-TEAB présente un environnement chimique de l'azote essentiellement constitué de liaison N-B_3, tandis que Puyoo *et al.* observent plusieurs autres composantes à des énergies plus élevées, révélant une variété d'environnements atomiques (N-B_2C, N-BC_2, N-C_3 et des sites partiellement oxydés).

La déconvolution du spectre de la région du carbone (C_{1s}) affiche une allure complexe, le carbone forme beaucoup de liaisons qui se traduisent par des spectres XPS très complexes. Les pics des spectres sont centrés autour des régions de composition C-B_nC_{3-n}, C-B_nO_{3-n} et C-N_nB_{3-n}. Une légère contribution des liaisons de type C-C_3 sp^2 apparaît vers 284,4 eV.

L'environnement chimique à cœur du dépôt BN peut être résumé comme suit (cf. tableau 5.9). Tandis que la région de l'azote indique une coordination avec le bore principalement, la région du carbone suggère des environnements atomiques partagés avec l'azote et le bore.

Enfin, l'environnement atomique de l'oxygène (non présenté ici) suggère aussi des liaisons avec le carbone, mais aussi avec l'hydrogène.

TABLEAU 5.9 – Tableau récapitulatif des éléments et des liaisons chimiques détectés par XPS.

Élément/Liaison	Pic	FWHM	Aire	Concentration
	(eV)	*(eV)*	*(CPS.eV)*	*(%at.)*
B1s	**189,70**	**2,17**	**31218,71**	**46,24**
B-N_3	190,35	2,02	26255,87	39,08
B-C_nO_{3-n}/B-N_nO_{3-n}	191,30	1,89	4987,19	7,43
N1s	**397,16**	**1,80**	**81599,37**	**37,31**
N-B_3	397,97	1,70	75807,12	34,84
N-C_3 /N-O_nB_{3-n}	399,61	1,55	5209,76	2,40
O1s	**531,46**	**2,21**	**26424,08**	**8,20**
O=C	532,27	2,12	24024,82	7,50
O-C	534,29	1,47	1497,12	0,47
C1s	**282,70**	**3,41**	**9458,34**	**7,21**
C-Si_4	282,78	1,77	3929,64	3,01
C-B_nC_{3-n}/C-B_nO_{3-n}	283,84	1,73	1703,14	1,31
C-C_3 (sp^2)	284,40	1,44	1733,89	1,33
C-N_nB_{3-n}	285,45	1,46	1195,13	0,92
C-O-C	286,28	1,44	415,11	0,32
C=O	287,20	1,46	400,29	0,31
Si2p	**99,82**	**2,36**	**1247,32**	**1,04**
Si-C_4	100,53	1,60	1223,49	1,03

5.4.4.2.3 MET

Le dernier dépôt fractionné (FD34d) est caractérisé par microscopie en transmission dans le but de vérifier l'état structural du dépôt et détecter d'éventuelles interfaces entre les dépôts successifs. Il est important de souligner que, en présence d'oxygène (ou d'air) et à pression atmosphérique, le bore peut subir une oxydation et former de l'oxyde de bore (B_2O_3) ou de l'acide borique (H_3BO_3). De même, l'azote aura tendance à se recombiner pour former du diazote gazeux (N_2). Entre chacun des 4 dépôts effectués, la charge est systématiquement exposée à l'air.

Les observations MET révèlent en premier lieu l'absence d'interface pendant le processus de dépôt (cf. figure 5.32a). Le dépôt est continu et ne présente aucune variation morphologique ni discontinuité dans les franges de BN-sp^2. L'épaisseur du dépôt est d'environ 100 nm, conformément aux attentes, et il adhère uniformément sur toutes les zones analysées. Les observations révèlent également la présence de fragments de fibres inclus dans le dépôt (cf. figures 5.32b, 5.32c, 5.32d et 5.32e). Ces fragments varient en taille, allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres, et sont incrustés dans le dépôt. Les images à haute résolution

révèlent une meilleure organisation des premiers plans de BN sp^2 autour de ces fragments (cf. figure 5.32e), avec des premiers plans parallèles à la surface.

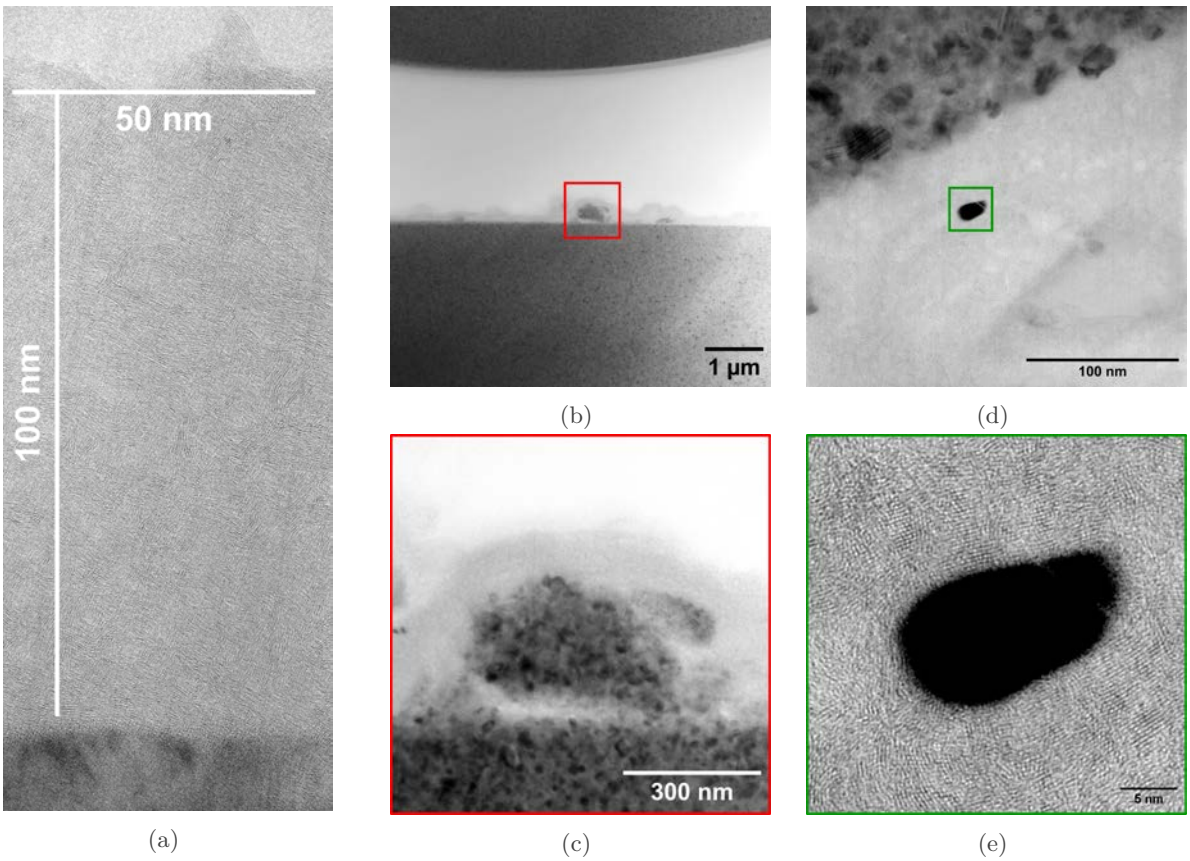


FIGURE 5.32 – Observations MET-HR du dépôt BN ex-TEAB. a) Tranche du dépôt en fond clair, inclusions de fragments de fibres nanométriques b) et c) en fond clair, d) et e) haute résolution.

L'origine de ces fragments pourraient résulter de phénomènes *in-situ*, comme l'attrition ou l'abrasion de la charge due aux chocs interparticulaires pendant le processus de fluidisation. Ils pourraient également provenir de phénomènes *ex-situ* lors des étapes de tamisage (qui permettent de séparer la charge des billes de zircone entre chaque cycle) ou de manipulation de la charge (comme le déversement de la charge dans les tamis, le remplissage de la colonne, etc...). Puisque de tels fragments inclus dans le dépôt n'ont pas été observés dans d'autres cas, l'hypothèse de phénomènes *ex-situ* est privilégiée. La répétition des manipulations de la même charge peut conduire à sa dégradation, notamment pendant les étapes de tamisage.

La figure 5.33 présente les principales observations MET du dépôt BN ex-TEAB. Les images en fond noir révèlent la présence de petits domaines nanométriques cristallisés, tandis que les images en fond clair ne montrent aucun contraste de composition. Les clichés de diffraction électronique révèlent un motif de diffraction sous forme d'anneaux. Un premier anneau diffus à $d \approx 3,5$ Å, caractéristique du BN. L'angle d'orientation suggère un dépôt isotrope ($OA > 90°$). Un deuxième anneau tacheté à $d \approx 2,5$ Å est quant à lui caractéristique du SiC de la fibre. En effet, le diaphragme objectif a été ouvert sur 400 nm, puisque le dépôt est épais de 100 nm, les clichés DEAS révèlent inévitablement les fibres SiC. Cet anneau est par ailleurs bien repérable par l'orientation très marquée de certains grains de plusieurs dizaines de nanomètres (les taches très claires). Enfin, les clichés HR ne révèlent pas de différence significative entre les premiers et les derniers stades du dépôt. Les franges du BN sp^2 sont distordues, très localement empilées sur quelques franges et étendues sur quelques nanomètres ($L_c = 2,3 \pm 0,5$ nm). Bien que le dépôt soit très peu organisé, il est adhérent, uniforme en épaisseur et recouvrant.

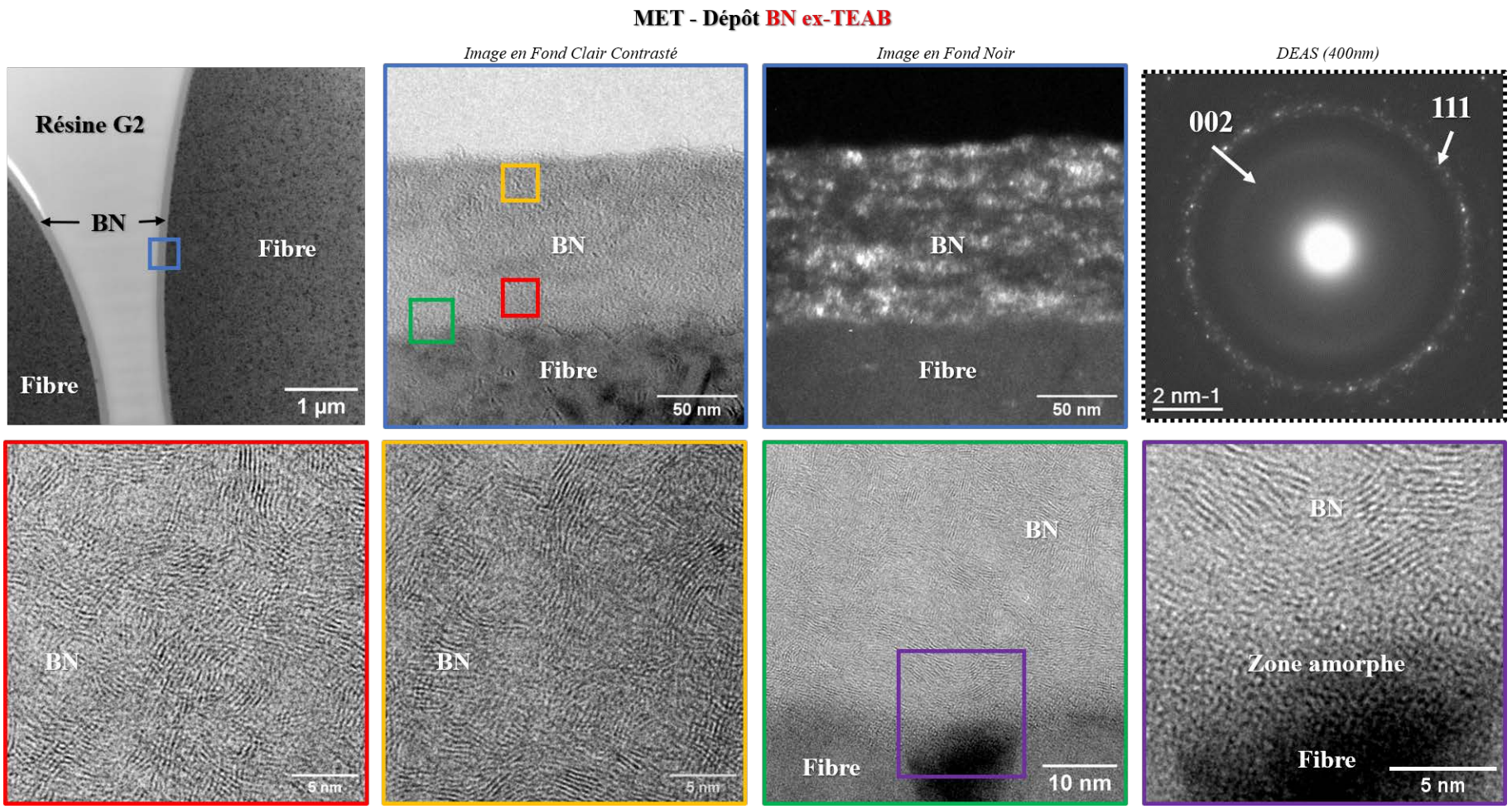
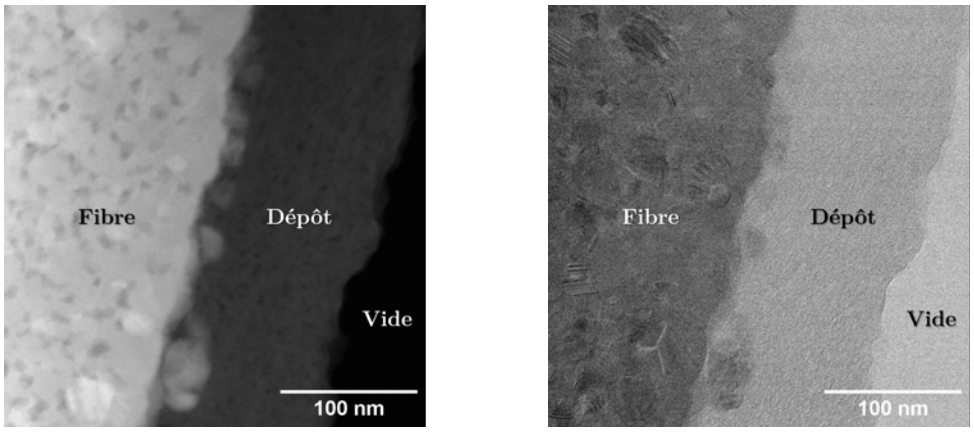


FIGURE 5.33 – Observations MET des dépôts BN ex-TEAB.

5.4.4.2.4 EELS

Le dépôt BN ex-TEAB est caractérisé par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). L'utilisation de cette technique présente divers avantages significatifs. Tout d'abord, l'analyse EELS permet une caractérisation quantitative (et relative) de la composition chimique du dépôt à l'échelle nanométrique. De plus, les spectres peuvent fournir des renseignements sur la masse volumique et l'organisation atomique du matériau. Ensuite, le microscope en transmission utilisé pour ces analyses permet d'acquérir des images dans le mode d'imagerie HAADF, qui fournissent des informations complémentaires aux images à fonds clair et sombre. La détermination quantitative des éléments est une opération complexe qui dépend des méthodes de traitement utilisées. Afin de minimiser les potentielles erreurs associées aux méthodes d'analyse des spectres, la majorité des prochains résultats seront analysés de façon relative. La méthode de traitement est décrite au Chapitre 2 dans la section 2.2.2.5.

Cette analyse est divisée en trois caractérisations complémentaires. Dans un premier temps, le dépôt est analysé dans son ensemble (échelle globale $\approx 300 \times 300$ nm^2), cette première approche renseigne sur la composition moyenne du revêtement (cf. figure 5.34). Dans un deuxième temps, la caractérisation se focalise sur l'interface entre le substrat et le dépôt (échelle locale $\approx 30 \times 30$ nm^2) et apporte cette fois des informations sur la surface des fibres et les premiers plans de BN (cf. figure 5.36). Enfin, l'analyse EELS se concentre sur les hétérogénéités à cœur du dépôt à l'échelle locale également (cf. figure 5.38).

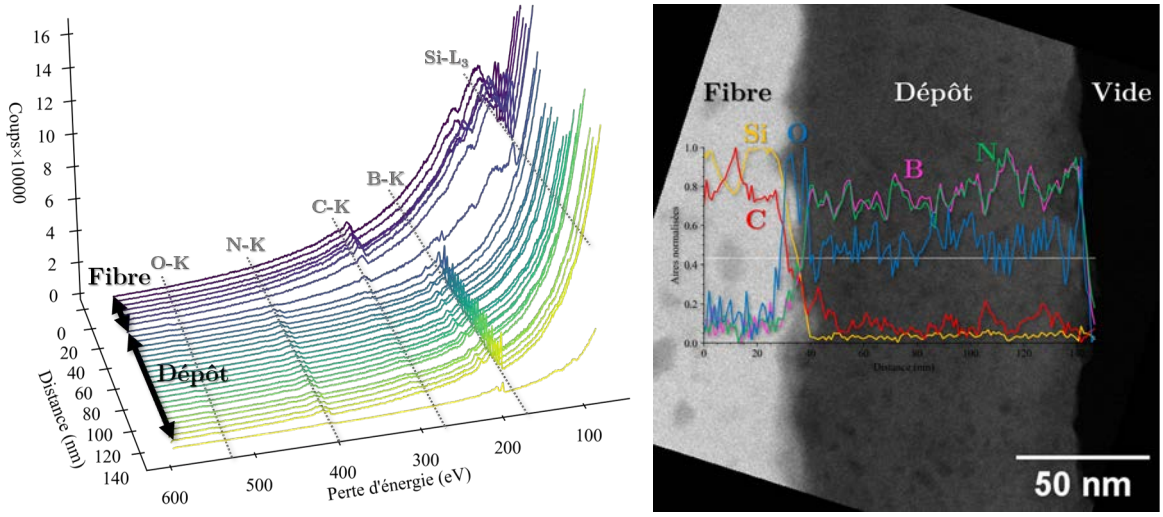


(a) (b)

FIGURE 5.34 – Images a) STEM-ADF et b) à fond clair du dépôt à l'échelle globale.

À l'échelle globale, les clichés STEM-ADF (cf. figure 5.34a) révèlent un dépôt hétérogène composé de taches avec des niveaux de gris plus élevés. Une première analyse, effectuée en balayant le faisceau électronique le long d'une ligne allant de la fibre jusqu'au bord externe du dépôt, révèle une composition constante en bore, carbone, azote et oxygène dans le dépôt (cf. figure 5.35b). Alors que les aires sous les pics correspondant au bore et à l'azote varient dans la même proportion, celle sous le pic du carbone semble varier de manière opposée à celles du bore et de l'azote. Cette observation peut signifier des déficits en nitrure de bore compensés par une augmentation de la concentration en carbone (co-dépôt BN/C). Une observation globale à cœur du dépôt suggère une composition de 41,0%$_{at.}$ de bore, 47,2%$_{at.}$ d'azote, 5,0%$_{at.}$ de carbone et 6,7%$_{at.}$ d'oxygène ($^N/_B = 0,87$). Ces résultats sont en accord avec les précédentes analyses AES (cf. section 5.4.4.2.1) qui indiquent une composition à cœur du dépôt de 49,0%$_{at.}$ de bore, 46,8%$_{at.}$ d'azote, 2,2%$_{at.}$ de carbone et 2,0%$_{at.}$ d'oxygène ($^N/_B = 0,96$).

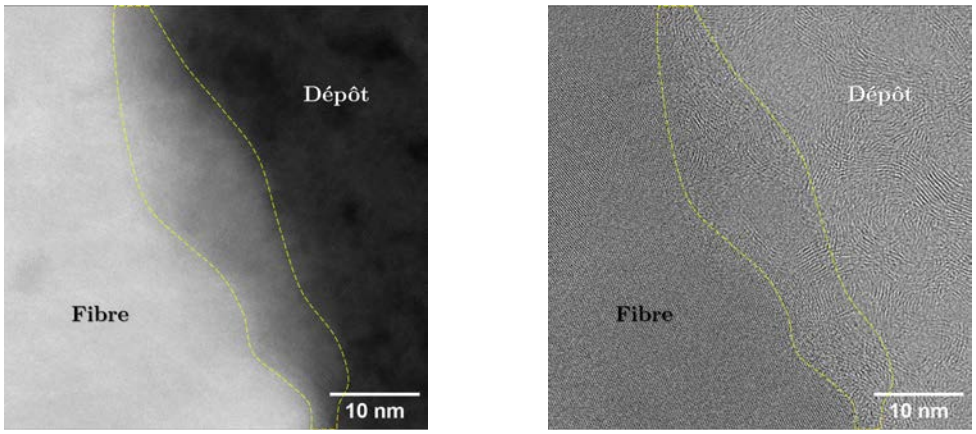
À l'interface fibre/dépôt, on observe ponctuellement des zones plus claires d'environ une dizaine de nanomètres (cf. figure 5.36a, zone encadrée en jaune). Ces zones coïncident avec les



(a) (b)

FIGURE 5.35 – a) Spectres EELS bruts le long de la ligne de profil (trait blanc). b) Intensités normalisées des éléments Si, B, C, N et O le long de la ligne de profil.

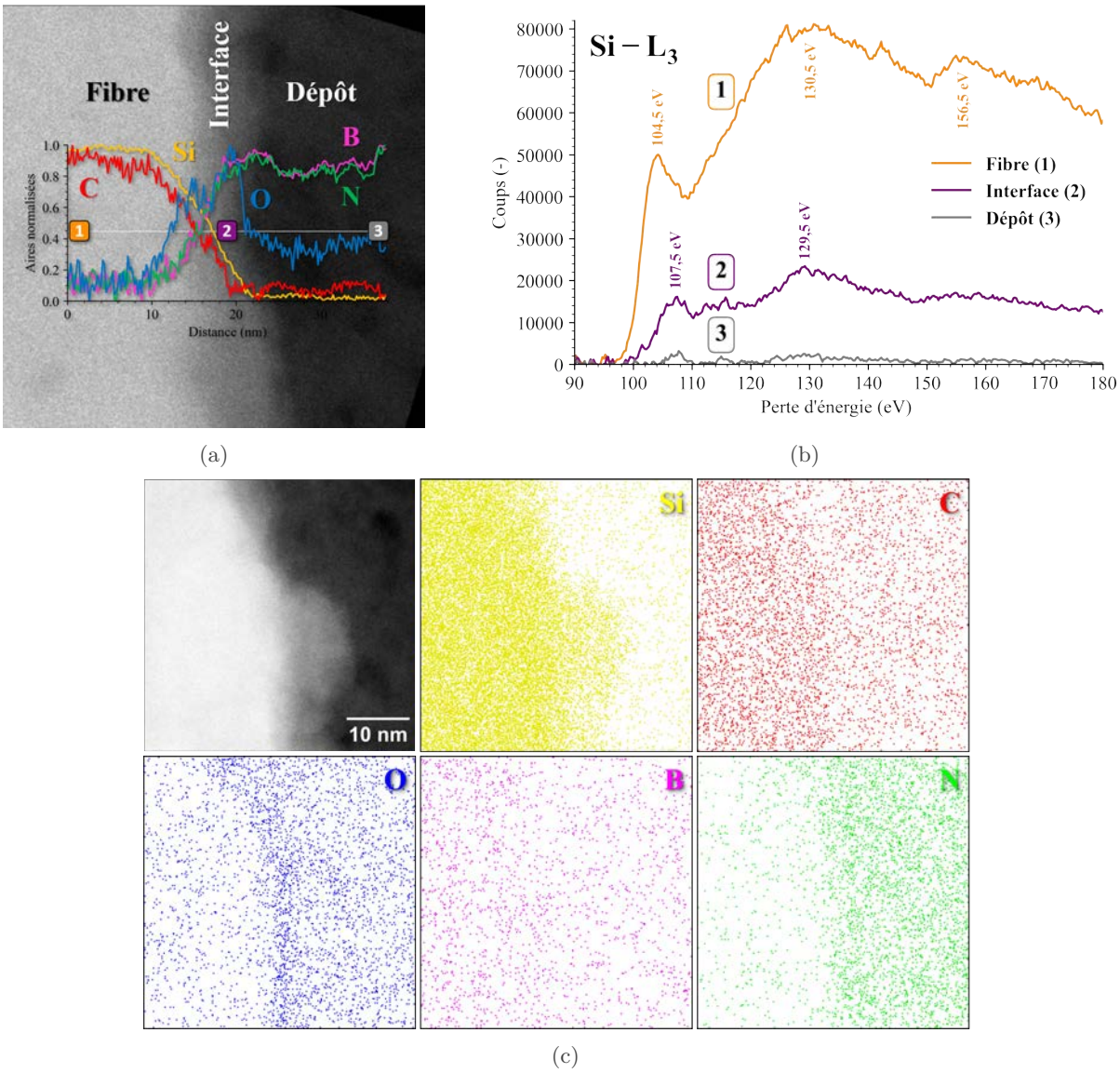
régions amorphes qu'il est possible de deviner entre les franges rapprochées du SiC (à gauche sur la figure 5.36b) et les plans distordus sp^2 du BN (à droite sur la figure 5.36b).



(a) (b)

FIGURE 5.36 – a) Images STEM-ADF et b) à fond clair de l'interface fibre/dépôt à l'échelle locale.

À l'interface entre la fibre et le dépôt, on observe une augmentation significative de la concentration en oxygène, avec une concentration atomique plus importante qu'à cœur du dépôt (cf. figure 5.35b). Cette variation est également observée à l'échelle globale (cf. figure 5.35b). Une ligne de profil est réalisée à cette interface, les spectres EELS révèlent la présence de pics de silicium différents de ceux observés au niveau de la fibre (cf. figure 5.37b). Trois spectres sont extraits de cette ligne de profil au niveau de la fibre SiC, de l'interface fibre/dépôt et du dépôt BN. Dans la fibre, les spectres à proximité des pics caractéristiques du silicium sont classiques par rapport à ceux rencontrés dans la littérature (pic à 104,5 eV). Au niveau de l'interface, les spectres EELS présentent un pic du silicium décalé de 3 eV à 107,5 eV environ. Ce déplacement de l'intensité suggère une coordination partielle avec l'oxygène, typique des oxydes SiO_x sous-stœchiométriques ($x < 2$) [347]. L'analyse STEM-EDS (cf.figure 5.37c) confirme une concentration locale importante en oxygène à l'interface fibre/dépôt par rapport au dépôt ou à la fibre. Il est également probable que l'interface soit constituée de SiO_xN_y ou $SiB_xO_yN_2$.



(a) (b)

(c)

FIGURE 5.37 – a) Intensités normalisées des éléments Si, B, C, N et O le long de la ligne de profil (trait blanc). b) Spectres EELS corrigés, extraits dans (1) la fibre, (2) l'interface et (3) le dépôt. c) Cartographie STEM-EDS à l'interface fibre/dépôt.

L'interface entre la fibre et le dépôt exhibe des régions amorphes riches en silicium et en oxygène, avec une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres. Cette observation peut être comparée aux résultats antérieurs obtenus avec les dépôts PyC ex-EtOH, où une région amorphe à l'échelle nanométrique avait été détectée. La formation de cette couche SiO_x peut être attribuée au processus de désensimage par traitement thermique, où la surface des fibres courtes est partiellement oxydée en présence d'air à une température de 600°C. Cependant, cette couche ne semble pas avoir d'impact sur la capacité du dépôt BN à adhérer à la fibre.

À l'échelle locale, dans le dépôt, les images STEM-HAADF et STEM-ADF mettent en évidence la présence de taches plus sombres réparties de façon homogène (cf. figures 5.38a et 5.38b). Les images à haute résolution révèlent une perte de la structure de franges sp^2, avec une correspondance entre les taches sombres et les zones amorphes (cf. figure 5.38c). Les spectres de pertes faibles et de cœur suggèrent un changement de la masse volumique atomique. En effet, la ligne de profil indique une variation de l'intensité du pic ZL qui reflète l'évolution du signal traversant l'échantillon. Au centre de la tâche, l'intensité du ZL augmente, indiquant une masse volumique atomique plus faible (plus de signal transmis) par rapport aux régions adjacentes.

Cette information peut être interprétée de différentes manières. Si l'on suppose une composition uniforme (c'est-à-dire une masse volumique constante), la variation de l'intensité du ZL peut être attribuée à une variation de l'épaisseur de l'échantillon. En revanche, si l'on suppose une épaisseur constante, la variation de l'intensité du ZL peut être attribuée à une variation de la masse volumique atomique, ce qui signifie une variation de la composition élémentaire ou de la structure du matériau. À ce stade de l'analyse, il n'est pas possible de déterminer la cause de cette variation. Cependant, il est possible de calculer, sans hypothèse supplémentaire, le rapport logarithmique relatif entre l'épaisseur (t) et le libre parcours moyen des électrons dans le matériau étudié (λ) : $ln\,(t/\lambda)$ (également connu sous le nom de nombre moyen d'événements de diffusion par électron incident). Cette quantité est proportionnelle au rapport des intensités du ZL (I_0) et de la somme du ZL et des diffusions inélastiques (I_t).

$$\frac{t}{\lambda} = -ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \tag{5.4}$$

L'observation du nombre moyen d'événements de diffusion par électron incident concorde avec les résultats présentés dans les figures 5.38a, 5.38b et 5.38c. Le dépôt se compose de régions sombres dispersées de manière uniforme sur tout le dépôt. La figure 5.38d affiche l'évolution du rapport t/λ en fonction de la position le long de la ligne de profil. Il apparaît clairement que les régions sombres présentent une diminution significative de la moyenne des événements de diffusion par électron incident (zone entre 8 et 16 nm environ). Ce comportement est à nouveau observé vers 20 nm où, là encore, une nouvelle zone sombre apparaît. Proche de 4 nm, la ligne de profil semble traverser une zone de contraste plus clair pour laquelle le ratio logarithmique des intensités I_0 et I_t est le plus grand. En d'autres termes, tandis que les régions claires traduisent des zones de masse volumique atomique importantes, les régions sombres correspondent à des diminutions de la masse volumique atomique moyenne du dépôt.

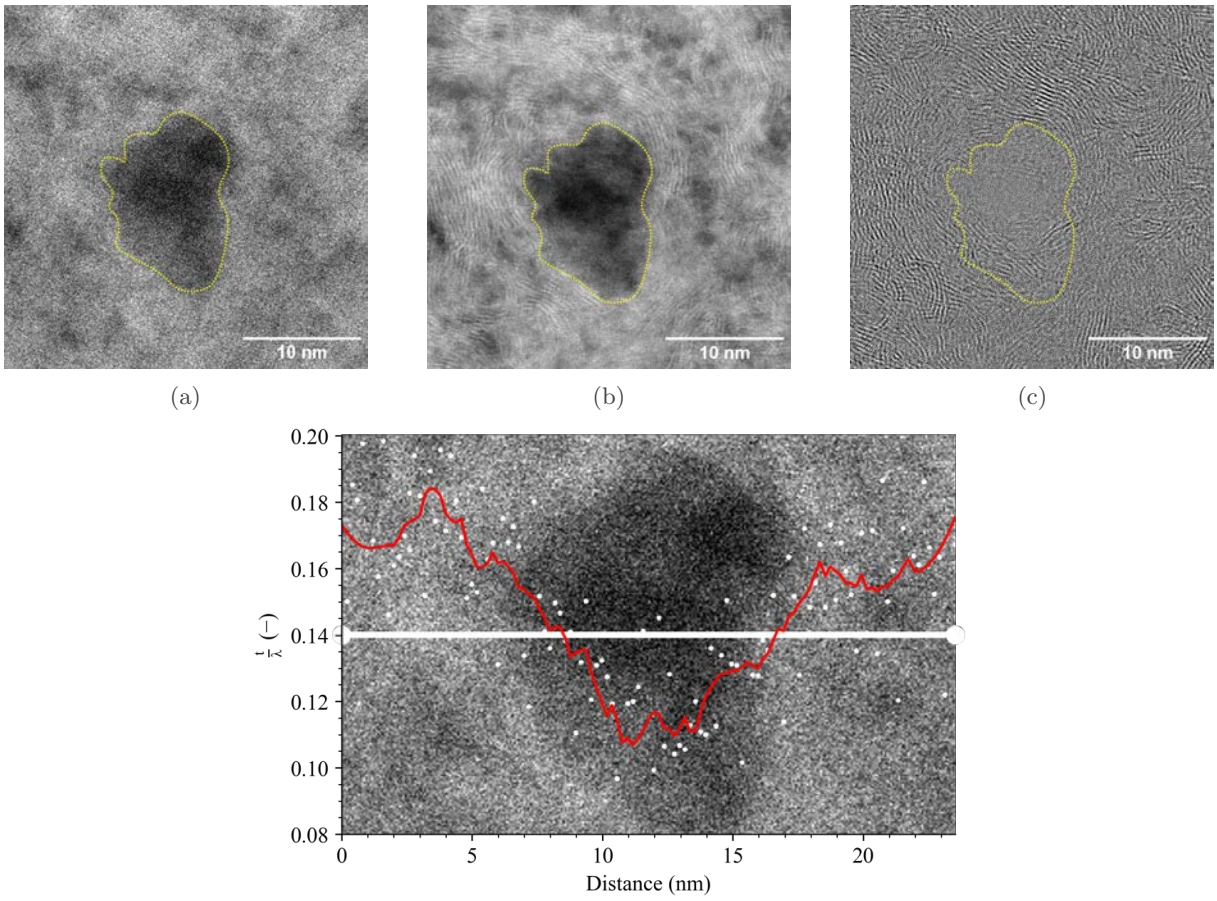
Les spectres de pertes de cœur révèlent une variation significative des pics caractéristiques du bore au passage de ces taches sombres. Fondamentalement, lors du processus d'ionisation, un électron du nuage électronique subit une transition d'un état de cœur de type *1s* vers des états inoccupés situés dans la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi. Ces états inoccupés sont spécifiquement associés à des orbitales de symétrie p_z (désignées π^*) ou p_x, p_y (désignées σ^*). Ainsi, le spectre au seuil K du bore illustre les transitions entre les états *1s* du cœur et les états de type π^* et σ^*. Ces transitions se manifestent sur le spectre EELS sous la forme de deux pics distincts : l'un situé à environ 194 eV correspond aux transitions π^*, tandis que l'autre, situé à environ 202 eV, correspond aux transitions σ^*. Il apparaît important de caractériser ces pics dans la mesure où leur intensité, leur position énergétique, leur largeur ainsi que leur énergie de seuil reflètent la masse volumique projetée des états dans la bande de conduction, c'est-à-dire l'environnement électronique, cristallographique et chimique.

Les amplitudes respectives de ces pics affichent une variation le long du profil. Aux bords de la tache sombre (cf. figure 5.39c), le pic π^* (tracé en rouge) est plus intense que le pic σ^* (tracé en vert). Cette tendance s'inverse au centre de la tâche (cf. figure 5.39d). Afin de quantifier cette variation, deux ajustements sont réalisés à proximité de ces deux pics en utilisant deux fonctions gaussiennes de type :

$$y_{i,i=1,2} = \frac{A_i}{\sigma_i\sqrt{2\pi}}.exp\left(\frac{(x-x_{0_i})^2}{\sigma_i^2}\right) \tag{5.5}$$

La première gaussienne, notée 1 correspond à l'ajustement sur le pic π^* tandis que la deuxième gaussienne, notée 2 correspond à l'ajustement sur le pic σ^*. La figure 5.39e présente l'évolution du paramètre $A_1\sigma_2/A_2\sigma_1$ représentatif du ratio des intensités des pics π^* et σ^*.

Des études antérieures sur les dépôts BN sur fibres Nicalon ont révélé la présence de



(a) (b) (c) (d)

FIGURE 5.38 – a) Image STEM-HAADF, b) STEM-ADF et c) HR des taches dans le dépôt BN. d) Suivi du paramètre t/λ en fonction de la position sur la ligne de profil (points blancs avec moyenne mobile en rouge).

zones chimiquement hétérogènes riches en carbone à l'intérieur du dépôt [348]. En utilisant des cartographies élémentaires filtrées en énergie (MET-FE), Pippel *et al.* ont observé la distribution du carbone et du bore. Il s'avère que la majorité du carbone contenu dans la couche de BN précipite sous forme de nanoclusters (taches sombres ADF) entre les nanocristaux de BN. Cependant, la comparaison avec d'autres images a révélé la présence d'une certaine quantité de carbone dans les zones de BN, peut-être incorporée dans la structure du BN hexagonale.

Pour une meilleure compréhension de ces résultats, les auteurs ont effectué une analyse détaillée des pics du carbone. Contrairement au spectre EELS du carbone amorphe, le pic π^* du carbone dans la couche de BN est légèrement plus intense et le pic σ^* est plus net. Ces observations indiquent que le carbone dans le revêtement est plus graphitisé que dans un film amorphe. De plus, l'apparition des pics du carbone est décalée d'environ 2 eV par rapport au spectre de référence du carbone amorphe. Cette différence peut être interprétée par une énergie de liaison plus faible du carbone incorporé dans le BN(C), le carbone est entouré d'atomes de bore ayant une électronégativité inférieure à celle du carbone dans le graphite. Ce résultat est cohérent avec les profils de composition. Dans certaines régions du revêtement, la différence entre les teneurs en bore et en azote ne peut pas être compensée uniquement par l'oxygène, ce qui suggère une incorporation de carbone pour compléter la structure hexagonale du BN.

Dans notre cas, le signal du carbone est faible et il est difficile de caractériser les pics π^* et σ^*. En revanche, la même méthodologie est utilisée ici sur le pic du bore. La figure 5.39e

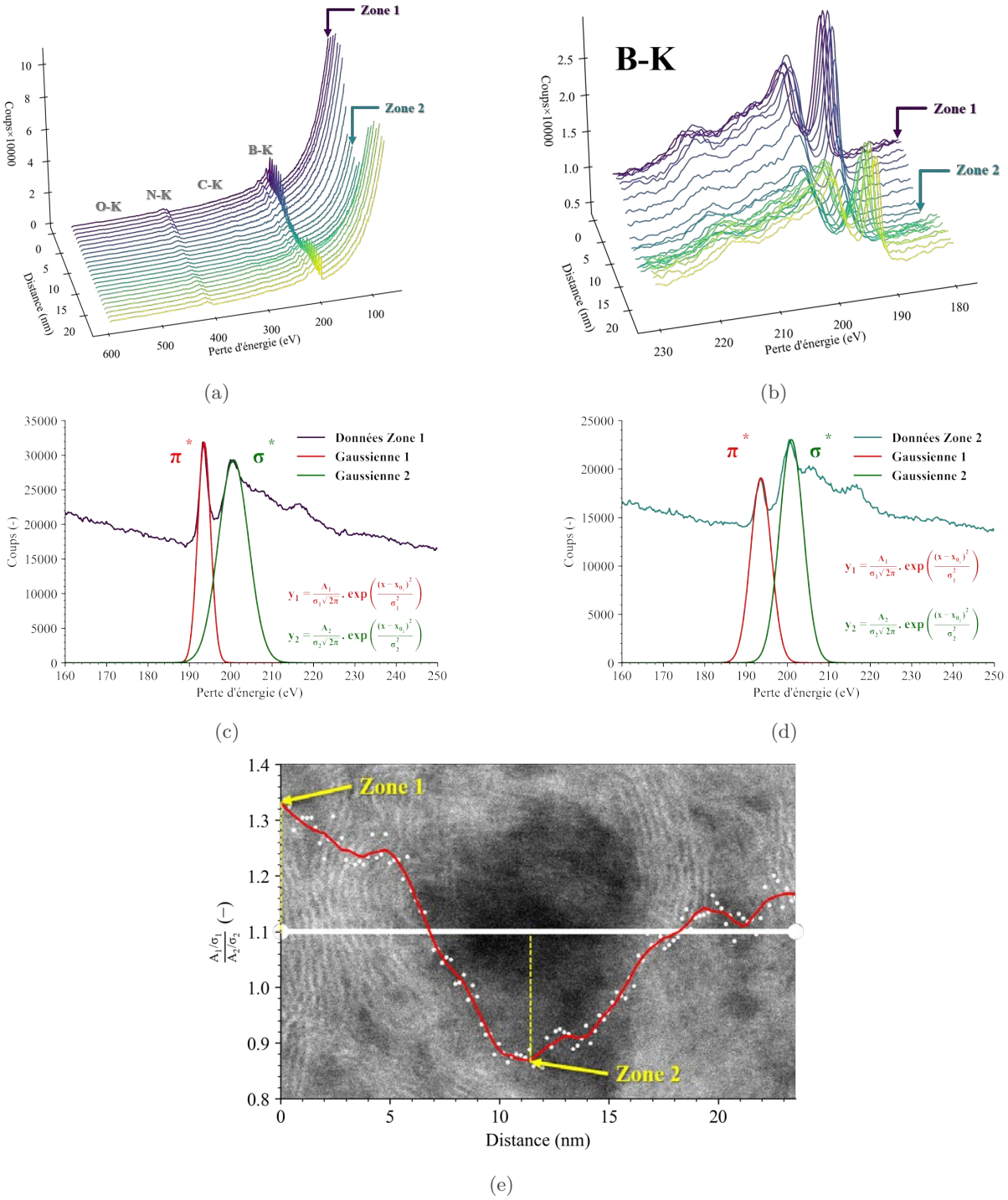


FIGURE 5.39 – a) Spectres EELS le long de la ligne de profil, b) Pics du bore le long de la ligne de profil. Exemple de régression sur une zone c) claire et d) sombre. e) Suivi du ratio des intensités π^* et σ^*.

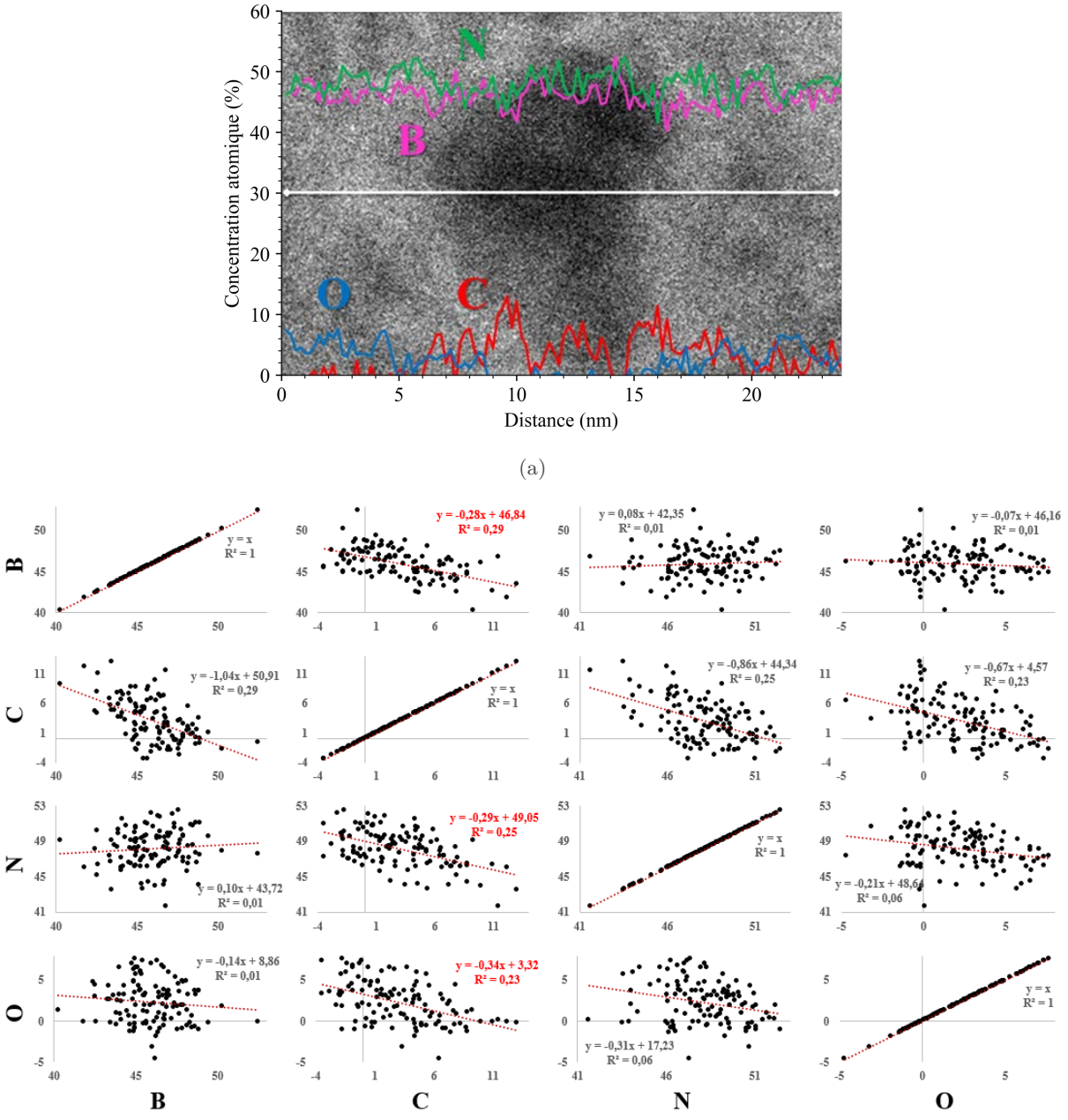
présente la variation du rapport des intensités π^*/σ^* du bore en fonction de la position spatiale. Ce rapport est supérieur à 1 en dehors des régions sombres et inférieur à 1 à l'intérieur de ces régions, démontrant la perte de l'organisation structurale à l'intérieur des zones plus sombres. La variation de l'intensité de t/λ est donc principalement attribuable à une modification de la masse volumique du matériau plutôt qu'à un changement d'épaisseur de l'échantillon.

La composition élémentaire le long de la ligne de profil est représentée dans la figure 5.40a. Le profil révèle une composition homogène avec quelques variations dans les taux de

carbone (légèrement plus élevés dans les zones sombres) et d'oxygène (légèrement plus faibles dans les zones sombres). Afin de mieux comprendre ces variations, une carte des corrélations entre les différentes compositions élémentaires est tracée à la figure 5.40b. Cette carte représente chaque espèce en fonction des autres et fournit les équations et les coefficients de régression des corrélations linéaires. Cette approche statistique révèle une corrélation entre le taux de carbone et les taux de bore, d'azote et d'oxygène. Lorsque le taux de carbone augmente, les taux des autres espèces ont tendance à diminuer.

Des études ont suggéré que l'oxygène provenant de l'exposition à l'air des couches de BN sature les liaisons pendantes hautement réactives aux frontières des empilements de BN turbostratique [349]. Ces travaux indiquent que : i) la majorité du carbone du dépôt BN(C) s'agence sous forme de nanoclusters peu organisés (zones apparaissant sombres sur les clichés ADF et de moindre organisation sur les clichés HR), ii) une minorité du carbone se substitue ponctuellement à l'azote ou au bore dans la structure turbostratique BN, iii) le ratio des pics π^* et σ^* du carbone renseigne sur le degré d'organisation (plus le ratio est grand, meilleure est l'organisation).

En résumé, le dépôt est principalement constitué de nitrure de bore turbostratique, avec de faibles concentrations en carbone et en oxygène. À cœur du dépôt, on observe localement des structures désorganisées de quelques dizaines de nanomètres, pouvant être expliquée par la présence de nanoclusters de carbone amorphe ou par la substitution du bore ou de l'azote par le carbone. L'analyse par spectroscopie des pertes d'énergie des électrons fournit des informations précieuses sur l'organisation du dépôt et la répartition des hétéroéléments. Les résultats de cette analyse sont cohérents avec d'autres études antérieures portant sur des dépôts de nitrure de bore réalisés avec d'autres précurseurs. Cette caractéristique est encourageante pour l'utilisation du TEAB en tant que précurseur de deuxième génération non chloré pour les dépôts BN stœchiométriques. Malgré la présence de trois groupes éthyle et un rapport C:B de 6:1, le dépôt reste très peu contaminé par le carbone et l'oxygène. En comparaison, Pippel *et al.* observent des teneurs atomiques en carbone trois fois supérieures à celles analysées ici [348].



(a)

(b)

FIGURE 5.40 – a) Image HAADF avec ligne de profil de la composition élémentaire. b) Carte des corrélations entre éléments chimiques B, C, N et O sur la ligne de profil.

Chapitre

6 Dépôts prématriciels

Table des matières

6.1 Calculs thermodynamiques du système TES/NH_3/N_2 . . . . . **188**
6.1.1 Variation de $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TES}}$ 188
6.1.1.1 Calculs à l'équilibre homogène 188
6.1.1.2 Calculs à l'équilibre hétérogène 189
6.1.2 Variation de $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{TES}+Q_{NH_3}}$ 190
6.1.2.1 Calculs à l'équilibre homogène 190
6.1.2.2 Calculs à l'équilibre hétérogène 191
6.1.3 Variation de la pression 193
6.1.3.1 Calculs à l'équilibre hétérogène 193
6.1.4 Espèces précurseurs 195
6.2 Étude expérimentale de la décomposition thermique du TES **196**
6.2.1 Variation de la quantité d'ammoniac 196
6.2.2 Comparaison avec l'étude thermodynamique 199
6.2.3 Cinétique de dépôt 199
6.2.4 Proposition d'un mécanisme de décomposition 200
6.3 Dépôts en réacteur CVD **200**
6.4 Dépôts CVD-LF **201**
6.4.1 Conditions de fluidisation 201
6.4.2 Dépôts Si_xC_y ex-TES 203
6.4.3 Discrétisation du dépôt en fonction de la hauteur dans le lit 210
6.4.4 Dépôts Si_xN_y ex-TES 212
6.4.5 Dépôts multiséquencés 215

6.1 Calculs thermodynamiques du système TES/NH_3/N_2

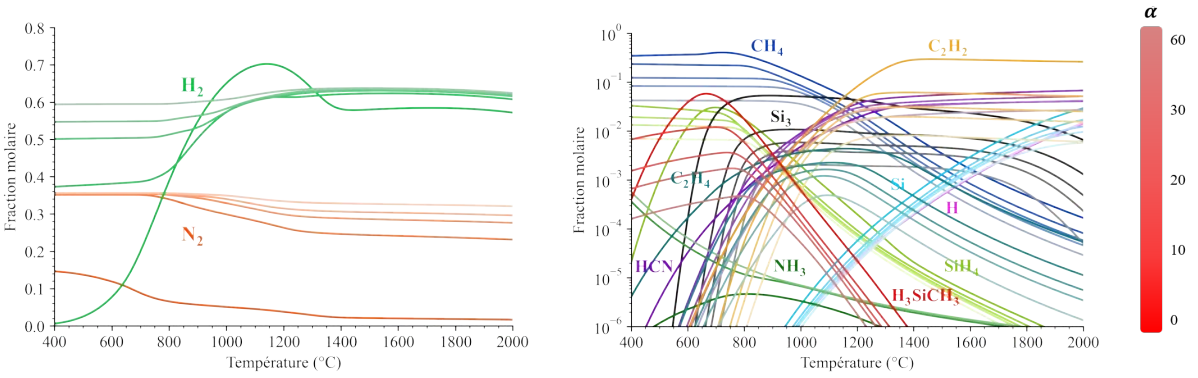
Le précurseur de silicium retenu est le triéthylsilane (TES, $(C_2H_5)_3SiH$). Ce précurseur offre une source à la fois de carbone et de silicium avec un ratio C:Si:H = 6:1:16 (très excédentaire en C). La littérature sur le dépôt PE-CVD de SiC_xH_y mentionne l'usage du TES comme précurseur monosourcé [350], ou en présence de H_2 [351-354]. Les dépôts sont généralement amorphes et incorporent une quantité importante de liaisons C-H et Si-H. Le TES a été notamment utilisé dans les travaux de Guruvenket *et al.* portent également sur le dépôt AP-PE-CVD de SiCN:H à partir du mélange TES/N_2 et de Weber *et al.* pour le dépôt de SiC sur wafer de Si par CVD dans un réacteur à paroi froide [138]. Des dépôts quasi stœchiométriques de SiC-β ont été ainsi obtenus à partir d'un mélange de TES/Ar à 1000°C pour des dilutions Q_{Ar}/Q_{TES} allant de 10 à 80.

On retrouve dans les travaux de Nakamura l'emploi d'un mélange de TES, de TEB (triéthylborane, $C_6H_{15}B$) et de NH_3 pour l'élaboration d'une couche de SiBN par CVD sur du silicium [355]. Ces dépôts, obtenus entre 800 et 1200°C, sont notamment composés d'un mélange de BN et de Si_3N_4 faiblement cristallisés. Le TES semble donc être un précurseur intéressant pour le dépôt de SiC, de même que le mélange TES/NH_3 est envisageable pour l'élaboration de Si_3N_4. Le TES présente l'avantage d'être non halogéné, peu coûteux et simple à manipuler. L'annexe B regroupe les principales figures présentées ici en décomposant les différentes espèces et leurs variations par rapport aux différents paramètres (α, β et P).

6.1.1 Variation de $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TES}}$

6.1.1.1 Calculs à l'équilibre homogène

Comme pour le système TEAB/NH_3/N_2, l'évolution de la phase gazeuse est suivie selon le ratio $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TES}}$. Partant de $\alpha = 0$ (c'est-à-dire en considérant un système TES/N_2 sans NH_3) et allant jusqu'à $\alpha = 60$ (c'est-à-dire en considérant un système TES/NH_3/N_2 avec $Q_{NH_3} = 60 \times Q_{TES}$, le ratio β est fixé à 1/3 et la pression à 200 mbar. La figure 6.1b présente par dégradés de couleurs (du plus foncé pour $\alpha = 0$ au plus clair pour $\alpha = 60$) l'évolution des fractions molaires de quelques-uns des principaux constituants de la phase gazeuse selon la température.

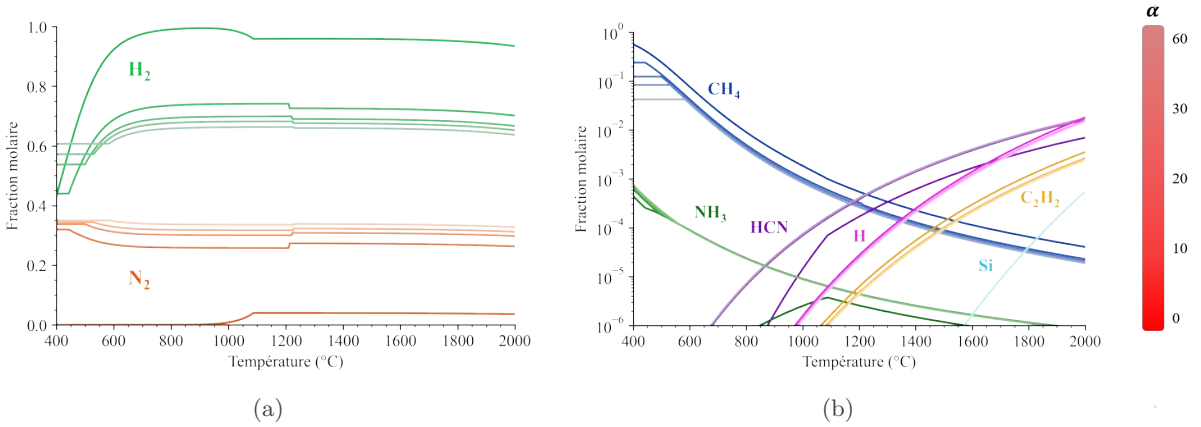


(a) (b)

FIGURE 6.1 – Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, Si_3, Si, H, HCN, SiH_4 et H_3SiCH_3 pour $\alpha = 0$; 10 ; 20 ; 30 et 60.

La présence d'ammoniac dans le système ($\alpha > 0$) change la forme de la courbe du méthylsilane (H_3SiCH_3) aux basses températures notamment (< 700°C). Sans ammoniac, le méthylsilane est très peu présent à 400°C, il atteint un maximum aux alentours de 650°C puis

décroit progressivement. À l'inverse, pour $\alpha > 0$ les courbes démarrent à 400°C avec des fractions molaires supérieures à 10^{-4}, augmentent avec une pente faible puis décroissent progressivement pour passer en dessous de 10^{-6} à 1400°C au maximum. Hormis le méthylsilane, les autres espèces : CH_4, C_2H_2, Si_3, Si, H, HCN et SiH_4 présentent approximativement la même évolution selon α. Le méthane (CH_4) est prépondérant aux basses températures (< 900°C) puis décroit, Si_3 croît rapidement vers 700°C puis reste stable sur toute la gamme de températures, l'acétylène (C_2H_2) augmente entre 600 et 1400°C puis reste stable aux hautes températures. L'acide cyanhydrique (HCN) croit entre 400°C et 1200°C, la variation de α décale le début de formation de HCN en température, de 450°C pour $\alpha = 0$, à 635°C pour $\alpha = 60$. Le silane (SiH_4) est très présent en dessous de 800°C puis décroit avec l'augmentation de la température. Enfin, le silicium (Si) et l'hydrogène (H) commencent à être significatifs autour de 1000°C puis croissent jusqu'à 10^{-2} à 2000°C.



(a) (b)

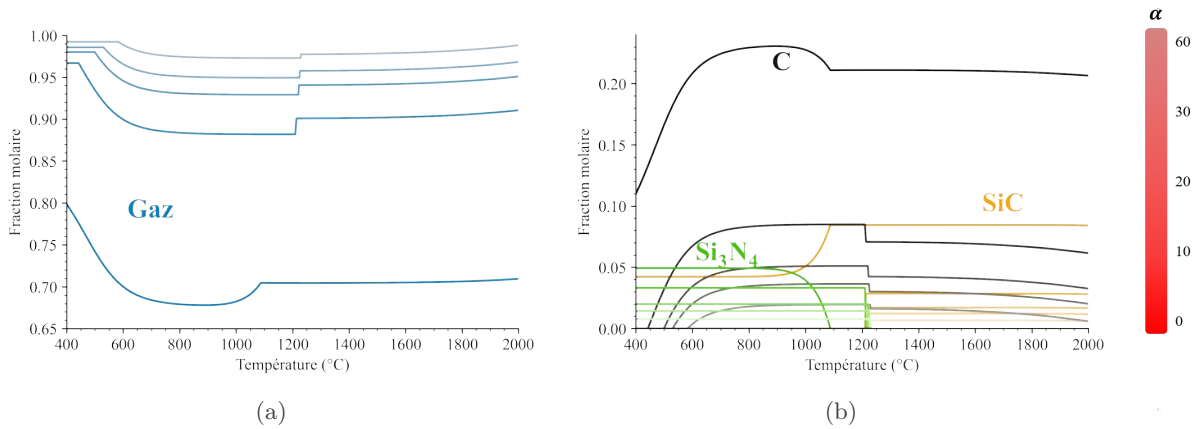
FIGURE 6.2 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60.

6.1.1.2 Calculs à l'équilibre hétérogène

Dans le cas d'un calcul à l'équilibre hétérogène, c'est-à-dire en autorisant la formation d'une phase solide, la phase gazeuse est réduite à l'observation de H_2, N_2, CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN. Le méthane décroit entre 400 et 2000°C, l'ajout d'ammoniac tend à rendre stable le méthane aux basses températures. Par exemple, pour $\alpha = 10$ le méthane est stable jusqu'à 440°C et jusqu'à 580°C pour $\alpha = 60$. Pour l'hydrogène et le silicium, l'évolution de α n'a presque aucun effet tandis que pour l'acide cyanhydrique, l'ajout d'ammoniac augmente drastiquement la proportion de HCN dans le mélange gazeux. Par exemple, à 1000°C, la fraction molaire de HCN passe de $1{,}4.10^{-5}$ pour $\alpha = 0$ à $7{,}5.10^{-5}$ pour $\alpha = 60$, soit une augmentation de 435%. Enfin, l'ajout d'ammoniac dans le mélange diminue la fraction molaire de l'acétylène. L'augmentation du ratio α n'a que très peu d'influence sur la fraction molaire. L'absence des espèces Si_3, SiH_4 et H_3SiCH_3 indiquent que si elles ont l'occasion de se former, elles réagissent pour participer à la formation du dépôt solide.

Toutes les espèces gazeuses sont additionnées et regroupées et les espèces solides sont tracés à part (cf. figure 6.3). Les phases solides considérées sont le graphite (C), le carbure de silicium (SiC) et le nitrure de silicium (Si_3N_4). On constate d'abord qu'en dessous de 1200°C la phase siliciée formée est le nitrure de silicium tandis qu'au-dessus, se formera préférentiellement le carbure de silicium. Aussi, sur toute la gamme de température, le dépôt sera riche en carbone libre, notamment aux températures directement inférieures à 1200°C où la phase solide carbonée présente les plus hautes fractions molaires. On constate un appauvrissement de la phase gazeuse entre 400 et 900°C environ pour $\alpha = 0$ ou jusqu'à 1200°C environ pour $\alpha > 0$.

Au-delà de ces températures, la phase gazeuse augmente de nouveau, d'abord brusquement puis progressivement. La limite des deux domaines correspond au changement entre la formation préférentielle de la phase SiC et celle de Si_3N_4. En effet, si le SiC se forme plutôt que Si_3N_4, la phase gazeuse devient riche en espèces précurseurs d'azote du dépôt Si_3N_4 qui ne participent plus au dépôt. Après cette limite, la phase solide carbonée décroit et la phase gazeuse augmente lentement, puisque les espèces gazeuses précurseurs de carbone sont plus stables que la phase solide. L'ajout d'ammoniac a un effet significatif sur la formation du SiC. Sans ammoniac, il est thermodynamiquement possible de former du carbure de silicium en dessous de 1200°C tandis qu'avec l'ammoniac, aucune phase SiC n'est observable à $T < 1200$°C. Pour la phase carbonée, l'augmentation du facteur de dilution α augmente la température de son début d'apparition. Pour $\alpha = 0$, la phase carbonée commence à apparaître à 440°C tandis que pour $\alpha = 60$, le carbone commence à apparaître à 580°C. Logiquement, l'augmentation de α diminue les fractions molaires des solides.



(a) (b)

FIGURE 6.3 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour $\alpha = 0\,;\ 10\,;\ 20\,;\ 30$ et 60.

Les forces motrices des espèces solides SiC, C et Si_3N_4 sont tracées selon la température et la variation de α (cf. figure 6.4). L'ammoniac a un effet très clair sur les forces motrices du SiC et du C. Premièrement la présence d'ammoniac réduit grandement la force motrice du SiC jusqu'à 1200°C pour $\alpha > 0$. Elle devient même négative au-delà, indiquant l'instabilité thermodynamique du SiC. Deuxièmement, l'ajout d'ammoniac diminue la force motrice du carbone aux basses températures (< 1000°C). Enfin, l'ajout d'ammoniac augmente légèrement les forces motrices du nitrure de silicium. L'augmentation de la dilution α permet d'abaisser la force motrice tout en conservant des forces motrices équivalentes pour le nitrure et le carbure de silicium. En dessous de 650°C environ, la force motrice du nitrure de silicium est supérieure à celle du carbone et au-dessus de 1850°C environ, la force motrice du carbure de silicium est supérieure à celle du carbone. Entre 650 et 1850°C, c'est la force motrice du carbone qui est la plus élevée.

6.1.2 Variation de $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{TES}+Q_{NH_3}}$

6.1.2.1 Calculs à l'équilibre homogène

Comme précédemment l'évolution de la phase gazeuse est suivie selon le ratio $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{TES}+Q_{NH_3}}$. Partant de $\beta = {}^1/_3$ et allant jusqu'à $\beta = 5$, le ratio α est fixé à 20 et la pression à 200 mbar. La figure 6.5 présente par dégradés de couleurs (du plus foncé pour $\beta = {}^1/_3$ au plus clair pour $\beta = 5$) l'évolution des fractions molaires de quelques-uns des principaux constituants de la phase gazeuse selon la température.

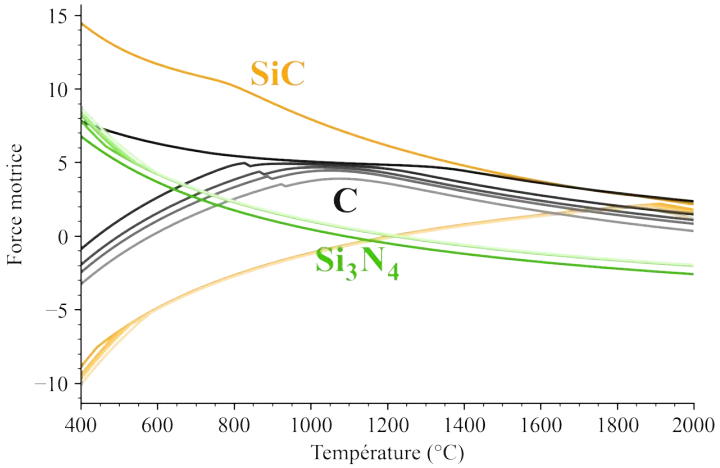
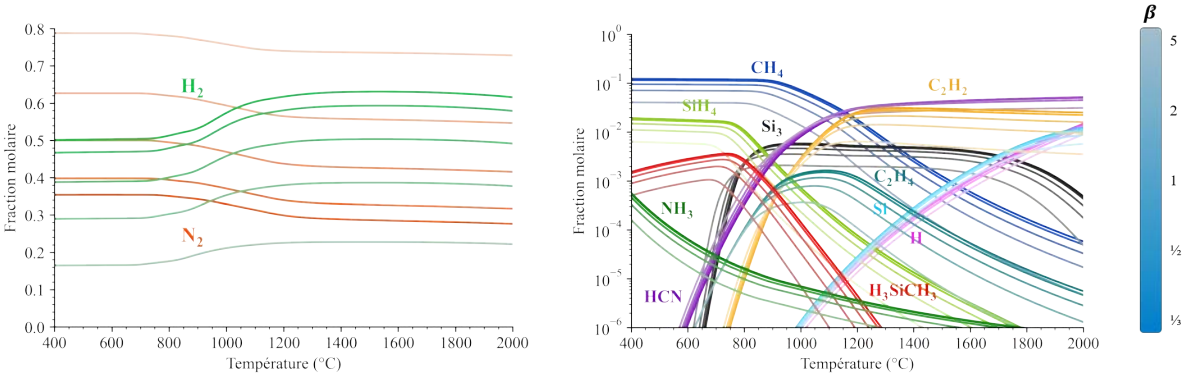


FIGURE 6.4 – Forces motrices des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour $\alpha = 0\,;\ 10\,;\ 20\,;\ 30$ et 60.



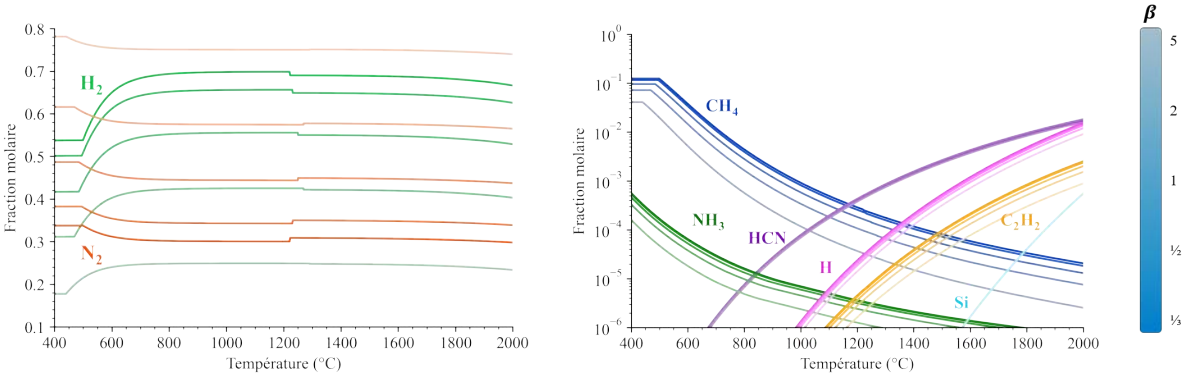
(a) (b)

FIGURE 6.5 – Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, C_2H_4, Si_3, Si, H, HCN, SiH_4 et H_3SiCH_3 pour $\beta = 1/3\,;\ 1/2\,;\ 1\,;\ 2$ et 5.

La variation du facteur de dilution β n'influe que très peu sur les fractions molaires des espèces gazeuses majoritaires. L'augmentation de β diminue les proportions des fractions molaires et décale très légèrement les courbes en abscisse. Pour le méthane (CH_4), le silane (SiH_4), le méthylsilane (H_3SiCH_3), l'acétylène (C_2H_2) et Si_3, l'augmentation de β décale les courbes vers les températures et les fractions molaires les plus faibles. Pour l'acide cyanhydrique (HCN), le silicium (Si) et l'hydrogène (H) les fractions molaires restent globalement inchangées en fonction de β. Les fractions molaires du dihydrogène (H_2) et du diazote (N_2) augmentent entre 800 et 1200°C et en diminuent au-delà. Elles sont simplement décalées en ordonnées en fonction de β.

6.1.2.2 Calculs à l'équilibre hétérogène

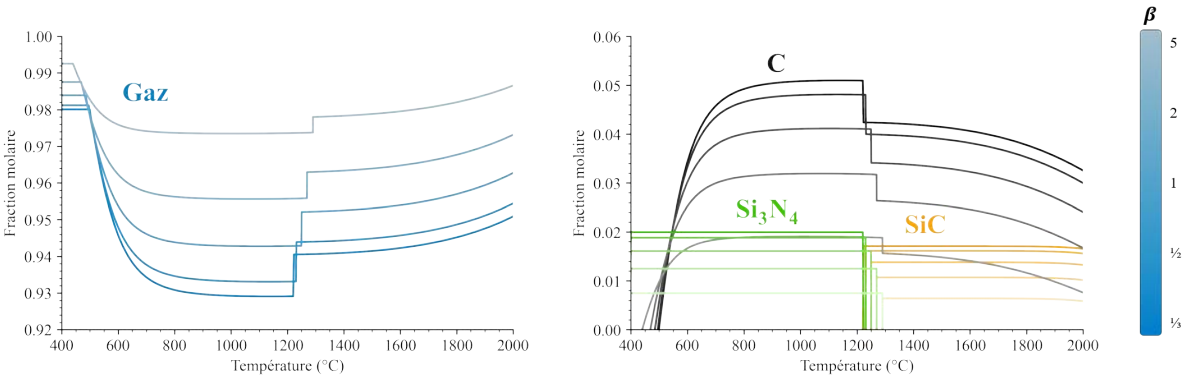
Tout comme pour l'étude en fonction de α : H_2, N_2, CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN sont les espèces majoritaires de la phase gazeuse. Dans ce cas de figure, seuls le dihydrogène, le diazote, le méthane et l'acétylène sont modifiés par la variation de β, les autres espèces : l'acide cyanhydrique, l'hydrogène et le silicium ne varient quasiment pas en fonction de β. À mesure que β augmente, la température de début de décomposition du méthane augmente (440°C pour $\beta = 1/3$ contre 500°C $\beta = 5$) et l'acétylène atteint une fraction molaire de 10^{-4} à 1500°C pour $\beta = 1/3$ contre 1640°C pour $\beta = 5$. Ainsi, à isotempérature, un facteur de dilution β élevé favorisera une phase gazeuse moins concentrée en méthane et en acétylène.



(a) (b)

FIGURE 6.6 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour β=⅓ ; ½ ; 1 ; 2 et 5.

Toutes les espèces gazeuses sont additionnées et regroupées et les espèces solides sont tracés à part : SiC, C et Si_3N_4 (cf. figure 6.7). La phase gazeuse est stable sur les plus faibles températures (< 500°C) puis décroit rapidement entre 500 et 800°C. Elle atteint un minimum entre 1200 et 1300°C puis subit une discontinuité due à la formation préférentielle de carbure de silicium à la place de nitrure de silicium. Enfin, la phase gazeuse croit lentement entre 1300°C et 2000°C. L'augmentation de β augmente la fraction molaire de la phase gazeuse et décale le sursaut : 1220°C pour $\beta = 1/3$ jusqu'à 1290°C pour $\beta = 5$. Ces valeurs correspondent au changement entre la formation préférentielle du nitrure de silicium puis celle du carbure de silicium. En regard, pour les phases solides, SiC et Si_3N_4 sont stables dans leurs domaines de températures (par exemple entre 400 et 1220°C pour le Si_3N_4 et entre 1220 et 2000°C pour le SiC à $\beta = 1/3$). La fraction molaire du carbone, quant à elle, augmente avec la température, atteint un maximum puis subit une diminution brutale sous forme de marche avant de décroître lentement. La variation de β influe sur les fractions molaires et la position en température de la marche.



(a) (b)

FIGURE 6.7 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour $\beta = 1/3$; ½ ; 1 ; 2 et 5.

Les forces motrices des espèces solides sont tracées selon la température et la variation de la dilution β (cf. figure 6.8). Globalement, les forces motrices sont similaires, il n'y a aucune variation significative pour le nitrure et le carbure de silicium en fonction de β. Pour le carbone, la seule variation visible est aux températures inférieures à 1000°C. Au-delà de 1000°C,

l'augmentation du ratio β augmente la force motrice du carbone et décale cette dernière vers des températures plus faibles. En dessous de 1000°C, il est donc souhaitable de ne pas trop augmenter ce ratio β.

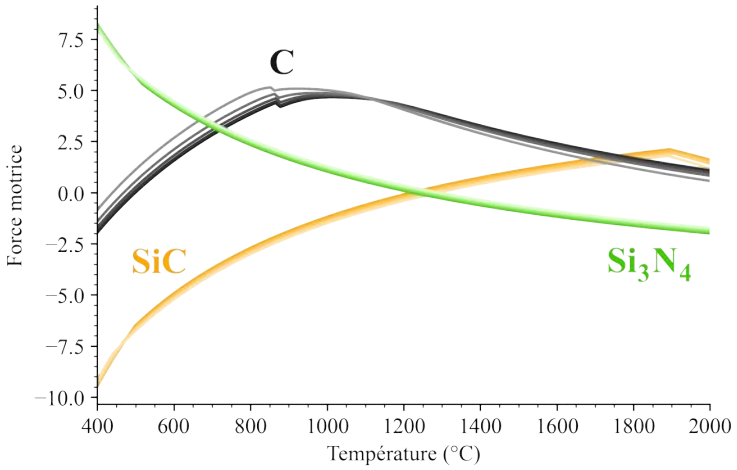
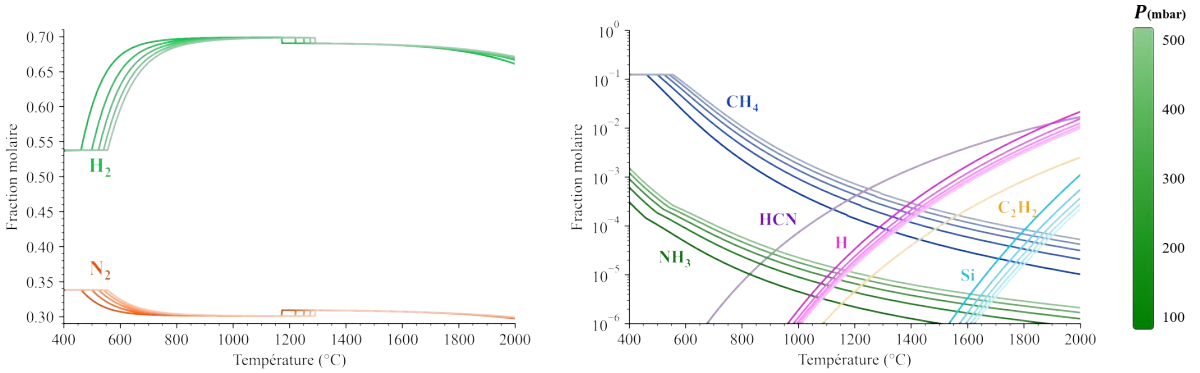


FIGURE 6.8 – Forces motrices des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5.

6.1.3 Variation de la pression

6.1.3.1 Calculs à l'équilibre hétérogène

La pression est l'un des paramètres les plus importants pour le dépôt CVD. Dans la suite des calculs thermodynamiques, les dilutions sont fixées à $\alpha = 20$ et $\beta = 1/3$. Pour toutes les pressions explorées ici (100 à 500 mbar) la phase gazeuse initiale est constituée des mêmes espèces que précédemment (cf. figure 6.9). La pression n'a aucun effet sur les fractions molaires d'acide cyanhydrique et d'acétylène. Pour les autres espèces, la pression fait varier à la fois la fraction molaire et la température. Par exemple : le méthane commence sa décomposition à 460°C à 100 mbar contre 560°C à 500 mbar.



(a) (b)

FIGURE 6.9 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses a) H_2 et N_2 et b) CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar.

Toutes les espèces gazeuses sont additionnées et regroupées et les espèces solides sont tracées à part (cf. figure 6.10). Comme précédemment, la phase gazeuse reste stable pour les températures les plus basses (< 550°C), décroit rapidement pour atteindre un minium entre

550°C et 1150°C, subit un sursaut entre 1150°C et 1300°C, puis croit jusqu'à 2000°C. En parallèle, le nitrure de silicium est stable jusqu'à ce que le carbure de silicium soit formé préférentiellement. Le silicium reste stable jusqu'à 1800°C où, selon la pression, la fraction molaire de SiC diminue. La phase solide carbonée augmente entre 450°C et 1150°C, puis chute rapidement sous forme de marche avant de diminuer progressivement. La variation de la pression influe sur le début de formation du C. Le carbone commence à se former à partir de 440°C à $P = 100$ mbar contre 555°C à $P = 500$ mbar. L'effet de la pression est d'autant plus important entre 500 et 800°C. À 650°C par exemple, la fraction molaire de carbone est égale à $4{,}6.10^{-2}$ à $P = 100$ mbar, contre $3{,}0.10^{-2}$ à $P = 500$ mbar, soit une diminution de 35%. En parallèle, cette même augmentation de la pression n'a aucune influence sur la fraction molaire de nitrure de silicium.

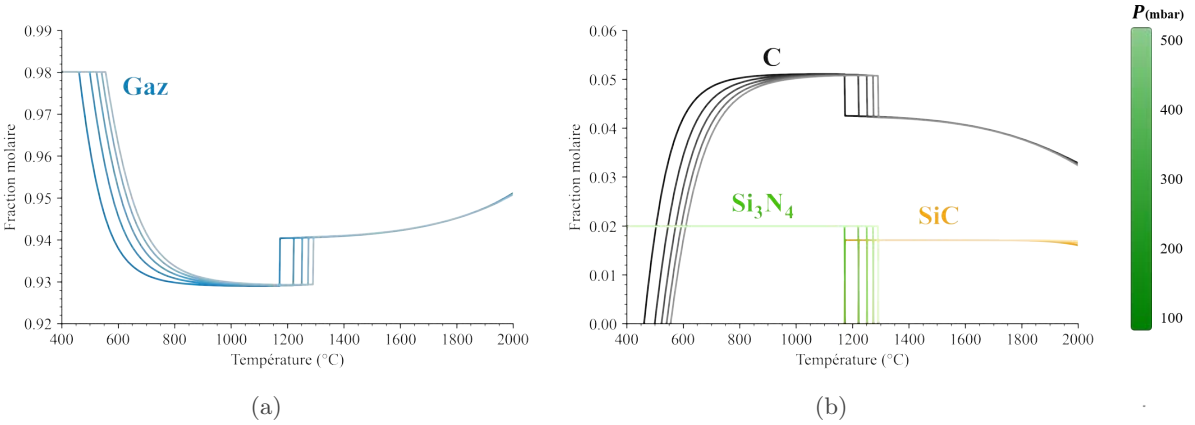


FIGURE 6.10 – Fractions molaires à l'équilibre hétérogène de a) la somme des espèces gazeuses et b) des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour $P = 100$; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar.

Les forces motrices des espèces solides sont tracées selon la température et la variation de la pression P (cf. figure 6.11). La pression influe majoritairement sur la force motrice du C. Une augmentation de la pression diminue la force motrice du carbone et décale les courbes vers les hautes températures. L'augmentation de la pression augmente aussi légèrement la force motrice de Si_3N_4 tandis qu'elle diminue celle de SiC. En dessous de 700°C, la force motrice du nitrure de silicium est supérieure à celle du carbone, ce qui indique une formation préférentielle de Si_3N_4.

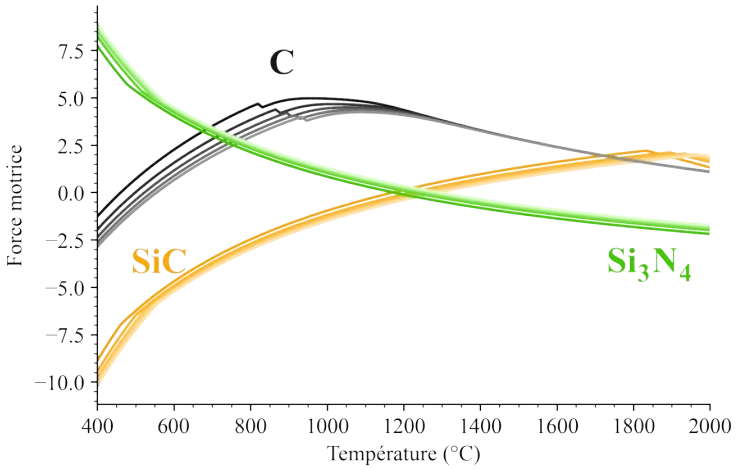


FIGURE 6.11 – Forces motrices des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar.

6.1.4 Espèces précurseurs

Les différences de fractions molaires (homogène − hétérogène) sont calculées pour une pression et des dilutions fixes : $\alpha = 20$; $\beta = 1/3$ et $P = 200$ mbar. La figure 6.12 présente les résultats avec la totalité des espèces considérées puis en séparant les espèces carbonées et siliciées. Seules les espèces donnant une différence entre leurs fractions molaires à l'équilibre homogène et hétérogène supérieures à 10^{-4} sont représentées.

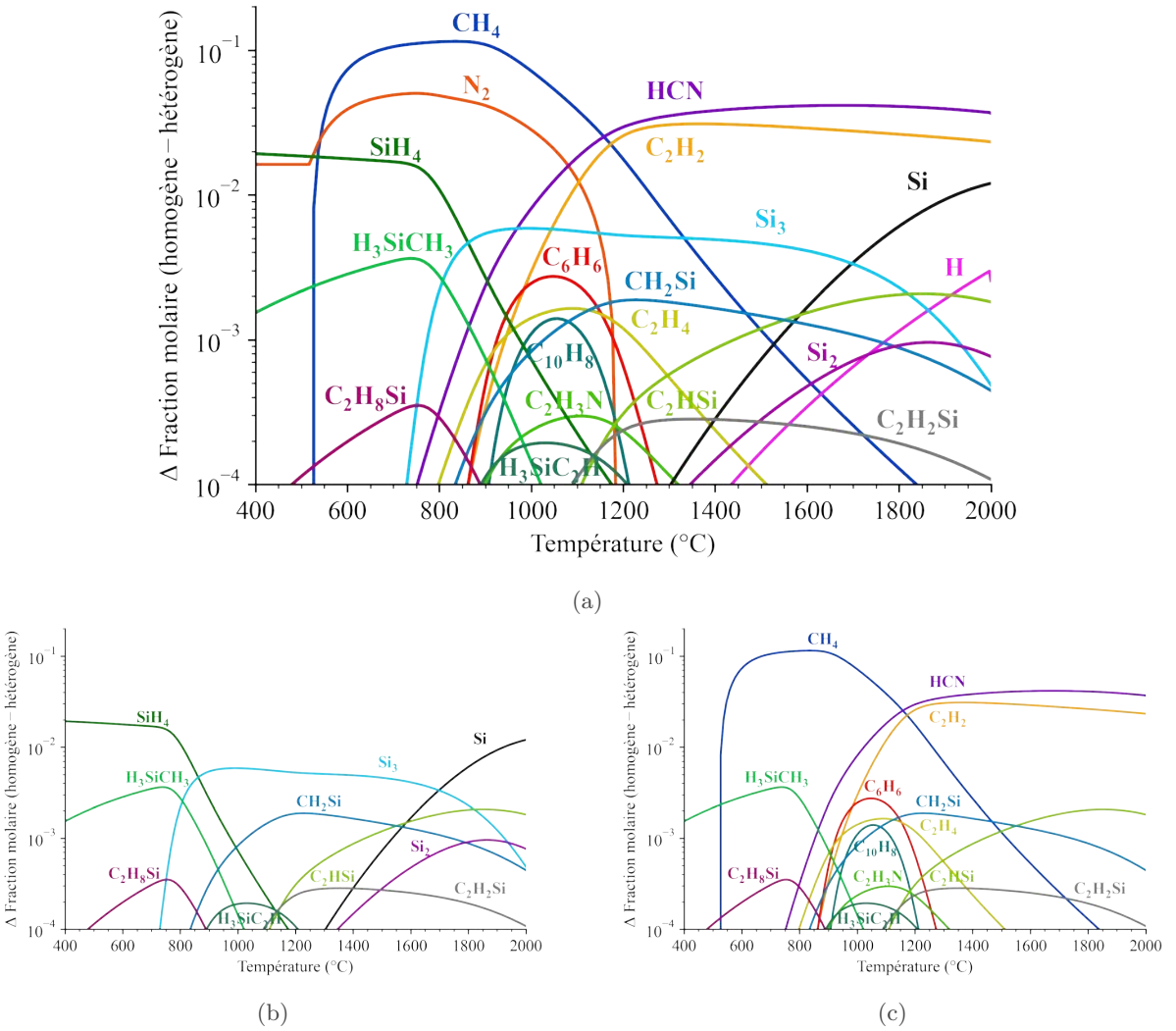


FIGURE 6.12 – Différences entre les fractions molaires obtenues à l'équilibre homogène et hétérogène de a) toutes les espèces, b) des espèces siliciées et c) des espèces carbonées. ($\alpha = 20$; $\beta = 1/3$ et $P = 200$ mbar)

En dessous de 900°C, les espèces réactives qui, si elles sont formées, sont susceptibles de jouer le rôle de précurseurs du dépôt silicié par ordre décroissant d'importance sont : le silane (SiH_4), le méthylsilane (H_3SiCH_3) et le diméthylsilane (C_2H_8Si). Aux températures modérées, entre 900 et 1500°C, ce sont plutôt : Si_3, $SiCH_2$, C_2HSi et C_2H_2Si. Enfin, aux plus hautes températures entre 1500 et 2000°C, il s'agit de Si, C_2HSi et Si_2.

Pour le dépôt carboné, en dessous de 1000°C, l'espèce la plus active est le méthane. Entre 900 et 1300°C, une succession d'hydrocarbures lourds tels que : le benzène (C_6H_6) ou le naphtalène ($C_{10}H_8$) sont précurseurs du dépôt carboné. Aux plus hautes températures, c'est probablement l'acétylène (C_2H_2) qui contribue à former le dépôt carboné.

6.2 Étude expérimentale de la décomposition thermique du TES

Dans cette partie, l'étude se concentre spécifiquement sur l'analyse de la décomposition du TES dans différentes conditions en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour étudier les gaz refroidis en sortie de zone chaude. Les résultats préliminaires ont souligné l'importance de la dilution du TES dans l'ammoniac en ajustant le ratio de dilution α, qui fait le rapport des débits massiques de l'ammoniac et du TES. Par conséquent, le ratio de dilution α et la température ont été choisis comme paramètres clés de cette étude expérimentale.

Les concentrations relatives des espèces produites par la décomposition thermique du TES ont été étudiées sur une plage de températures allant de l'ambiante à 850°C. La pression est fixée à 200 mbar, ce qui correspond à la pression couramment utilisée pour les dépôts CVD-LF. Dans cette étude, l'évaporation du précurseur a été réalisée à l'aide de l'évaporateur utilisé pour les dépôts CVD-LF. En effet, le TES étant très volatil, son injection par un bulleur nécessite un refroidissement du liquide, ces conditions ne permettent pas d'assurer un transport précis du précurseur. Afin de garantir la fiabilité des résultats, le réacteur a été soigneusement nettoyé entre chaque expérience. De plus, les spectres ont été corrigés du spectre de fond entre chaque acquisition.

6.2.1 Variation de la quantité d'ammoniac

Dans le cadre de la comparaison entre l'étude thermodynamique et la décomposition thermique du TES en conditions de dépôt CVD, un système contenant du TES, de l'ammoniac (NH_3), et de l'azote (N_2) est acheminé dans un réacteur CVD vertical chauffé par induction. Les gaz froids en sortie de la zone chaude du réacteur sont ensuite analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Plusieurs acquisitions sont réalisées afin d'identifier les espèces chimiques présentes après la décomposition thermique du TES. Chaque série d'expériences est réalisée avec différentes dilutions du mélange réactif, représentées par les paramètres $\alpha = 0$ (correspondant au système TES/N_2, sans ammoniac), $\alpha = 10$ et $\alpha = 30$.

Pour chaque série d'expériences, les paramètres opératoires tels que le débit total, la pression et le débit de TES sont maintenus constants à des valeurs respectives de 250 sccm, 4,9 sccm et 200 mbar. Les conditions expérimentales pour les trois dilutions étudiées ($^{TES}_{IRTF}$ $\alpha = 0$, $^{TES}_{IRTF}$ $\alpha = 10$ et $^{TES}_{IRTF}$ $\alpha = 30$) sont récapitulées dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 – Paramètres expérimentaux des études IRTF.

Nom	Q_{tot}	P	α*	β**	Q_{NH_3}	Q_{N_2}	Q_{TEAB}
	(sccm)	*(mbar)*	*(-)*	*(-)*	*(sccm)*	*(sccm)*	*(sccm)*
$^{TES}_{IRTF}$ $\alpha = 0$	250	200	0	50	0	245,1	4,9
$^{TES}_{IRTF}$ $\alpha = 10$	250	200	10	3,64	49	196,1	4,9
$^{TES}_{IRTF}$ $\alpha = 30$	250	200	30	0,65	147	98,1	4,9

* $\alpha = Q_{NH_3}/Q_{TES}$

** $\beta = Q_{N_2}/Q_{TES}+Q_{NH_3}$

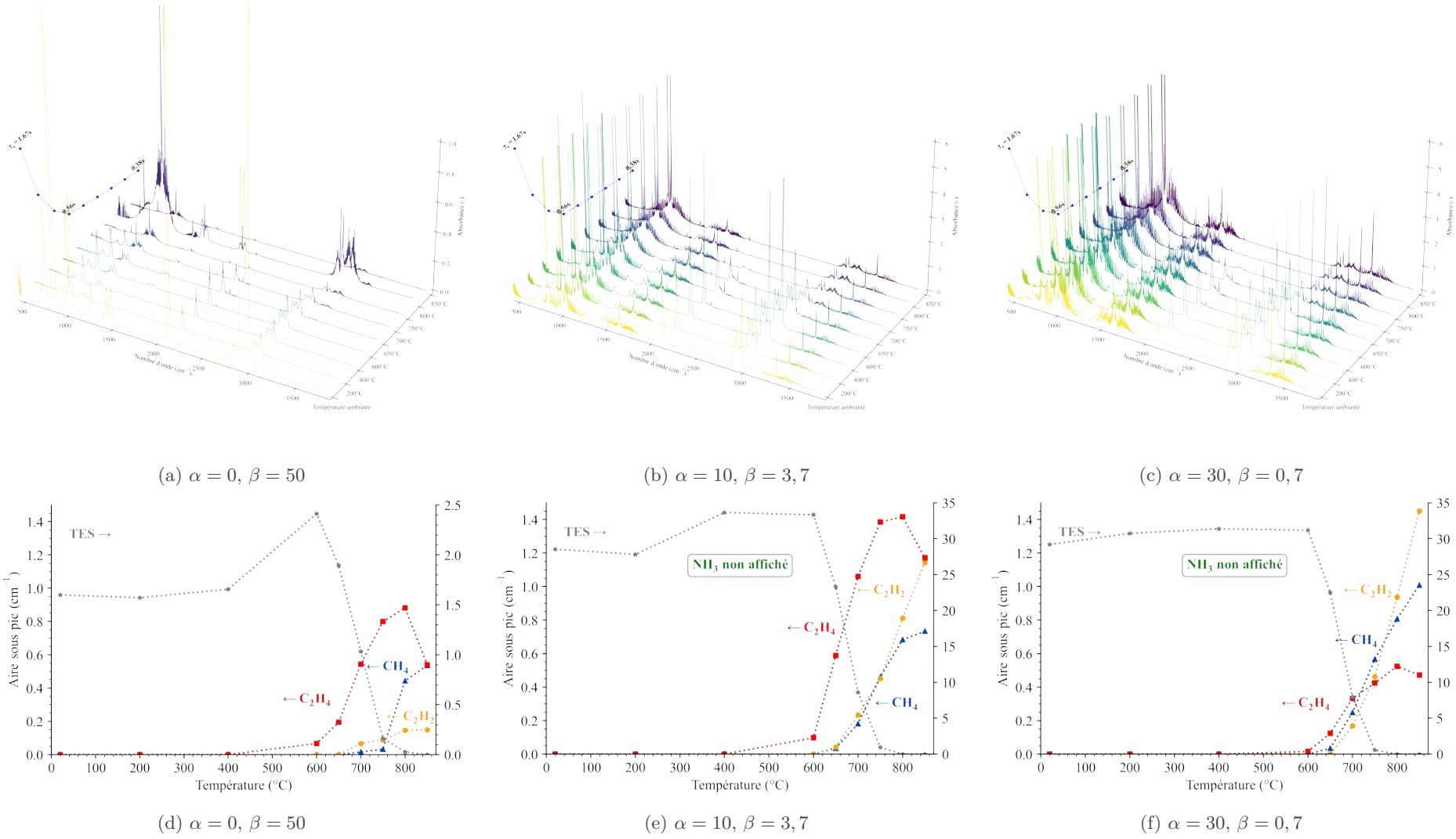
À des températures inférieures à 700°C, le TES présente une bande d'absorption infrarouge caractéristique à 796 cm^{-1}, due à la présence de la liaison Si-C, indiquant l'intégrité de la molécule. Au-dessus de 700°C, cette bande caractéristique n'est plus observée. À partir de

600°C, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent correspondantes à la formation de C_2H_4, indiquant le début de la décomposition du précurseur. À des températures encore plus élevées, les bandes d'absorption de CH_4 et de C_2H_2 sont observées. Ces résultats sont illustrés dans la figure 6.13, qui représentent l'évolution des aires sous les pics pour chacune des espèces.

Les résultats expérimentaux révèlent que le méthane et l'acétylène ont des comportements similaires, avec et sans ammoniac. Leur apparition survient à des températures supérieures à 600°C et est associée à une augmentation des aires sous pics jusqu'à 850°C. En revanche, l'acétylène montre une augmentation de l'aire sous pic entre 600 et 800°C puis une diminution significative jusqu'à 850°C. Proche de 800°C, il est probable que C_2H_4 réagisse pour former C_2H_2 (il est également possible que C_2H_4 se décompose pour former un dépôt carboné sur les parois du réacteur). La présence de NH_3 n'influence pas la température de décomposition du TES, qui est la même que pour le système TES/N_2. L'acétylène, l'éthylène et le méthane sont également présents aux hautes températures. Bien que l'ammoniac soit en grande quantité dans le mélange, contrairement au système TEAB/NH_3/N_2, tous les spectres des systèmes TES/N_2 et TES/NH_3/N_2 suggèrent que HCN ne se forme pas.

Par souci de clarté, les figures 6.13e et 6.13f n'affichent pas la variation de l'aire sous pic de l'ammoniac. Les spectres infrarouges obtenus révèlent cependant une intensité élevée des bandes d'absorption de l'ammoniac, avec une diminution significative de cette aire sous pic aux alentours de 600°C. Bien que les bandes d'absorption de NH_3 chevauchent les bandes d'absorption de C_2H_4 se situant dans les plages de 650-1150 cm^{-1}, les pics de l'éthylène se distinguent de ceux de l'ammoniac.

La concentration de méthane présente une augmentation entre 400 et 1000°C, et cette espèce est formée plus précocement que dans le système TEAB/N_2. L'aire sous la courbe du pic d'acide cyanhydrique augmente de 600°C à 1000°C, tandis que l'acétylène montre une tendance similaire dans le système TEAB/N_2. L'ajout de NH_3 présente trois effets sur la formation des espèces, principalement à des températures élevées. Premièrement, la production de HCN augmente, ce qui pourrait entraîner une diminution potentielle de la présence de carbone dans les dépôts formés à cette température. Deuxièmement, la pression partielle de CH_4 augmente dans la plage de température de 800 à 1000°C, correspondant également à une présence accrue de carbone en phase homogène. Enfin, la présence de NH_3 rend impossible le traitement des données des pics de C_2H_4 en raison du chevauchement des bandes d'absorption entre les deux espèces.



(a) $\alpha = 0$, $\beta = 50$

(b) $\alpha = 10$, $\beta = 3,7$

(c) $\alpha = 30$, $\beta = 0,7$

(d) $\alpha = 0$, $\beta = 50$

(e) $\alpha = 10$, $\beta = 3,7$

(f) $\alpha = 30$, $\beta = 0,7$

FIGURE 6.13 – Spectres FTIR de décomposition en température des systèmes TES/N_2 et TES/NH_3/N_2 avec l'évolution du temps de séjour en fonction de la température ($P = 200$ mbar et $Q_{tot} = 250$ sccm) et suivi des aires sous pics des espèces identifiées.

6.2.2 Comparaison avec l'étude thermodynamique

Les prévisions thermodynamiques à l'équilibre homogène sont en accord avec les observations expérimentales pour l'apparition de l'acétylène. L'acétylène est prévu à des températures de 600°C pour $\alpha = 0$ et 700°C pour $\alpha = 10$. Cependant, ces prédictions s'éloignent des températures expérimentales lorsque α augmente. Les calculs thermodynamiques prédisent également l'apparition de certaines espèces telles que le méthylsilane (H_3SiCH_3) et le silane (SiH_4). Cependant, ces espèces ne sont pas détectées dans les spectres obtenus en sortie du réacteur. Leur absence peut être attribuée à une cinétique de formation défavorable et à la forte réactivité d'intermédiaires radicalaires, pourtant très peu abondants à l'équilibre, à l'origine des dépôts Si_xC_y (système TES/N_2) ou Si_xN_y (système TES/NH_3/N_2). Le cyanure d'hydrogène est prédit à l'équilibre homogène et hétérogène (à 700°C), mais il n'est pas détecté dans les produits gazeux. De même que pour l'étude du système TEAB/NH_3/N_2, le méthane est présent dans toute la gamme de température à l'équilibre homogène et hétérogène alors qu'en réalité, il n'apparaît qu'à partir de 600°C, indépendamment du coefficient α. L'étude thermodynamique prédit que la fraction molaire de C_2H_4 est nulle, alors qu'expérimentalement, cette espèce est présente de manière significative au-delà de 600°C. À l'équilibre homogène, l'éthylène est prédit dès les très basses températures (400°C) pour $\alpha = 0$. À l'ajout de NH_3, son apparition se décale vers 600°C, ce qui correspond aux résultats expérimentaux. L'éthylène reste donc en phase gazeuse et ne contribue que partiellement au dépôt carboné.

6.2.3 Cinétique de dépôt

Contrairement au TEAB, le TES offre la possibilité de déposer deux solides différents en fonction de la présence ou de l'absence de NH_3 dans le mélange précurseur. Par conséquent, deux études de cinétiques de dépôt suivant la nature du dépôt formé ont été enregistrées. Tout d'abord, celle du dépôt de Si_xC_y a été étudiée (sans NH_3), suivie par celle du Si_xN_y (avec NH_3). Les dépôts de Si_xC_y ont été effectués sans NH_3, ce qui implique une valeur de dilution α égale à 0. Le coefficient β est quant à lui égal 2,8. Les données ont été acquises à température décroissante dans la plage de 1000 à 600°C par incréments de 50°C. Le débit total est constant et égal à 110 sccm avec 2,6 sccm de TES, 100 sccm d'argon et 7,4 sccm de N_2. La loi d'Arrhenius, présentée à la figure 6.14 en trait pointillé noir, a été établie à partir des régressions linéaires des prises de masse temporelle à chaque température. Sur cette figure, deux changements de régime sont observés. De 600 à 750°C, le régime limité par la cinétique chimique est caractérisé par une énergie d'activation $E_a = 180 \pm 21$ kJ.mol^{-1}. Un premier changement de régime est observé à 750°C environ, avec une diminution de la vitesse de dépôt jusqu'à 900°C puis une augmentation au-delà. Ce comportement peut être attribué à un changement de régime puis au phénomène de nucléation en phase homogène. Cette formation de suies à des températures élevées (ou à des temps de séjour élevés) doit absolument être évitée en CVD. En particulier ici, elle a altéré la surface du substrat, ce qui a faussé la mesure de prise de masse à basse température.

La deuxième étude a été réalisée avec des coefficients de dilution $\alpha = 30$ et $\beta = 0,1$ et une plage de température entre 650 et 1000°C. Les acquisitions ont été effectuées par incréments de 50°C, cette fois-ci à température croissante pour éviter la nucléation en phase homogène au début de l'expérience. Le débit total de gaz est de 160 sccm, avec 70,4 sccm de NH_3, 2,3 sccm de TES, 80 sccm d'argon et 7,3 sccm d'azote (l'argon ajouté dans le système est indispensable au fonctionnement de la micro-balance). La figure 6.14 en trait pointillé rouge présente la loi d'Arrhenius obtenue. Le régime limité par la cinétique chimique, représenté en trait continu bleu, est caractérisé par une énergie d'activation $E_a = 171 \pm 2$ kJ.mol^{-1}, proche de la précédente. Ce régime est défini entre 650 et 750°C. Entre 800 et 900°C, une diminution de la vitesse de dépôt est observée, qui correspond à nouveau à une transition vers un régime limité par la diffusion puis un phénomène de nucléation en phase homogène.

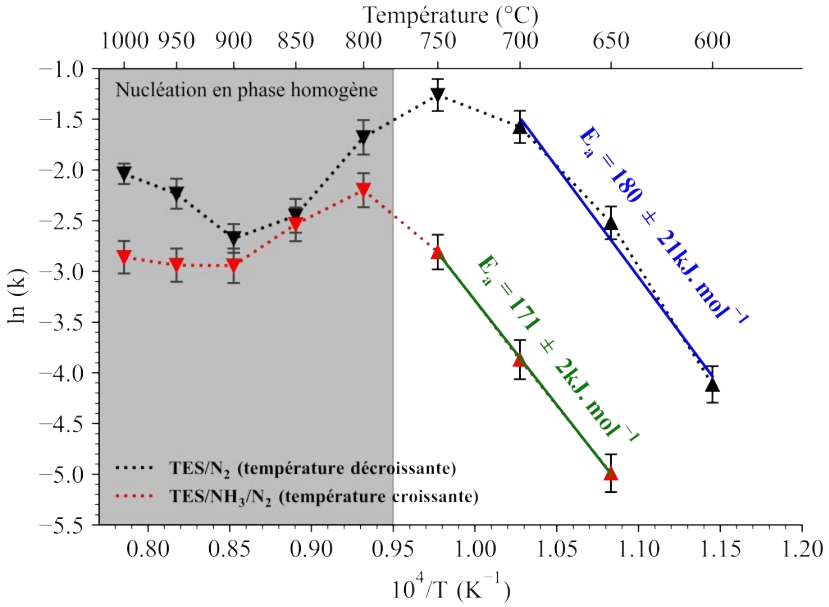


FIGURE 6.14 – Graphique d'Arrhenius des dépôts Si_xC_y ($Q_{tot} = 110$ sccm comprenant 100 sccm d'Argon, $\alpha = 0$, $\beta = 2,8$, $P = 200$ mbar) et Si_xN_y ex-TES ($Q_{tot} = 160$ sccm comprenant 80 sccm d'Argon, $\alpha = 30$, $\beta = 0,1$, $P = 200$ mbar).

6.2.4 Proposition d'un mécanisme de décomposition

Dans cette étude, deux mécanismes ont été identifiés : le premier, pour le système TES/N_2, est caractérisé par une production importante d'éthylène et de méthane, ainsi qu'un dépôt de Si_xC_y ; le deuxième, pour le système TES/NH_3/N_2, est caractérisé par une proportion plus importante d'acétylène, ainsi qu'un dépôt de Si_xN_y. Dans tous les cas, le TES se décompose à partir de 600°C et aucune production d'acide cyanhydrique n'est constatée (HCN apparaît après 900°C dans le système TES/NH_3/N_2 [248]). Un effet significatif est observé sur la production d'acétylène avec l'ajout d'ammoniac, qui diminue, tandis que les productions de méthane et d'éthylène restent sensiblement identiques. Il convient de noter que cette étude a permis d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes de décomposition du TES dans différents systèmes, en mettant en évidence les produits formés et l'influence de l'ammoniac sur ces réactions.

De plus, la température exerce une influence sur la formation d'acétylène dans les deux systèmes étudiés. On constate une augmentation de la concentration d'acétylène entre 600 et 800°C, mais au-delà de cette plage de température, la concentration diminue. Il est important de noter que la nucléation en phase homogène est observée à cette température critique, ce qui suggère que cette espèce pourrait contribuer à la formation de suies, entraînant ainsi une diminution de sa quantité dans la phase gazeuse analysée après refroidissement.

6.3 Dépôts en réacteur CVD

Deux dépôts sont conduits dans les conditions standards de CVD sur un substrat fixe. Selon l'étude cinétique précédente, il semble nécessaire d'éviter les températures supérieures à 800°C pour lesquelles une nucléation en phase homogène est observée. Les deux dépôts sont réalisés à 800°C pendant 2h dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'étude cinétique. Les dépôts sont élaborés sur un wafer de silicium collé à un plot en graphite et placé dans la zone chaude du réacteur.

(a) (b) (c)

FIGURE 6.15 – Micrographies en électrons rétrodiffusés des dépôts Si_xN_y ex-TES sur wafer de silicium en réacteur CVD ($P = 200$ mbar, $T = 800$°C, $\alpha = 30$, $\beta = 0,65$, $Q_{tot} = 250$ sccm). a) Vue de dessus, b) et c) vus en coupe transverse.

Le dépôt Si_xN_y (système $TES/NH_3/N_2$) se caractérise par la formation d'une couche épaisse et poreuse sur la surface, constituée d'une multitude de nodules d'environ quelques dizaines de micromètres de hauteur. La composition chimique de ces nodules est homogène, avec une moyenne de $41\%_{at.}$ d'atomes de silicium, $44\%_{at.}$ d'azote, $10\%_{at.}$ de carbone et $5\%_{at.}$ d'oxygène. Les micrographies en coupe montrent que le dépôt constitutif des nodules en forme de chou-fleur est lui-même dense, uniforme et épais, et qu'il s'étend sur une dizaine de micromètres.

La morphologie en chou-fleur résulte de la nucléation homogène partielle du précurseur dans la phase gazeuse en parallèle d'un processus de dépôt CVD classique. Les particules formées dans le gaz s'accumulent à la surface du substrat et sont agglomérées par le dépôt CVD. Contrairement à la méthode de dépôt en lit fluidisé (CVD-LF), ces phénomènes de croissance sont favorisés par une plus longue exposition du système $TES/NH_3/N_2$ dans la phase gazeuse à des températures élevées. En CVD-LF, ce temps de maturation du gaz est considérablement réduit grâce à la proximité immédiate des substrats dès le début de la zone chaude.

6.4 Dépôts CVD-LF

6.4.1 Conditions de fluidisation

Le TES sera utilisé soit sans ammoniac (dépôts de Si_xC_y), soit avec ammoniac (dépôts de Si_xN_y). L'objectif principal est d'obtenir des dépôts quasi stœchiométriques SiC ou Si_3N_4, qui présentent une épaisseur uniforme, une bonne adhérence aux substrats et un recouvrement complet des surfaces. Les conditions opératoires requises sont récapitulées dans le tableau 6.2. En raison de la pression de vapeur saturante plus élevée du TES par rapport au TEAB et de sa meilleure stabilité en présence d'air, un diffuseur microporeux a été utilisé. Ainsi, la distribution du mélange gazeux de TES/N_2 ou $TES/NH_3/N_2$ est réalisée à travers le diffuseur et le lit de billes avant d'atteindre la charge.

La plupart des dépôts (FD38, FD40, FD42, FD44, FD46, FD48) ont été réalisés sur des mélanges de fibres et de poudre, préalablement revêtus d'une interphase PyC ex-propane d'une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres. Ces dépôts sont décrits dans la section 5.2, et les conditions opératoires utilisées sont résumées dans le tableau 5.3. Ces prédépôts permettent d'évaluer la capacité d'accroche des revêtements Si_xC_y et Si_xN_y sur l'interphase. Quelques dépôts ont été effectués sur des substrats non revêtus (FD36), ainsi que sur des substrats recouverts d'une première couche Si_xN_y (FD49-51) ou BN (FD54). La figure 6.16 schématise les séquences de dépôts. Les dépôts successifs sont réalisés après une purge du réacteur et la fluidisation de la charge est retrouvée entre chaque dépôt. Les températures de dépôt ont été volontairement choisies assez élevées pour atteindre les meilleures cinétiques de dépôt possible et vérifier les hypothèses sur la maturation rapide des précurseurs en conditions CVD-LF.

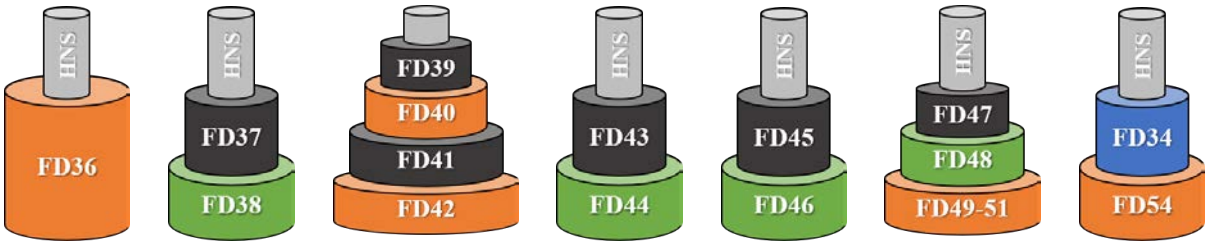
TABLEAU 6.2 – Conditions opératoires des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y ex-TES.

n°	Temps	T	P	Q_{tot}	α*	β**	τ_s	XU_{mf}	S
	(h)	*(°C)*	*(mbar)*	*(sccm)*	*(-)*	*(-)*	*(s)*	*(-)*	*(m^2)*
Dépôts Si_xC_y (TES/N_2)									
FD36	2h10	850°C	200	250	0	1	3,5 s	11,0	14,24 ± 0,04
FD40	2h20	960°C	200	200	0	1	4,1 s	9,6	15,53 ± 0,08
FD42***	1h50	950°C	200	200	0	1	4,2 s	9,5	15,91 ± 0,08
FD49	1h	850°C	200	200	0	1	4,4 s	8,8	15,30 ± 0,08
FD50	1h	850°C	200	200	0	3	4,4 s	8,8	15,30 ± 0,08
FD51	1h	850°C	200	200	0	7	4,4 s	8,8	15,30 ± 0,08
FD54	6h	850°C	200	200	0	7	3,9 s	8,8	12,81 ± 0,04
Dépôts Si_xN_y (TES/NH_3/N_2)									
FD38	6h	880°C	200	250	10	1/3	3,2 s	11,3	13,17 ± 0,04
FD44	6h10	1000°C	200	200	10	1/3	3,6 s	9,9	14,26 ± 0,07
FD46	5h10	870°C	500	450	10	1/3	4,3 s	8,9	15,53 ± 0,08
FD48	6h	850°C	200	200	10	1/3	4,4 s	8,8	15,30 ± 0,08

* $\alpha = Q_{NH_3}/Q_{TES}$

** $\beta = Q_{N_2}/Q_{NH_3}+Q_{TES}$

*** *Gaz de dilution : H_2*



(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g)

FIGURE 6.16 – Représentations schématiques des dépôts **PyC**, **Si_xC_y**, **Si_xN_y** et **BN**.

6.4.2 Dépôts Si_xC_y ex-TES

Les dépôts Si_xC_y sont denses et recouvrent uniformément la surface des fibres et des poudres. Les analyses EDS confirment la présence de silicium et de carbone, avec des taux atomiques de carbone très supérieurs à ceux du silicium (environ 4 fois plus élevés, cf. tableau 6.3). De plus, ces analyses révèlent que les dépôts Si_xC_y contiennent une quantité très faible d'oxygène (moins de $2\%_{at.}$).

L'augmentation de la température de dépôt (FD40 par rapport à FD49) entraîne une diminution de la proportion de silicium dans le dépôt. Cette observation est cohérente avec une plus grande décomposition thermique des groupements éthyles à 960°C, favorisant ainsi le dépôt de carbone. En revanche, la réduction du débit total (FD49 par rapport à FD36) et l'utilisation d'hydrogène au lieu d'azote en tant que gaz diluant (FD40 par rapport à FD42) ont un effet négligeable sur la composition chimique élémentaire du dépôt. Le mélange contient déjà vraisemblablement une quantité importante de dihydrogène issu de la décomposition des groupements éthyles.

Avec un taux de dilution $\beta = 1$, les revêtements Si_xC_y présentent des vitesses de dépôt relativement élevées, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres par heure. Néanmoins, une dilution $\beta = 1$ et un débit total $Q_{tot} = 200$ sccm imposent un flux massique de précurseur relativement élevé, d'environ 31,1 $g.h^{-1}$. Les mesures de perte de charge (ΔP) dans le lit fluidisé pendant le processus de dépôt révèlent d'importantes fluctuations, dépassant 4 mbar, principalement en raison d'une évaporation irrégulière du précurseur au niveau de l'évaporateur (cf. figure 6.21d). Cette difficulté d'évaporation pourrait être à l'origine des variations de contraste dans les dépôts, comme le montrent les images MET en fond clair (cf. figures 6.17c, 6.18c, 6.18d et 6.21a). Le dépôt présente en effet des strates alternant des zones claires et sombres, suggérant des hétérogénéités de densité. À ce stade, l'origine de ces variations de contraste n'est pas expliquée.

Un traitement thermique à 1450°C (discuté dans le chapitre 7, section 7.1.3) révèle que ces strates sont le résultat d'hétérogénéités de composition. Les zones claires observées sur les images en fond clair avant le traitement thermique correspondent aux domaines turbostratiques sp^2 illuminés sur les images en fond noir du C sp^2 après traitement thermique, caractéristiques du pyrocarbone. En revanche, les zones sombres observées avant traitement thermique correspondent aux domaines illuminés sur les images en fond noir du SiC après le traitement thermique, caractéristiques du SiC.

Ces observations sont confirmées par les dépôts FD49-50-51 (cf. figure 7.8), qui ont été réalisés sur le même substrat, et présentent différents niveaux de dilution β pour former des dépôts Si_xC_y. Les coefficients de dilution β sont respectivement égaux à 1, 3 et 7 pour les trois dépôts successifs (FD49, FD50 et FD51), correspondant à des flux massiques de TES de 31,1 ; 15,6 et 7,8 $g.h^{-1}$. Les fluctuations de la perte de charge dans le lit sont fortement réduites lorsque β est égal à 7, ce qui indique une évaporation adéquate et donc un transport continu du précurseur (cf. figures 6.21d, 6.21c et 6.21b). Cependant, cette amélioration du transport du précurseur se fait au détriment de la vitesse de dépôt, car le flux massique de TES diminue avec l'augmentation de la dilution β. Les vitesses de dépôt sont respectivement estimées à 238, 119 et 60 $nm.h^{-1}$ pour les trois dépôts. Ainsi, il est préférable de choisir un flux massique de TES relativement faible afin d'assurer un transport homogène et continu du précurseur jusqu'au lit fluidisé.

Les observations MET des dépôts Si_xC_y (avant et après traitement thermique) révèlent des inhomogénéités de composition lorsque la dilution β est faible, c'est-à-dire lorsqu'il y a des débits massiques importants du précurseur TES (cf. figures 6.17c, 6.18c, 6.18d et 6.21a). Les images MET à fond clair montrent de manière systématique des strates parallèles à la surface des substrats. Les strates claires correspondent à des dépôts riches en carbone, tandis que les

strates sombres suggèrent une proportion plus élevée de silicium. Les premières étapes de ces dépôts semblent présenter une composition homogène, mais au fur et à mesure de l'avancement du dépôt, les inhomogénéités deviennent plus fréquentes.

Cette caractéristique peut être attribuée à une accumulation de précurseur liquide dans les conduits de faible diamètre d'emport du précurseur. Cette hypothèse explique également les observations réalisées pour les dépôts FD49-50-51, qui font varier la dilution β (cf.figure fig MET FD47-51). En effet, la première couche Si_xC_y (FD49, $\beta = 1$), d'une épaisseur d'environ 238 nm, présente d'abord un dépôt relativement homogène, puis montre l'apparition de couches plus riches en carbone. À ce stade, après environ une heure de dépôt, l'évaporation du TES devient instable, avec des fluctuations de pression ΔP et un début d'obstruction des conduits, ce qui entraîne une augmentation apparente de la perte de charge. Ces phénomènes modifient l'apport du précurseur dans le lit et conduisent ainsi à des variations locales de composition.

Lorsque le coefficient de dilution β est modifié et égal à 3 (FD50, correspondant à un débit total composé à 25% de TES et 75% de N_2), les fluctuations de pression ΔP diminuent (environ 1 mbar). L'épaisseur du dépôt est estimée à 119 nm. L'évaporation et le transport du précurseur deviennent plus stables, mais les conduits restent saturés en liquide, ce qui entraîne des inhomogénéités de dépôt durant le nettoyage progressif des conduits d'emport. Enfin, dans le cas d'une dilution importante $\beta = 7$ (FD51, 12,5% de TES et 87,5% de N_2), correspondant à un dépôt final d'environ 60 nm, les fluctuations de pression ΔP sont faibles ($< 0{,}5$ mbar) et le dépôt s'avère homogène en composition. En plus de ces variations d'apport du précurseur, le dépôt sur les particules résulte des différentes compositions du gaz selon la hauteur dans le lit. La concentration en espèces précurseurs dans la phase gazeuse varie en fonction de la hauteur dans le lit (pression partielle en espèces précurseur plus importante au début du lit qu'à la fin).

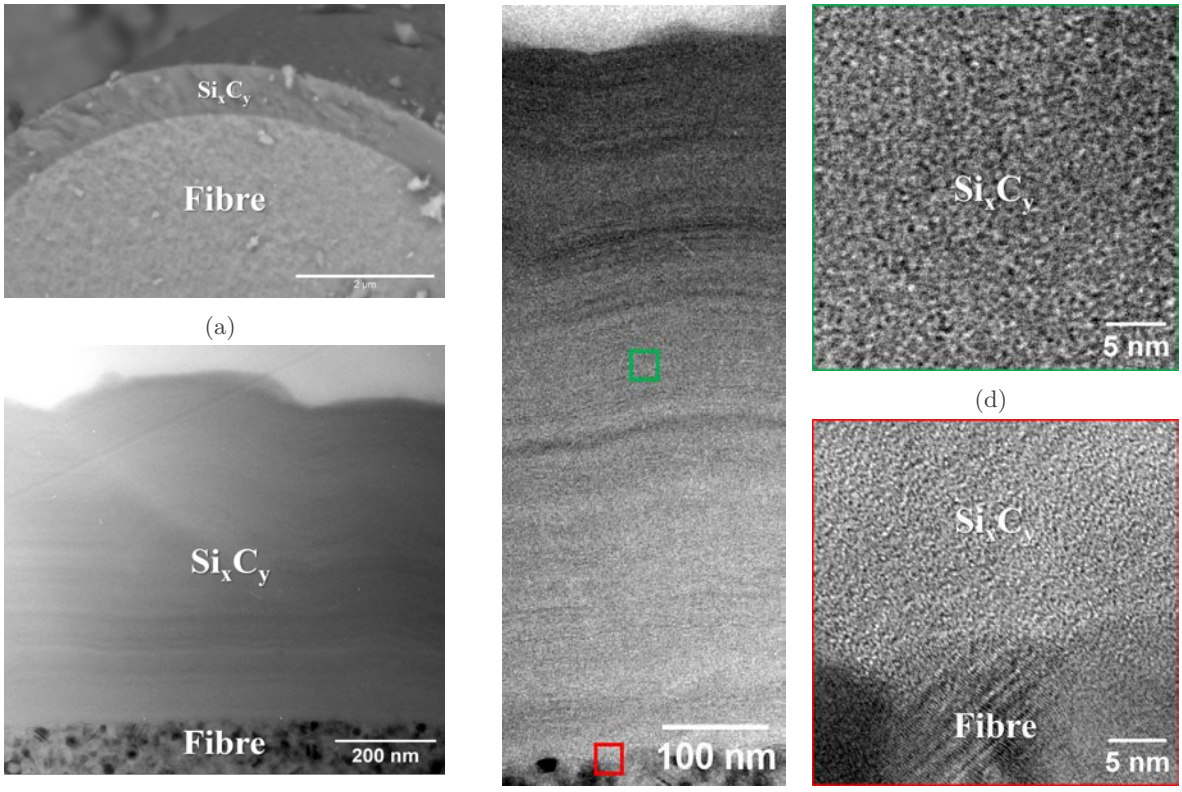


FIGURE 6.17 – Micrographies du dépôt FD36 Si_xC_y ex-TES. a) Observation MEB en électrons rétrodiffusés, b) et c) observations MET en fond clair du dépôt et observations en haute résolution d) à cœur du dépôt et e) de l'interface fibre/revêtement.

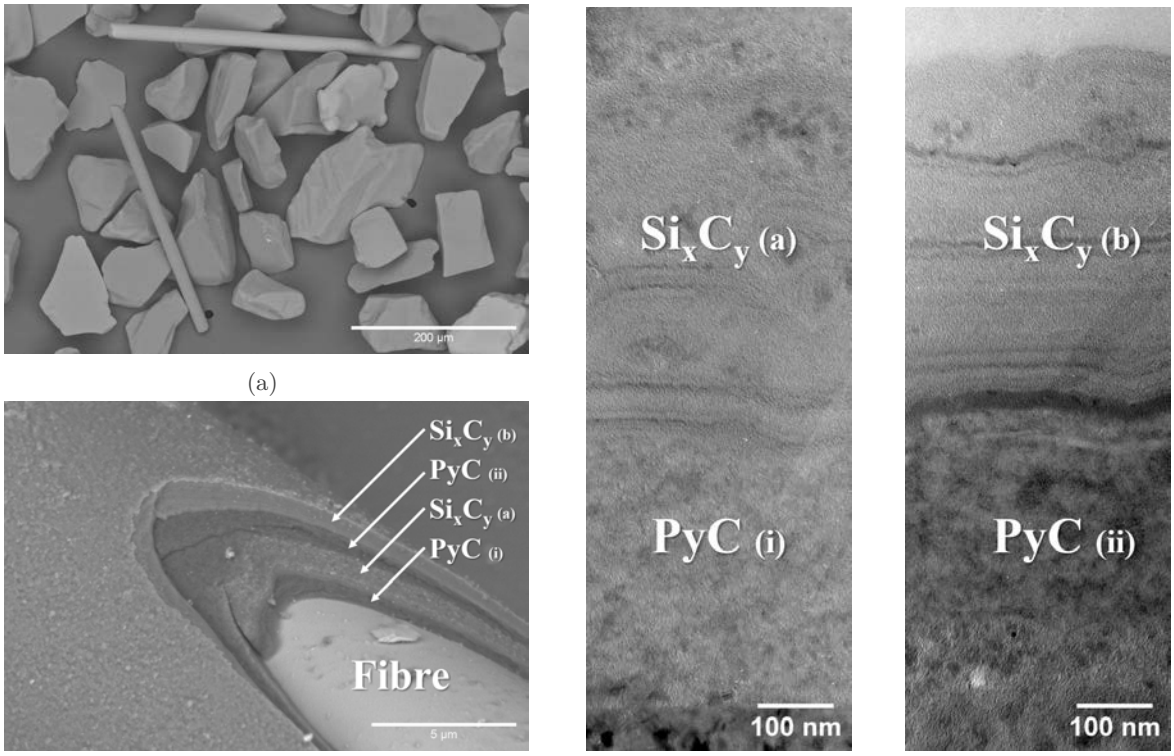


FIGURE 6.18 – Micrographies des dépôts FD39-42 Si_xC_y ex-TES. a) et b) Observation MEB en électrons rétrodiffusés, c) et d) observations MET en fond clair des dépôts PyC/Si_xC_y avec l'azote et l'hydrogène comme gaz diluant.

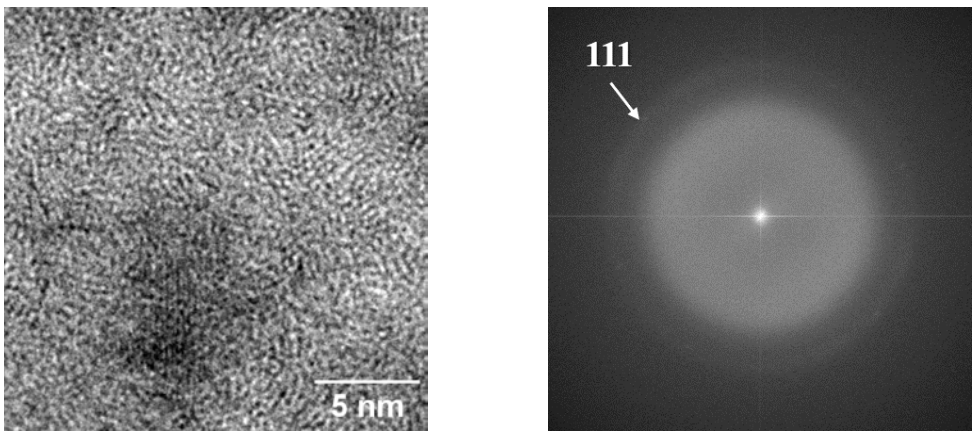


FIGURE 6.19 – a) Images HR à cœur du dépôt FD40 et b) Transformation de Fourier rapide.

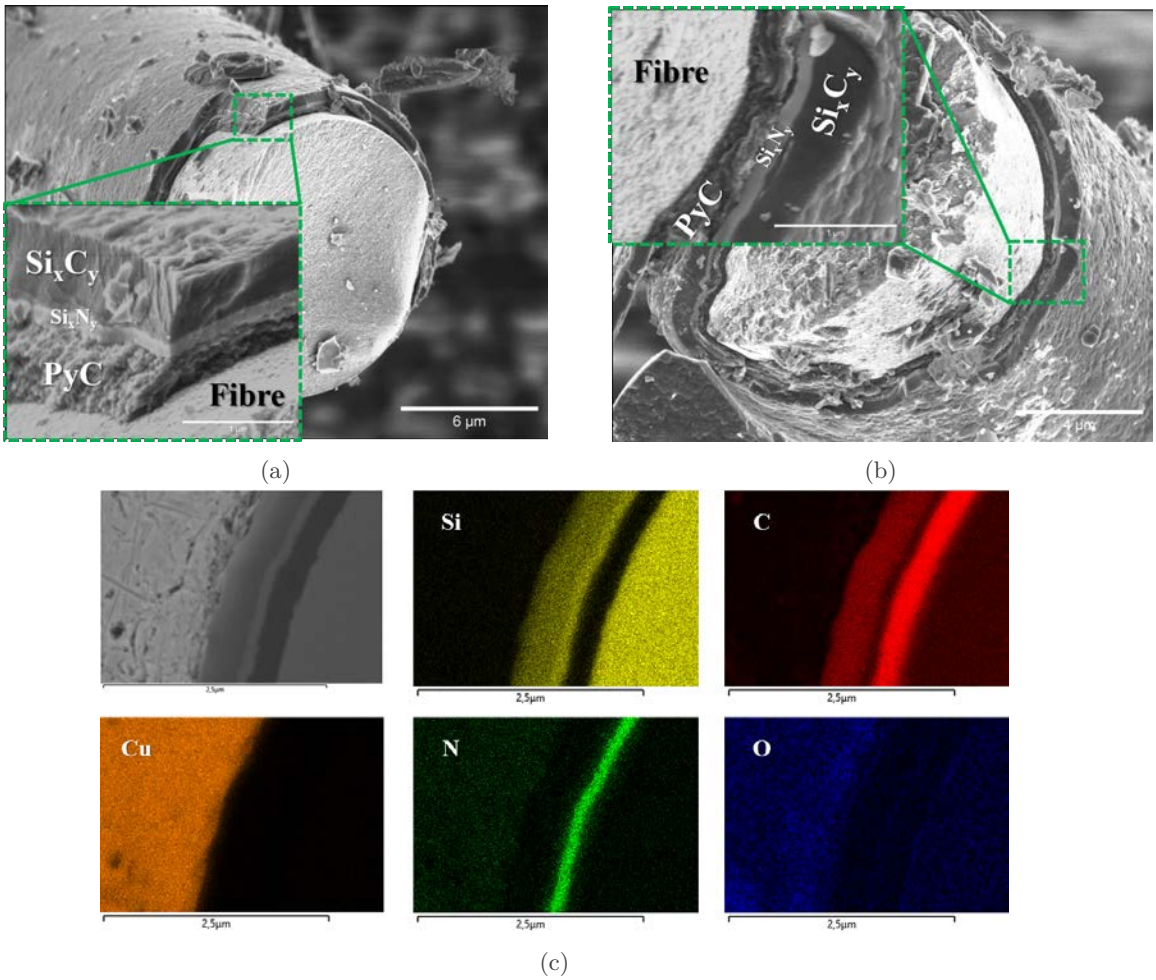


FIGURE 6.20 – a) et b) Micrographies des dépôts FD47-51. c) Cartographie EDS des dépôts.

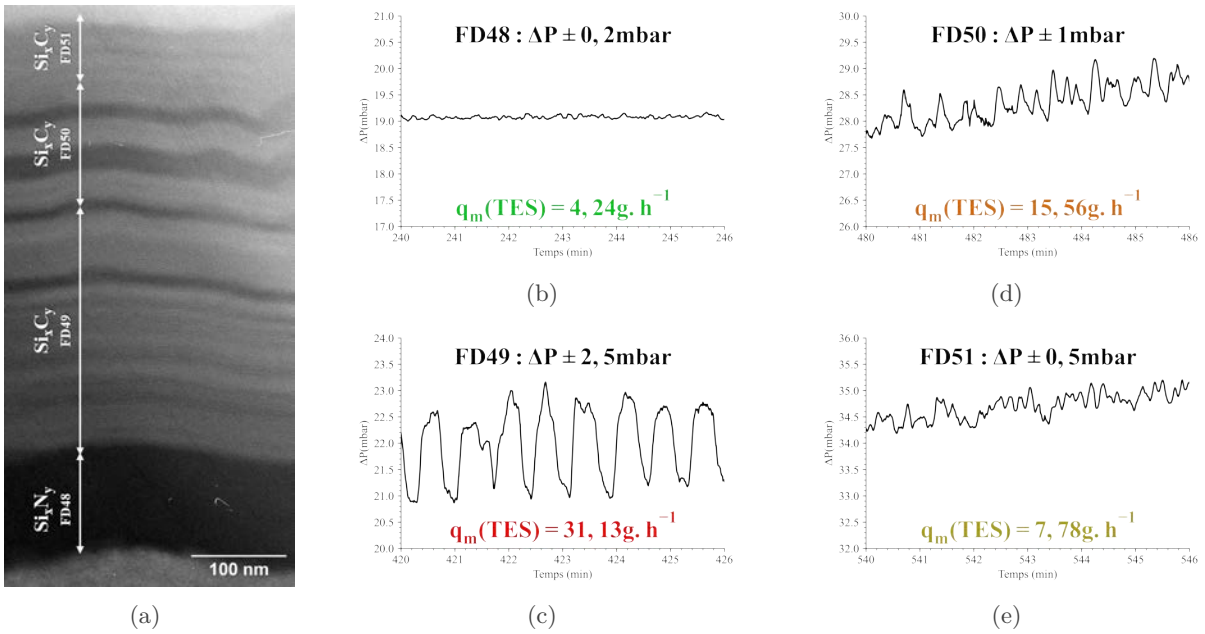


FIGURE 6.21 – a) Observation MET en fond clair du dépôt et suivis des pertes de charge pour le dépôt b) Si_xN_y (FD48), c), d) et e) Si_xC_y (FD49, FD50 et FD51).

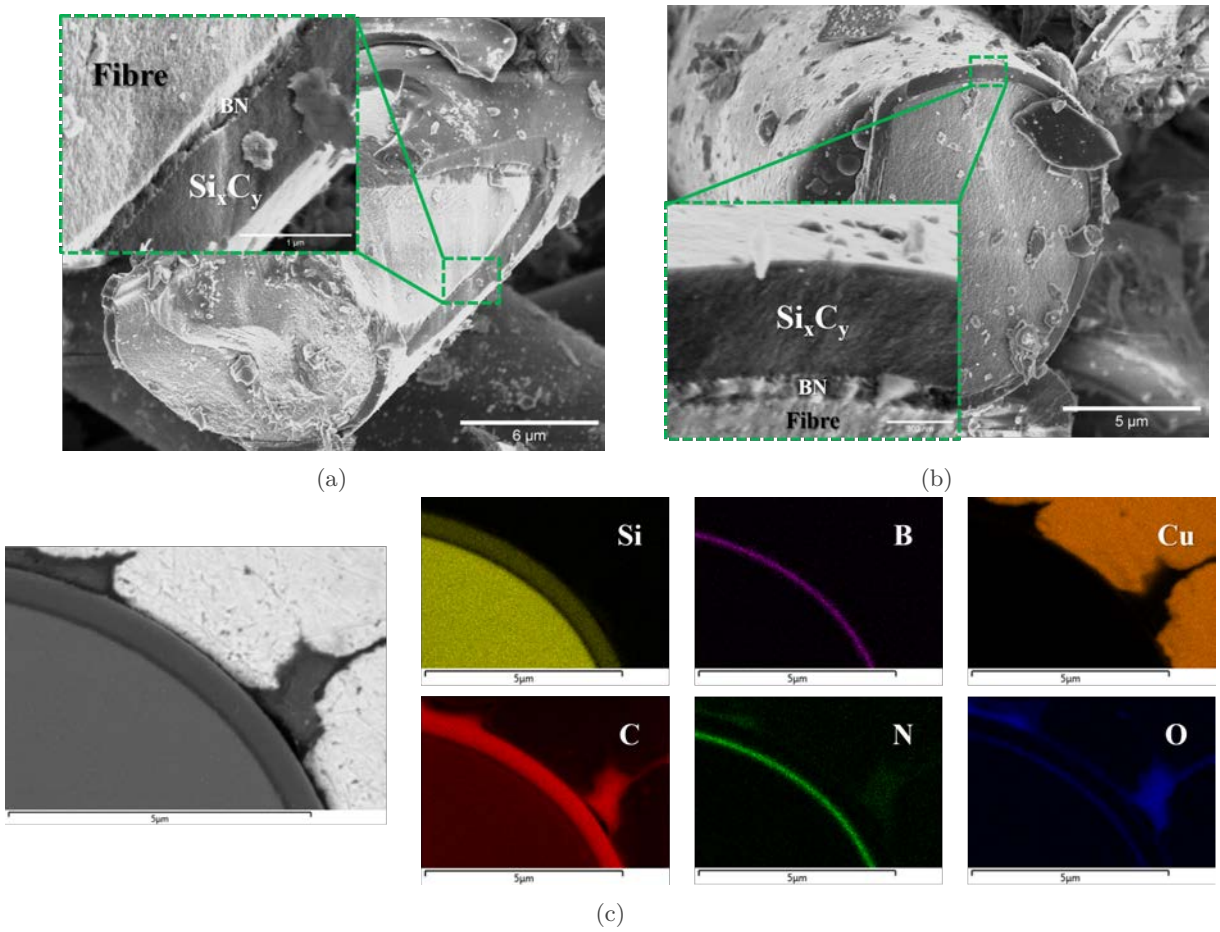


FIGURE 6.22 – a) et b) Micrographies des dépôts FD34 BN et FD54 SiC et c) cartographie EDS des dépôts.

Tous les dépôts Si_xC_y présentent des caractéristiques communes, notamment une structure amorphe, un recouvrement complet des surfaces, une épaisseur uniforme et une bonne adhérence aux substrats (FD36), à l'interphase PyC (FD40, FD42), BN (FD54) ou à une précouche Si_xN_y (FD49-51). L'observation des images MET-HR (cf. figure 6.19a) et les transformées de Fourier correspondantes (cf. figure 6.19b) révèlent la présence de quelques régions localement cristallisées, caractérisées par une distance interréticulaire d'environ 0,28 nm, correspondant à celle du carbure de silicium β (caractérisé par une distance interréticulaire $d_{111} \approx 0,251$ nm). Cependant, ces régions cristallisées restent négligeables dans l'ensemble du dépôt et n'ont été observées que dans le dépôt FD40 élaboré à 950°C.

En complément de l'analyse MET, des mesures Raman ont été réalisées sur la couche finale de chaque dépôt (cf. figure 6.23). Pour les dépôts avec une terminaison en couche Si_xC_y (FD36, FD42, FD49-51 et FD54), les spectres Raman montrent la présence de carbone sp^2 faiblement structuré. Les caractéristiques des bandes D et G du carbone sont données dans le tableau 6.4. Les bandes sont caractérisées par des largeurs à mi-hauteur entre 170 et 260 cm^{-1} pour la bande D et entre 70 et 200 cm^{-1} pour la bande G. Aucun pic caractéristique du SiC n'est observé. L'observation de la seule phase de carbone faiblement organisé dans les spectres Raman suggère que le dépôt est très riche en carbone et qu'il présente une structure désordonnée ou partiellement amorphe. Cela indique que la phase SiC n'a pas atteint un arrangement cristallin bien défini dans ces échantillons. La présence de la phase carbonée faiblement organisée ne préjuge toutefois pas de la capacité du dépôt à cristalliser en carbure de silicium à haute température.

Il convient de noter qu'à la fin de chaque cycle de dépôt Si_xC_y, en utilisant les débits massiques de TES les plus élevés, une partie du lit de billes de zircone a subi une condensation autour de la canne de thermocouples et le long des parois de la colonne de fluidisation. Cette condensation entraîne également une augmentation de la perte de charge de l'ensemble diffuseur/billes/lit. Il semble que le précurseur soit suffisamment réactif en amont de la charge fluidisée, au niveau du sommet du lit de billes, pour provoquer un dépôt. Les précurseurs siliciés sont en effet très réactifs, même à basse température. L'étude IRTF a démontré qu'en condition CVD, le TES se décompose à partir de 600°C. Les températures employées pour les dépôts en lit fluidisés sont responsables de la grande réactivité du TES dès les premiers centimètres de la zone chaude. En CVD-LF, la charge est soumise à des forces d'agitation et subit les phénomènes qui se produisent tout au long de la zone réactionnelle. Par conséquent, le dépôt final est le résultat d'une superposition de dépôts qui se produisent à différentes hauteurs dans le lit. La phase gazeuse n'étant pas homogène entre le bas et le haut du lit fluidisé, les conditions et la nature du dépôt varient selon la hauteur du lit.

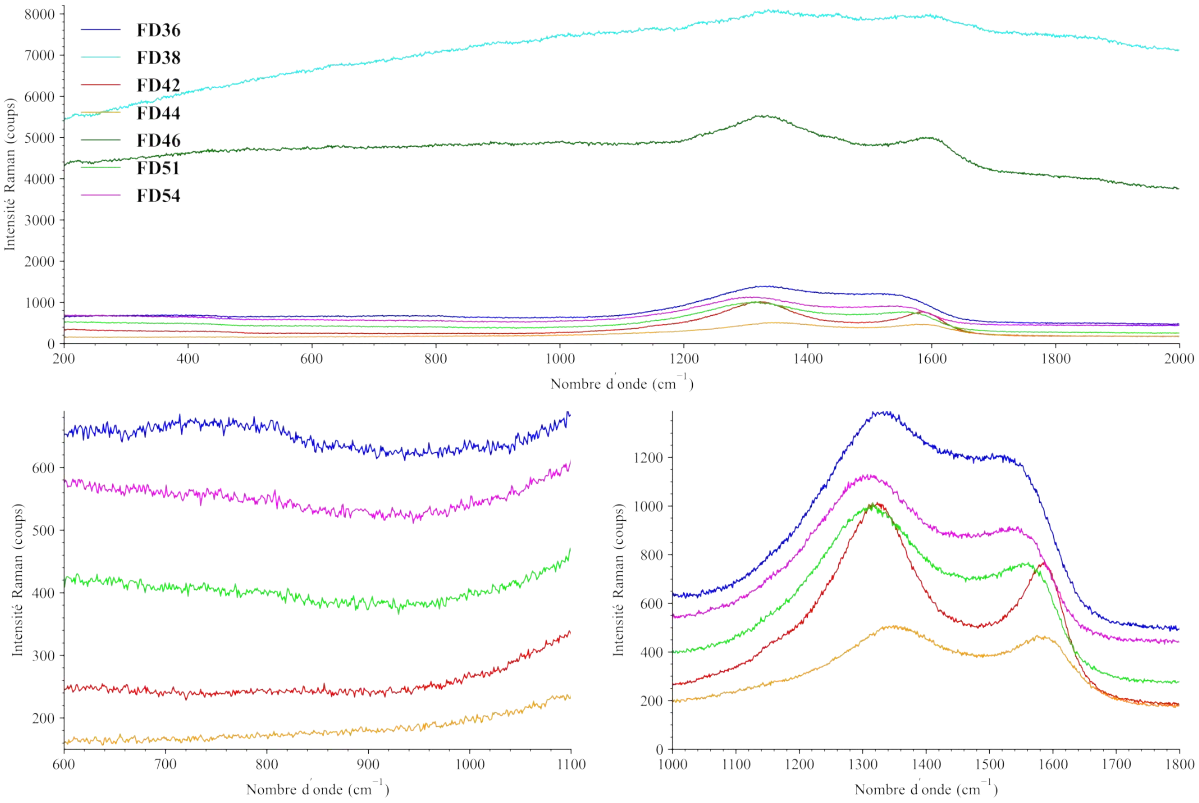


FIGURE 6.23 – Spectres Raman des couches externes brutes des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y ex-TES.

TABLEAU 6.3 – Résultats des analyses élémentaires EDS des dépôts ex-TES.

n°	T	P	Q_{tot}	α*	β**	Si	C	N	O
	(°C)	*(mbar)*	*(sccm)*	*(-)*	*(-)*	*(%at.)*	*(%at.)*	*(%at.)*	*(%at.)*
Dépôts Si_xC_y ($SiC = Si_{0,5}C_{0,5}$)									
FD36	850°C	200	250	0	1	25%	75%	-	-
FD40	960°C	200	200	0	1	10%	90%	-	-
FD42***	950°C	200	200	0	1	9%	90%	-	1%
FD49	850°C	200	200	0	1	21%	78%	-	1%
FD50	850°C	200	200	0	3	19%	80%	-	1%
FD51	850°C	200	200	0	7	17%	81%	-	2%
FD54	850°C	200	200	0	7	35%	64%	-	1%
Dépôts Si_xN_y ($Si_3N_4 = Si_{0,43}N_{0,57}$)									
FD38	880°C	200	250	10	1/3	38%	10%	52%	-
FD44	1000°C	200	200	10	1/3	-	87%	4%	9%
FD46	870°C	500	450	10	1/3	27%	45%	23%	2%
FD48	850°C	200	200	10	1/3	19%	66%	14%	1%

* $\alpha = Q_{NH_3}/Q_{TES}$

** $\beta = Q_{N_2}/Q_{NH_3}+Q_{TES}$

*** *Gaz de dilution : H_2*

6.4.3 Discrétisation du dépôt en fonction de la hauteur dans le lit

Afin de mieux comprendre les phénomènes se produisant à différentes hauteurs dans le lit, un fil métallique réfractaire est fixé à la canne de thermocouples. Ce fil fixe qui est localement introduit dans une charge composée de $5\%_{mass.}$ de fibres courtes/$95\%_{mass.}$ de poudre, subit un dépôt Si_xC_y dans les mêmes conditions que la charge (mobile) FD54. Par la suite, le fil métallique est retiré et le dépôt analysé. La figure 6.24 regroupe les caractérisations et schématise l'environnement du fil (température à cœur du lit et position des différents éléments) en fonction de la hauteur dans le lit.

La figure 6.24 présente les résultats suivants : i) les températures mesurées par les thermocouples pendant le processus de dépôt, ii) l'aspect visuel en niveau de gris normalisé du fil métallique, iii) les observations au microscope optique de la surface du fil, et iv) les pourcentages atomiques de silicium, de carbone, d'oxygène et de fer présents sur le fil.

Dès la base de la canne de thermocouples et sur le fil métallique, les billes de zircone sont agglomérées par un dépôt. À cette hauteur, la température est d'environ 800°C, dépassant ainsi la température de décomposition du TES. Étant donné la vitesse du gaz, il est possible qu'à cette hauteur, le précurseur soit suffisamment chaud pour provoquer un dépôt. Cependant, le gaz n'est pas en contact direct avec la charge fluidisée et réagit sur les billes de zircone. À partir de ces amas, l'intensité du niveau de gris sur le fil diminue progressivement (le dépôt devient de plus en plus sombre) jusqu'à atteindre un minimum au sommet du lit, puis augmente jusqu'au niveau des coques chauffantes. Au-dessus, la canne est revêtue de suie noire peu adhérente. Juste au-dessus des billes de zircone, au début du lit fluidisé, le pourcentage atomique de silicium est le plus élevé, avec environ $50\%_{at.}$ de silicium et $50\%_{at.}$ de carbone, indiquant un dépôt quasi-stœchiométrique. Cependant, sur une distance d'environ 5 cm, cette proportion diminue, laissant place à une plus forte proportion de carbone. Ces observations suggèrent que les précurseurs de silicium, très réactifs, produisent un dépôt de SiC dans les premiers centimètres du lit fluidisé. Au-delà, le gaz précurseur est appauvri en précurseur de Si et riche en hydrocarbures réactifs, ce qui conduit à un dépôt majoritairement carboné.

Ces observations suggèrent plusieurs améliorations possibles.

1. Premièrement, il est envisageable de réduire la zone réactionnelle en diminuant la hauteur du lit fluidisé. Avec une hauteur du lit plus faible, la quantité de substrat réactif diminue. Cette réduction de la charge permet aux particules d'être davantage en interaction avec les réactions initiales de décomposition du précurseur dans les premiers centimètres du lit (là où un dépôt stœchiométrique est observé), favorisant ainsi un taux de silicium plus élevé et se rapprochant de la stœchiométrie du SiC.
2. Deuxièmement, afin de prévenir les phénomènes d'obstruction ou de colmatage prématuré au niveau du lit de billes, il est possible de réduire la température de dépôt. En abaissant la température du lit, les billes se trouveraient dans une zone plus froide, ce qui signifie qu'elles ne subiraient pas de dépôt et que la formation des espèces conduisant au dépôt carboné serait minimisée. En revanche, la diminution de la température peut conduire à une cinétique plus lente.

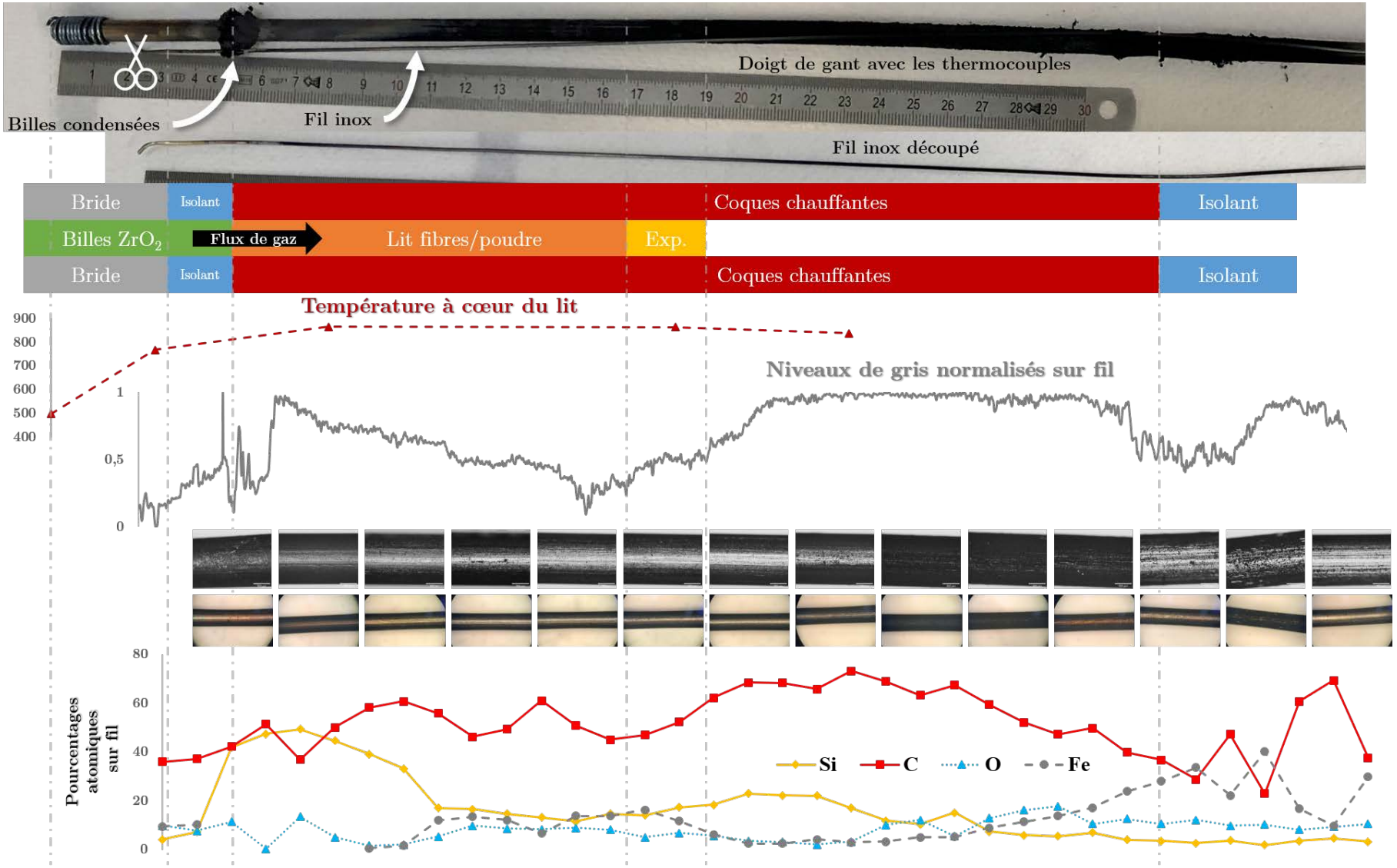


FIGURE 6.24 – Caractérisation du dépôt sur fil inox pendant une expérience de dépôt Si_xC_y ex-TES.

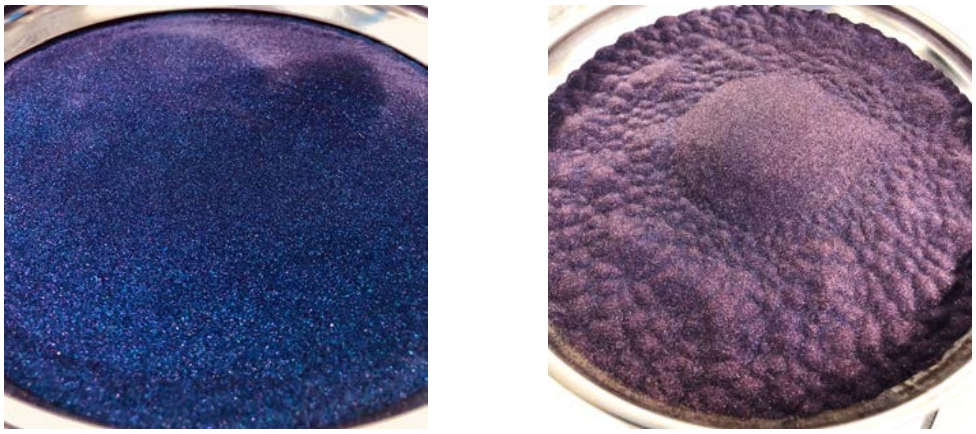
6.4.4 Dépôts Si_xN_y ex-TES

Comme mentionné précédemment, le TES est un précurseur polyvalent qui peut conduire, en fonction de la composition du mélange gazeux, à un dépôt de Si_xC_y (lorsqu'il est utilisé seul) ou de Si_xN_y (lorsqu'il est mélangé à une source d'azote telle que l'ammoniac). Dans cette partie expérimentale, le mélange gazeux est composé de TES, d'azote et d'ammoniac. Le rapport de dilution du TES dans l'ammoniac est fixé à $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TES}} = 10$. Des rapports de dilution plus élevés n'ont pas été explorés en raison de la plage de débit du débitmètre liquide installé, qui ne permettait pas d'atteindre les débits requis. De plus, la dilution des précurseurs dans le gaz porteur (l'azote) est maintenue aussi faible que possible afin d'obtenir des épaisseurs de dépôt raisonnables dans des délais allant d'une à six heures. Ainsi, le rapport est fixé à $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{TES}+Q_{NH_3}} = \frac{1}{3}$. Par exemple, pour un débit total $Q_{tot} = 200$ sccm, des rapports de dilution $\alpha = 10$ et $\beta = {}^1/_3$ conduisent aux débits suivants : $Q_{N_2} = 50,0$ sccm, $Q_{NH_3} = 136,4$ sccm et $Q_{TES} = 13,6$ sccm (correspondant à un débit massique de 4,2 $g.h^{-1}$, compatible avec les observations précédentes de bonne évaporation du précurseur). L'ajout d'ammoniac dans le mélange gazeux permet de stabiliser la phase Si_xN_y dans les dépôts.

Tous les dépôts Si_xN_y ont été réalisés sur une précouche de PyC obtenue à partir de propane. Les analyses EDS indiquent que les dépôts sont principalement composés de Si-N-C, à l'exception du dépôt FD44 où le carbone prédomine. Ce dernier dépôt a été réalisé à une température plus élevée que les autres, soit 1000°C, par rapport à une moyenne de 870°C. À cette température, le dépôt est dépourvu de silicium et composé de $87\%_{at.}$ de carbone, $9\%_{at.}$ d'oxygène et $4\%_{at.}$ d'azote. Les observations effectuées à l'aide de la microscopie électronique en transmission (cf. figures 6.26h, 6.26i et 6.26j) révèlent une couche de carbone pyrolytique plus structurée que la première couche de PyC obtenue à partir de C_3H_8. Ces observations peuvent être rapprochées des résultats obtenus dans le réacteur CVD et les caractérisations IRTF. Dans le cas d'un dépôt CVD classique, on observe une nucléation homogène du TES qui résulte d'une grande réactivité du gaz, en raison d'une maturation excessive en phase gazeuse. Les suies sont probablement formées à partir d'hydrocarbures insaturés très réactifs et constituées principalement de carbone sp^2. Dans le lit fluidisé, la nucléation homogène ne peut se produire, ce qui conduit à un dépôt dense de PyC.

Pour les expériences FD38, FD46 et FD48, les analyses EDS révèlent la présence de dépôts Si-N-C avec des concentrations significatives en carbone, allant de 10 à $66\%_{at.}$. Les dépôts FD38 et FD46 présentent des irisations bleues et violettes caractéristiques d'un dépôt transparent tel que Si_3N_4 qui indiquent des épaisseurs de dépôt d'environ 200 nm [356] (confirmées par les observations MET, cf. figure 6.26). Les dépôts FD44 et FD48 apparaissent plus sombres en sortie du réacteur à lit fluidisé. L'augmentation de la pression de 200 à 500 mbar (FD38 par rapport à FD46) entraîne une augmentation de la concentration atomique de carbone, de 10 à $45\%_{at.}$. Bien que le dépôt FD48 ait été réalisé dans des conditions similaires à FD38, il présente une composition nettement différente, notamment une concentration en carbone plus élevée ($66\%_{at.}$ pour FD48 contre $10\%_{at.}$ pour FD38). Cette différence peut s'expliquer par plusieurs hypothèses. Tout d'abord, dans le cas de FD38, les variations de la perte de charge sont moins importantes, ce qui indique une évaporation plus homogène. En revanche, la perte de charge augmente progressivement pendant le dépôt de FD48 (0,35 $mbar.h^{-1}$). De plus, il convient de noter que la caractérisation EDS est sensible à l'épaisseur du dépôt or FD48 est trois fois moins épais que FD38. Ainsi, la quantification de la fine couche de Si-N-C peut être influencée par la proximité du dépôt PyC. Les caractérisations AES indiquent une composition similaire pour FD38, avec une concentration de $23\%_{at.}$ en silicium, $5\%_{at.}$ en carbone, $58\%_{at.}$ en azote et $14\%_{at.}$ en oxygène.

Les couches externes des dépôts Si_xN_y ex-TES sont analysées par spectroscopie Raman (cf. figure 6.23). Contrairement aux dépôts Si_xC_y ex-TES, les spectres de ces dépôts, principalement



(a) (b)

FIGURE 6.25 – Images des dépôts Si_xN_y ex-TES a) FD38 et b) FD46.

composés de silicium et d'azote, présentent une fluorescence notable (FD38 et FD46), ce qui est fréquemment observé dans le cas de matériaux Si_xN_y. Dans la plage de 1100 à 1700 cm^{-1}, on observe également la présence des bandes D et G du carbone. En revanche, le dépôt FD44 ne présente pas de fluorescence et semble correspondre à un dépôt de carbone pyrolytique. Le tableau 6.4 résume les principales caractéristiques des bandes D et G des spectres Raman obtenus sur tous les dépôts Si_xC_y et Si_xN_y ex-TES.

TABLEAU 6.4 – Position, aire et largeur à mi-hauteur des bandes D et G des spectres Raman des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y.

Dépôt	**Nom**	**Position pic**	**Aire sous pic**	**FWHM**	**Fluorescence ?**
		(cm^{-1})	*(u.a)*	*(cm^{-1})*	*(Oui / Non)*
Si_xC_y	36	1339 1505	877 716	254 198	Non
	42	1323 1588	818 586	178 74	Non
	51	1316 1562	691 474	221 105	Non
	54	1308 1545	652 461	213 118	Non
Si_xN_y	*38*	*1352* *1598*	*3191* *3193*	*500* *500*	***Oui***
	44	1349 1575	358 317	242 136	Non
	46	*1336* *1602*	*2145* *1823*	*500* *500*	***Oui***

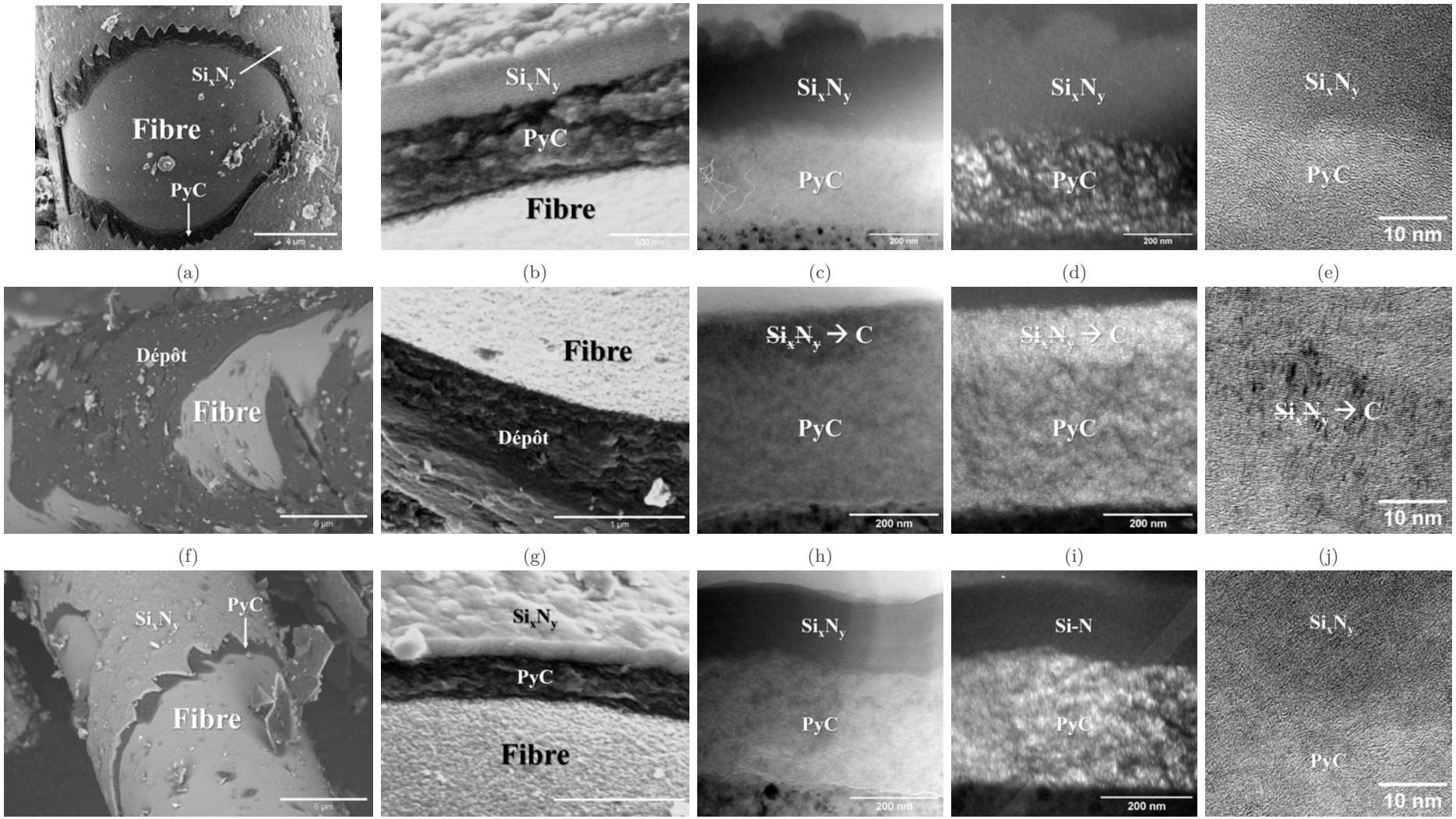


FIGURE 6.26 – Micrographies des dépôts a) à e) FD37-38, f) à j) FD43-44 et k) à o) FD45-46. Observations MEB à faible grandissement, fort grandissement, MET en fond clair, en fond noir et à haute résolution.

6.4.5 Dépôts multiséquencés

L'étude des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y ex-TES révèle des altérations des compositions SiC et Si_3N_4 dues à la présence de carbone. Cependant, le TES se révèle être un précurseur approprié pour former des dépôts homogènes en composition et uniformes en épaisseur. Les analyses MET suggèrent la présence d'hétérogénéités locales de composition, principalement expliquées par les difficultés d'évaporation du précurseur. En revanche, l'utilisation de la fluidisation permet d'obtenir des dépôts uniformes sur toutes les charges et contribue à atténuer les variations observées selon les différentes hauteurs dans le lit. De plus, l'introduction ou non de l'ammoniac offre la possibilité de faire varier la composition des dépôts, ce qui ouvre la voie à la formation de dépôts nano ou microséquencés (par exemple, Si_xC_y-Si_xN_y).

Les dépôts Si_xC_y et Si_xN_y ex-TES ont été élaborés sur des précouches d'interphase PyC, et tous les dépôts ont démontré une bonne adhérence sans aucune décohésion. De plus, certains dépôts ont été élaborés sur de précédentes couches de Si_xN_y (FD49-51) ou de BN (FD54). Dans ces cas également, les revêtements ont montré une bonne adhérence, ce qui indique la possibilité de réaliser des dépôts séquentiels multiples, comme il est envisagé de le faire pour l'application finale (interphase PyC ou BN, suivi d'un dépôt prématriciel de SiC ou Si_3N_4).

Trois dépôts sont principalement examinés dans cette section : FD39-42 ($PyC/Si_xC_y/PyC/Si_xC_y$), FD47-51 ($PyC/Si_xN_y/Si_xC_y$) et FD34-52 (BN/Si_xC_y). Les analyses par microscopie électronique en transmission indiquent que chaque nouveau dépôt recouvre le(s) dépôt(s) précédent(s) sans provoquer la perte ou l'altération de ce(s) dernier(s). Ce résultat démontre la capacité de la technologie CVD-LF à appliquer plusieurs couches successives homogènes et adhérentes. Par ailleurs, même si ici une faible fraction de fibres a été utilisée dans la charge, il est possible d'appliquer ces dépôts à d'autres charges avec des résultats *a priori* sensiblement identiques.

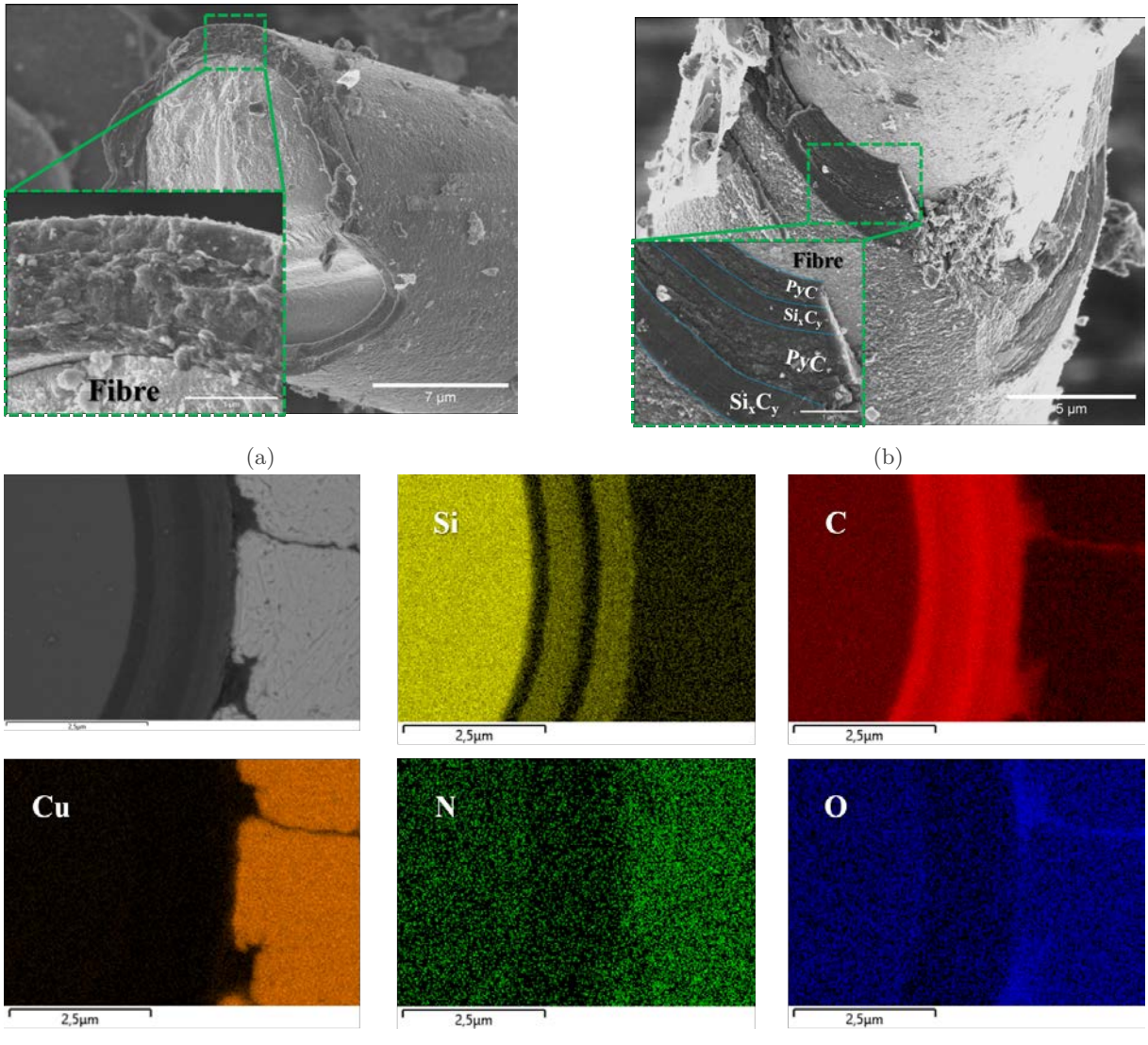
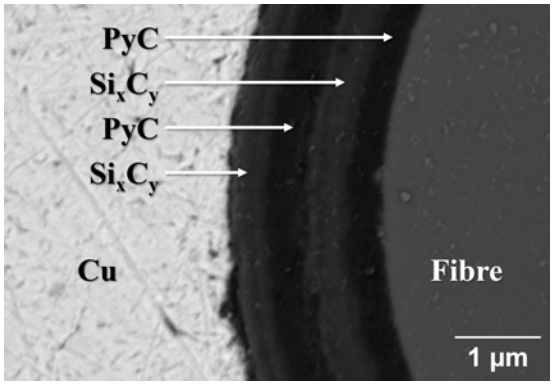
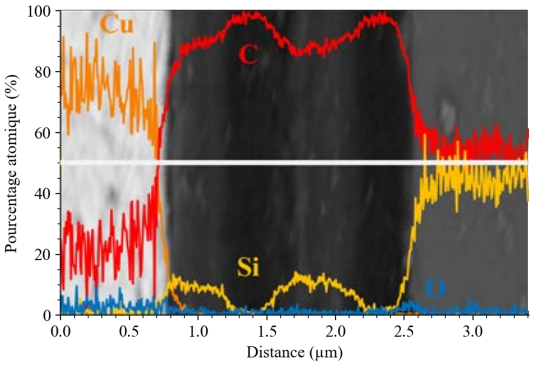


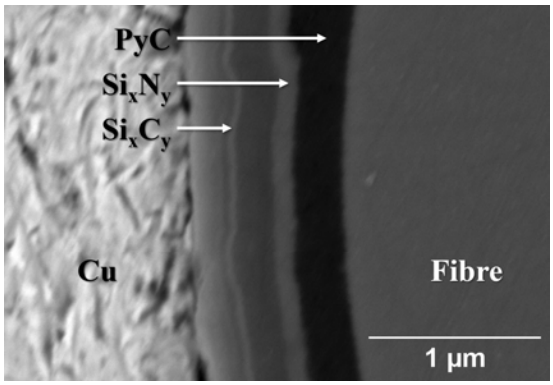
FIGURE 6.27 – a) et b) Micrographies des dépôts FD39-42 et FD39-42 et c) cartographie EDS des dépôts.



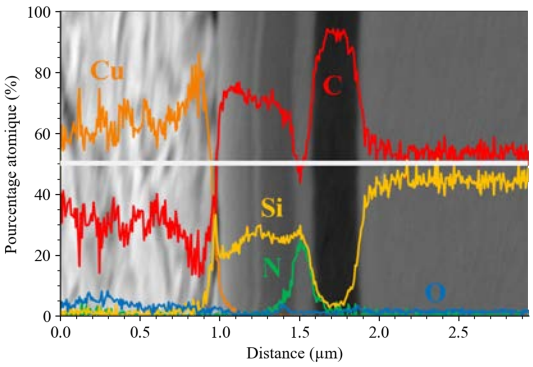
(a) FD39-42



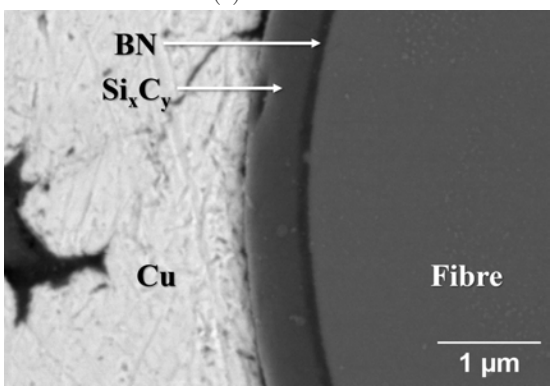
(b) FD39-42



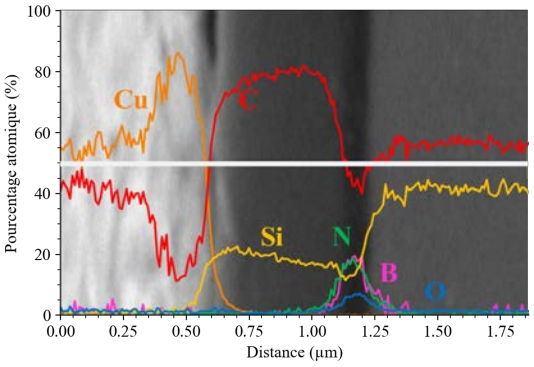
(c) FD47-51



(d) FD47-51



(e) FD34-54



(f) FD34-54

FIGURE 6.28 – a), c) et e) Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés des dépôts FD39-42, FD47-51 et FD34-54 pastillés au cuivre et poli et b), d) et f) lignes de profil EDS correspondantes.

Conclusion intermédiaire et perspectives

Cette section a fait état des dépôts de céramiques (PyC, BN, Si_xC_y et Si_xN_y) sur mélanges fibres/poudre. Rappelons que ces mélanges ont été utilisés pour surmonter les difficultés de fluidisation liées aux fibres courtes. L'utilisation d'un faible taux de fibres a permis de caractériser les dépôts et d'évaluer leur capacité à revêtir ces charges.

Dépôts d'interphases PyC ex-éthanol et ex-propane

Une partie des dépôts de pyrocarbone a été obtenue par évaporation et décomposition de l'éthanol. Les paramètres opératoires, tels que la dilution du précurseur, la température de dépôt, le débit total et la pression, ont été optimisés afin d'obtenir des dépôts homogènes et d'évaluer la cinétique de croissance du pyrocarbone. Les résultats ont montré que la vitesse de dépôt du pyrocarbone était influencée par la température de dépôt. Entre 900 et 1000°C, la vitesse de dépôt est limitée par la cinétique chimique hétérogène, avec une énergie d'activation apparente de 151 ± 8 $kJ.mol^{-1}$. Au-delà de 1000°C, le régime cinétique évolue vers un régime limité par le transport de matière, avec une énergie d'activation apparente de 36 ± 3 $kJ.mol^{-1}$. À l'issue de cette étude, une température de dépôt maximale de 1000°C a été choisie pour atteindre un compromis entre la cinétique de dépôt et la préservation des composants sensibles du lit fluidisé. Les caractérisations des dépôts ont révélé une distribution homogène du pyrocarbone en termes d'épaisseur. Les analyses morphologiques et structurales ont confirmé l'uniformité du dépôt sur l'ensemble de la charge et la structure laminaire lisse du pyrocarbone. Cette étude a contribué à l'exploration et l'optimisation des paramètres opératoires pour le dépôt de pyrocarbone ex-éthanol, en vue d'obtenir des dépôts homogènes et d'analyser leurs propriétés structurales.

L'autre partie des dépôts de pyrocarbone a été obtenue par décomposition du propane. Les conditions de dépôt ont été étudiées afin d'évaluer leur effet sur la qualité et le rendement des dépôts. Les résultats ont montré que l'utilisation du propane dans un réacteur à lit fluidisé conduit là encore à la formation de dépôts PyC de type laminaire lisse. Les rendements des dépôts ont atteint une moyenne d'environ 40%, avec des variations observées en fonction des paramètres expérimentaux. Comparé aux études antérieures, réalisées avec des réacteurs CVD conventionnels, il a été constaté que le réacteur à lit fluidisé présente des caractéristiques particulières qui influencent le processus de dépôt, notamment, le temps de séjour du gaz et les échanges avec le solide. Ce temps de séjour est réduit par rapport à celui calculé en considérant la hauteur totale du lit. Cette réduction du temps de séjour entraîne une maturation moins importante du gaz précurseur qui conduit à la formation de PyC laminaire lisse, contrairement à ce qui est attendu en CVD conventionnelle. Cette tendance est renforcée lorsque le gaz précurseur est fortement dilué.

Dépôts d'interphase BN ex-TEAB

L'utilisation de précurseurs CVD non chlorés suscite un intérêt croissant dans l'industrie. Dans cette étude, le TEAB a été sélectionné comme précurseur pour les dépôts BN. Une étude thermodynamique approfondie du système $TEAB/NH_3/N_2$ a été entreprise pour évaluer l'influence de divers paramètres expérimentaux, tels que l'ajout d'ammoniac, les rapports de dilution et la pression, sur la composition de la phase gazeuse et la formation des phases solides. Les résultats obtenus mettent en évidence l'effet significatif de l'ajout d'ammoniac sur la réduction de la concentration en carbone dans les dépôts BN. En modulant le rapport de dilution $\alpha = {}^{Q_{TEAB}}/_{Q_{NH_3}}$, il est possible de décaler la formation du carbone vers des températures plus élevées. En revanche, les autres paramètres étudiés, tels que le rapport de dilution $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{TEAB}+Q_{NH_3}}$ et la pression, n'ont pas d'effet significatif sur la composition de la phase gazeuse ni sur la composition des dépôts. Sur la base de ces résultats, l'attention a été

portée principalement sur l'addition d'ammoniac, c'est-à-dire sur le paramètre α pour les études ultérieures.

Des expériences de décomposition du système TEAB/NH_3/N_2 et des analyses infrarouges par transformée de Fourier ont été réalisées de la température ambiante jusqu'à 1000°C, avec une pression fixée à 200 mbar. Ces expériences ont révélé la formation de différentes espèces telles que le méthane, l'éthylène, l'acétylène et l'acide cyanhydrique issus de la décomposition thermique du TEAB. La présence d'ammoniac influence la formation de ces espèces, en particulier elle augmente la proportion d'acide cyanhydrique. Cependant, l'ajout d'ammoniac a également entraîné une augmentation de la concentration d'acétylène, ce qui peut contribuer à la formation de dépôts riches en carbone. La comparaison des résultats expérimentaux avec les prévisions thermodynamiques a révélé des divergences, principalement en raison des limitations du temps de séjour des espèces précurseurs dans la zone chaude du réacteur. Les résultats expérimentaux ont montré une concordance avec les prévisions dans le cas des espèces légères, qui ne nécessitent pas de réarrangement moléculaire important. Les dépôts obtenus par CVD conventionnelle présentent une composition chimique homogène, avec des concentrations atomiques moyennes en bore, azote, carbone et oxygène respectivement de 44, 19, 20 et 17$\%_{at.}$. Les dépôts ont montré une variation de morphologie en fonction de la dilution, avec une surface plus lisse et sans excroissances pour une dilution α de 60. Les analyses par microsonde de Castaing ont confirmé la présence de ces éléments dans les dépôts.

Le dépôt épais BN ex-TEAB élaboré en lit fluidisé (FD34d) a été caractérisé à l'aide de techniques spectroscopiques AES, XPS, MET et EELS. Les résultats montrent que le dépôt présente des concentrations atomiques stœchiométriques en bore et en azote. Les observations MET confirment l'intégrité structurale du dépôt, qui est continu et adhérent aux surfaces analysées. L'analyse EELS fournit des informations détaillées sur la composition chimique et la masse volumique atomique des dépôts. Les dépôts sont principalement composés de nitrure de bore turbostratique, avec de faibles concentrations de carbone et d'oxygène. Des nanoclusters de carbone sont localement observés, avec une organisation structurale limitée. Une couche amorphe riche en silice est présente à l'interface entre les fibres et les dépôts.

Dépôts prématriciels Si_xC_y et Si_xN_y ex-TES

Le TES, tout comme le TEAB, est un précurseur non chloré qui présente un intérêt pour les industriels. Une étude thermodynamique a été réalisée pour examiner la décomposition de ce précurseur et a identifié deux régimes de dépôt conduisant à la formation de revêtements SiC (dans le système TES/N_2) ou Si_3N_4 (dans le système TES/NH_3/N_2). L'étude thermodynamique indique que, dans le cas des dépôts de Si_xN_y, l'effet de la dilution α est plus important que l'effet de la dilution β ou de la pression. Ces résultats ont guidé la sélection des paramètres opérationnels dans l'étude IRTF. L'étude infrarouge permet d'analyser la décomposition des différents systèmes et révèle que les principales espèces de décomposition sont l'éthylène, l'acétylène et le méthane. L'acide cyanhydrique n'est pas présent lors de la décomposition du TES. L'étude cinétique des deux systèmes démontre qu'au-dessus de 750°C, le précurseur conduit à une nucléation en phase homogène. Avant cette température limite, le précurseur présente une énergie d'activation apparente égale à 171 ± 2 kJ.mol^{-1}. Les dépôts CVD conventionnels montrent des morphologies particulières obtenues par nucléation et condensation des nucleï à la surface du substrat.

Les dépôts en lit fluidisé ont été réalisés à des températures supérieures à 750°C. Ce choix est motivé par la disponibilité rapide du substrat avec les gaz réactifs, qui réduit la maturation de la phase gazeuse et prévient de la nucléation en phase homogène. De plus, ces températures favorisent des cinétiques de dépôt élevées, ce qui est nécessaire pour obtenir des revêtements épais. L'analyse de la composition élémentaire des dépôts Si_xN_y montre une similitude avec le composé stœchiométrique Si_3N_4 lorsque les dépôts sont réalisés à des températures proches de 850°C. Les analyses microstructurales par MET révèlent des dépôts denses, uniformes et

amorphes. Cependant, l'ajout d'une proportion élevée d'ammoniac ($\alpha = 10$ pour tous les dépôts Si_xN_y) réduit la vitesse de croissance à quelques dizaines de nanomètres par heure. Les dépôts Si_xC_y, quant à eux, présentent des vitesses de dépôt élevées, de l'ordre d'une centaine de nanomètres par heure. Cependant, les microstructures obtenues sont systématiquement hétérogènes, avec des strates de composition SiC/Csp^2. Deux phénomènes expliquent cette microstructure. Tout d'abord, la composition de la phase gazeuse évolue avec la hauteur du lit, avec un dépôt stœchiométrique dans les premiers centimètres du lit, suivi d'un dépôt plus riche en carbone dans les parties supérieures. De plus, les mesures de perte de charge indiquent une évaporation et un apport irrégulier du précurseur.

Perspectives

Cette section a présenté les résultats des dépôts de céramiques (PyC, BN, Si_xC_y, et Si_xN_y). Différents paramètres ont été optimisés pour obtenir des dépôts homogènes et évaluer leur cinétique de croissance. Les résultats ont montré que la température de dépôt influence la vitesse de dépôt du PyC, avec une transition de cinétique chimique à cinétique limitée par le transport de matière. Les dépôts obtenus présentaient une distribution homogène en termes d'épaisseur et une structure laminaire lisse. Dans le cas des dépôts de BN, l'ajout d'ammoniac a réduit la concentration en carbone, tandis que d'autres paramètres expérimentaux n'avaient pas d'effet significatif sur la composition des dépôts. Les dépôts de Si_xC_y ont montré des vitesses de dépôt élevées, mais des microstructures hétérogènes avec des strates de composition SiC/Csp^2.

Les perspectives incluent une étude plus approfondie des paramètres opérationnels pour optimiser les dépôts de PyC, en mettant l'accent sur la cinétique de croissance et les propriétés structurales. De plus, il est nécessaire de mieux comprendre l'impact de l'ajout d'ammoniac sur la formation de dépôts de BN et d'explorer d'autres précurseurs non chlorés pour des applications industrielles. En ce qui concerne les dépôts de Si_xC_y et Si_xN_y, des études plus détaillées sur la microstructure et la composition chimique sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes de formation des strates et améliorer l'uniformité des dépôts. De plus, des recherches supplémentaires sur les pertes de charge et l'apport en précurseur sont essentielles pour optimiser les processus de dépôt en lit fluidisé. Ces perspectives permettront de développer des méthodes de dépôt plus efficaces et de produire des revêtements stœchiométriques.

Troisième partie

III

Vers le matériau final et l'application

Pour cette dernière partie, l'étude se concentre sur la stabilité thermochimique d'une sélection de dépôts dans des conditions proches de celles rencontrées lors de l'élaboration des composites. Notamment le comportement de l'interphase et du dépôt prématriciel face à une utilisation prolongée à haute température ou lors de l'infiltration de silicium liquide par Melt Infiltration (MI). Lors des étapes précédentes, les renforts particulaires sont revêtus d'une interphase qui joue le rôle de fusible mécanique et d'une couche prématricielle protectrice de l'interphase et de la fibre, vis-à-vis du milieu extérieur, c'est-à-dire des constituants de la matrice et d'un éventuel milieu gazeux. Les renforts particulaires doivent être ensuite imprégnés de silicium liquide à plus de 1400°C pour assurer la densification de la matrice.

Le dernier chapitre de ces travaux s'intéresse aux effets du traitement thermique, d'une part, et du silicium liquide, d'autre part qui sont susceptibles de dégrader l'interphase et le dépôt prématriciel. L'objectif de cette partie est d'étudier ces deux effets, en les dissociant, sur la microstructure des couches d'interphase et prématricielles. Les simulations expérimentales thermiques et les infiltrations de $Si_{(liq)}$ permettent de mieux comprendre les mécanismes physico-chimiques qui interviendront dans la suite de la gamme d'élaboration des composites, ainsi que de développer des stratégies pour optimiser les conditions d'élaboration.

Ce qui importe, ce n'est pas
d'arriver, mais d'aller vers.

Antoine de Saint Exupery

Chapitre

7 Comportement des dépôts à haute température et en MI

Table des matières

7.1 Traitement thermique des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y **224**
7.1.1 Calculs thermodynamiques SiC/vide-Ar-N_2 224
7.1.2 Calculs thermodynamiques Si_3N_4/vide-Ar-N_2 224
7.1.3 Caractérisation des dépôts 227
7.1.3.1 Caractérisations MEB et Raman 227
7.1.3.2 Caractérisation MET 230
7.2 Imprégnation de silicium liquide **236**
7.2.1 PyC/Si_xC_y/PyC/Si_xC_y (FD39-42) 237
7.2.2 PyC/Si_xN_y/Si_xC_y (FD47-51) 237
7.2.3 BN/Si_xC_y (FD34-54) 238

7.1 Traitement thermique des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y

7.1.1 Calculs thermodynamiques SiC/vide-Ar-N_2

La stabilité du dépôt SiC est étudiée dans un premier temps au travers de calculs thermodynamiques qui rendent compte des proportions molaires des espèces stables en fonction de la température sous trois ambiances : « *basse pression* » d'argon, 1 bar de N_2 et 1 bar d'Ar. Ces calculs ont été menés en considérant un ratio molaire entre le SiC et le gaz de traitement thermique égal à 1/5 et une pression totale constante égale à 1 Pa d'argon pour le cas « *basse pression* » et 1 bar pour les cas sous N_2 et Ar.

Sous argon, le carbure de silicium présente une stabilité thermique sur une large plage de température allant de 400 à 2000°C (cf. figure 7.1a). À une température de 1450°C, la phase gazeuse est principalement composée d'argon avec une proportion très faible de silicium gazeux (cf. figure 7.2a). Cette faible proportion de silicium gazeux entraîne la formation de graphite solide, mais en proportion très faible. Les conditions sont favorables pour effectuer un traitement thermique sous atmosphère d'argon.

Sous azote, et à des températures inférieures à environ 1450°C, les espèces stables thermodynamiquement sont le nitrure de silicium (Si_3N_4) et le graphite (C) (cf. figure 7.1c). Au-dessus de 1450°C, le nitrure de silicium est remplacé par le carbure de silicium, et la phase gazeuse est caractérisée par une augmentation de la présence de cyanogène (C_2N_2) et de silicium ou disilicium gazeux (Si, Si_2) principalement (cf. figure 7.2c). Ces conditions ne sont pas satisfaisantes par rapport aux exigences requises pour envisager un traitement thermique sous azote.

À basse pression (1 Pa) et à une température d'environ 1450°C, le carbure de silicium présente un état mixte. À cette température, le SiC commence à subir une décomposition, produisant des espèces gazeuses riches en silicium ainsi que du graphite (cf. figures 7.1e et 7.2e). Il est possible de considérer un traitement thermique sous vide, à condition de maintenir la température en dessous d'environ 1500°C.

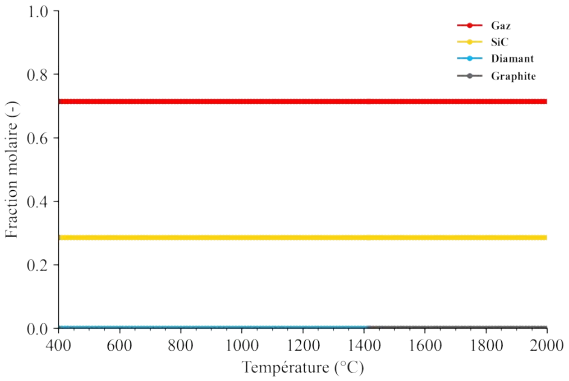
7.1.2 Calculs thermodynamiques Si_3N_4/vide-Ar-N_2

Comme précédemment, la stabilité du dépôt Si_3N_4 est évaluée : à « *basse pression* » d'azote, 1 bar de N_2 et 1 bar d'Ar. Ces calculs ont été menés en considérant un ratio molaire entre le Si_3N_4 et le gaz de traitement thermique égal à 1/5 et une pression totale constante égale à 1 Pa d'azote pour le cas « *basse pression* » et 1 bar pour les cas sous N_2 et Ar.

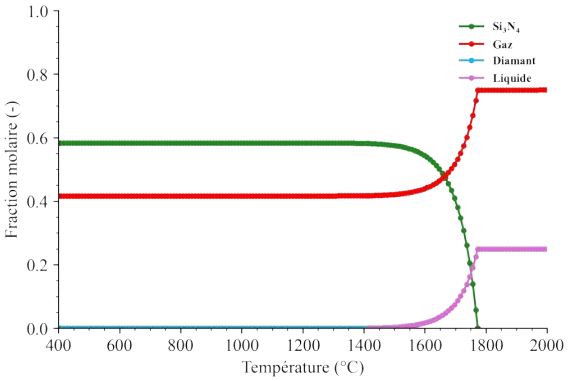
Sous une atmosphère d'argon (cf. figure 7.1b) et à mesure que la température augmente, le nitrure de silicium solide reste stable jusqu'à environ 1400°C. Au-delà, il commence à se décomposer en Si solide puis liquide. En parallèle, la phase gazeuse s'enrichit en diazote, silicium gazeux, disilicium et trisilicium aux environs de 1000°C, 1250°C, 1500°C et 1550°C, respectivement (cf. figure 7.2b). Il est important de noter que ces conditions ne sont pas appropriées pour envisager un traitement thermique sous argon conformément aux exigences requises.

Sous une atmosphère d'azote, le nitrure de silicium reste stable jusqu'à environ 1850°C. Au-delà, il commence à se décomposer lentement en Si liquide (cf. figure 7.1d). La phase gazeuse présente principalement du diazote dans la plage de température de 400 à 1500°C, puis elle s'enrichit en silicium gazeux à partir d'environ 1500°C (cf. figure 7.2d). Ces conditions sont favorables pour la réalisation d'un traitement thermique.

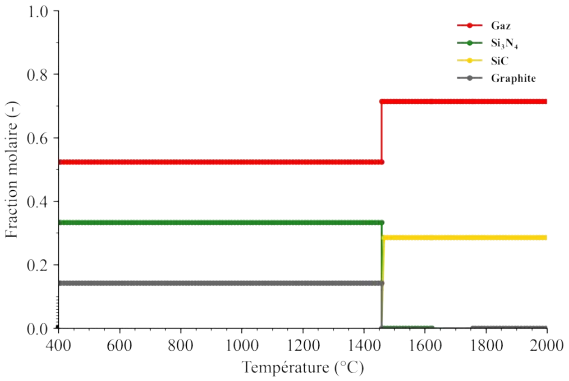
Le nitrure de silicium se décompose entièrement dès 1160°C à basse pression. Le silicium est stable sous forme gazeuse homonucléaire (cf. figures 7.1d et 7.2d). Par conséquent, un traitement thermique dans ces conditions n'est pas réalisable, le tableau 7.1 récapitule ces résultats.



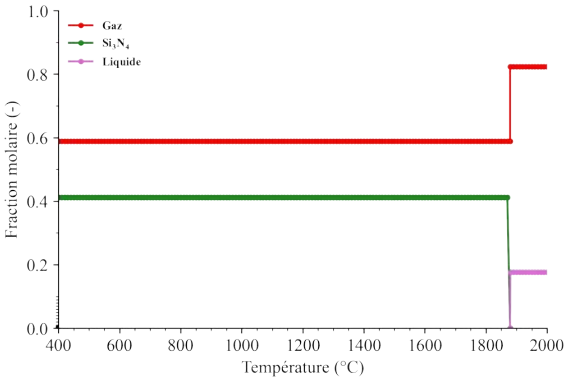
(a) SiC + Ar (1 bar)



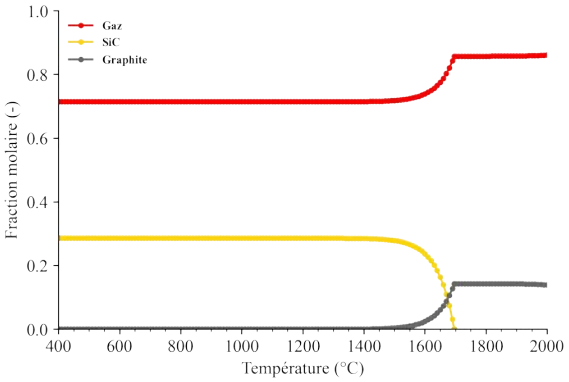
(b) Si_3N_4 + Ar (1 bar)



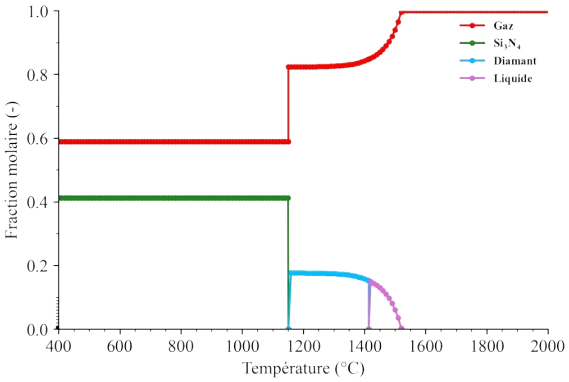
(c) SiC + N_2 (1 bar)



(d) Si_3N_4 + N_2 (1 bar)

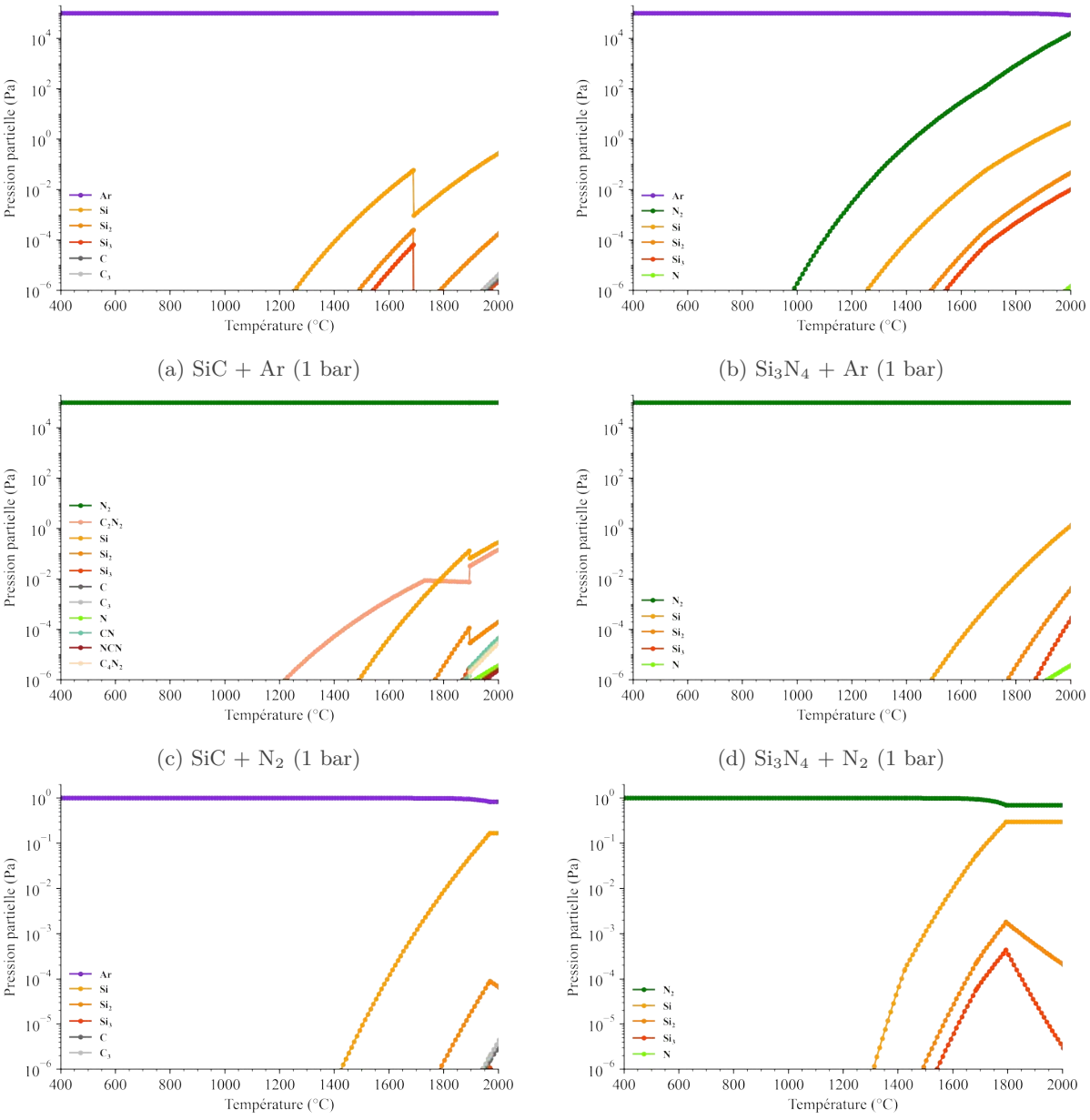


(e) SiC + Ar (basse pression - 1 Pa)



(f) Si_3N_4 + N_2 (basse pression - 1 Pa)

FIGURE 7.1 – Calculs thermodynamiques des équilibres SiC et Si_3N_4, sous argon, azote et à basse pression en phase hétérogène (phase solide et somme de tous les gaz).



(a) SiC + Ar (1 bar)

(b) Si_3N_4 + Ar (1 bar)

(c) SiC + N_2 (1 bar)

(d) Si_3N_4 + N_2 (1 bar)

(e) SiC + Ar (basse pression - 1 Pa)

(f) Si_3N_4 + N_2 (basse pression - 1 Pa)

FIGURE 7.2 – Calculs thermodynamiques des équilibres SiC et Si_3N_4, sous argon, azote et à basse pression en phase hétérogène (phase gazeuse).

TABLEAU 7.1 – Comportements des dépôts SiC et Si_3N_4 sous Ar, N_2 et à très basse pression.

	SiC	**Si_3N_4**
Ar - 1 bar	Stable	Décomposition progressive en $Si_{(liq)}$ à partir de 1400°C
N_2 - 1 bar	Nitruration dès les basses températures. Décomposition en SiC + $Si_{(gaz)}$ à partir de 1450°C	Stable jusqu'à 1880°C puis liquéfaction
1 Pa	Décomposition en C + $Si_{(gaz)}$ à partir de 1450°C	Décomposition en $Si_{(solide)}$ + $Si_{(gaz)}$ à partir de 1150°C puis en $Si_{(liq)}$ + $Si_{(gaz)}$ à partir de 1400°C

7.1.3 Caractérisation des dépôts

La section précédente a permis de déterminer les conditions de traitement thermique susceptibles de cristalliser les dépôts sans les dégrader du point de vue thermodynamique, pour corréler les analyses physico-chimiques précédentes avec l'analyse structurale. Les résultats indiquent que les revêtements de Si_xC_y doivent être traités sous argon, tandis que les dépôts de Si_xN_y doivent être traités sous une atmosphère d'azote. Il est important de souligner que l'azote n'est pas neutre vis-à-vis des dépôts à 1450°C, mais qu'il a un pouvoir nitrurant et décarburant sur le SiC.

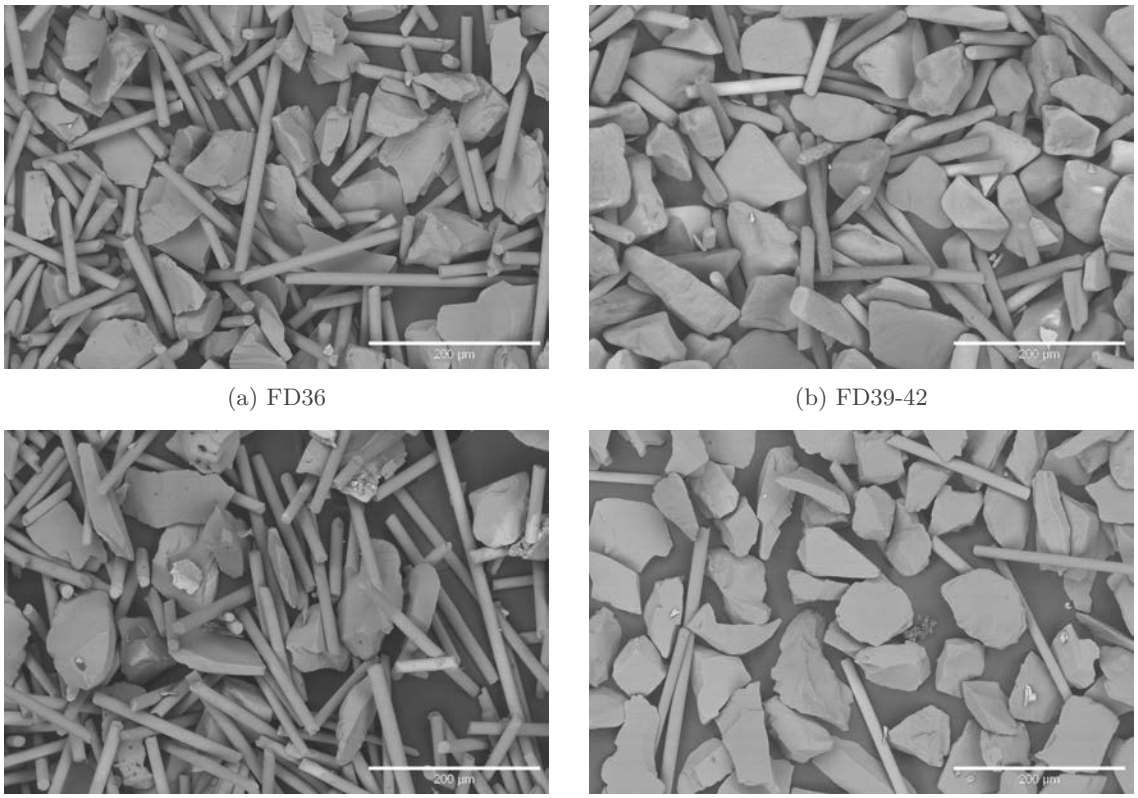
Pour mener à bien ces traitements thermiques, un four dédié a été utilisé. Ce four est chauffé par induction et la température est contrôlée à l'aide d'un pyromètre. Des échantillons de fibres courtes revêtus de divers dépôts (environ quelques dizaines de grammes), sont placés dans des creusets en graphite. Ces creusets sont ensuite disposés dans le four et le vide secondaire est établi pendant une nuit. Le jour suivant, le réacteur est ramené à la pression atmosphérique, soit sous atmosphère d'argon, soit sous atmosphère d'azote, en fonction des dépôts à traiter. Le cycle thermique comprend une phase de montée en température non contrôlée d'environ 30°C.min^{-1} jusqu'à 800°C. À partir de cette température, la rampe de montée en température est abaissée à 10°C.min^{-1} pour atteindre 1450°C. Le traitement thermique se poursuit avec un palier de 2 heures à cette température, suivi d'une rampe de descente en température jusqu'à 1000°C à une vitesse de 10°C.min^{-1}, puis d'une diminution de la température jusqu'à l'ambiante sans contrôle spécifique de la vitesse.

7.1.3.1 Caractérisations MEB et Raman

Après traitement thermique, les substrats revêtus sont observés par MEB et leur surface est caractérisée par EDS et spectroscopie Raman. Les dépôts revêtus de couches externes Si_xC_y et traités sous argon (FD36, FD39-42, FD47-51 et FD34-54) ne montrent pas de dégradation chimique significative. Les observations MEB en électrons rétrodiffusés (cf. figure 7.3) traduisent une composition homogène des dépôts. De plus, les dépôts restent adhérents aux fibres et à la poudre, sans fissure apparente en surface. La composition élémentaire reste dans les incertitudes des valeurs mesurées avant le traitement thermique.

En revanche, les dépôts de Si_xN_y (cf. figure 7.4) traités sous atmosphère d'azote révèlent des inhomogénéités de composition à la surface des substrats. En effet, à l'exception de FD43-44 qui était principalement composé de carbone avant le traitement thermique, les autres dépôts (FD37-38 et FD45-46) présentent des taches claires à la surface des revêtements. Ces taches sont principalement constituées de silicium et d'azote, tandis que le reste du dépôt est principalement

riche en carbone. Ces observations peuvent être attribuées à l'interaction de l'atmosphère d'azote avec le dépôt. En effet, à 1450°C, l'azote nitrure les dépôts amorphes, provoquant une ségrégation du silicium et la formation de la phase thermodynamiquement la plus stable : le nitrure de silicium (Si_3N_4). Pour le dépôt FD37-38, qui présente une composition chimique plus proche de la stœchiométrie du nitrure de silicium et est moins riche en carbone avant le traitement thermique, on observe une surface plus homogène. En revanche, le dépôt FD45-46 présente à la surface sous forme de larges plaques qui apparaissent plus claires en contraste chimique. Les analyses EDS révèlent que ces zones sont constituées d'azote et de silicium, mettant en évidence l'incompatibilité de ce type de dépôt avec un traitement thermique sous une atmosphère d'azote.

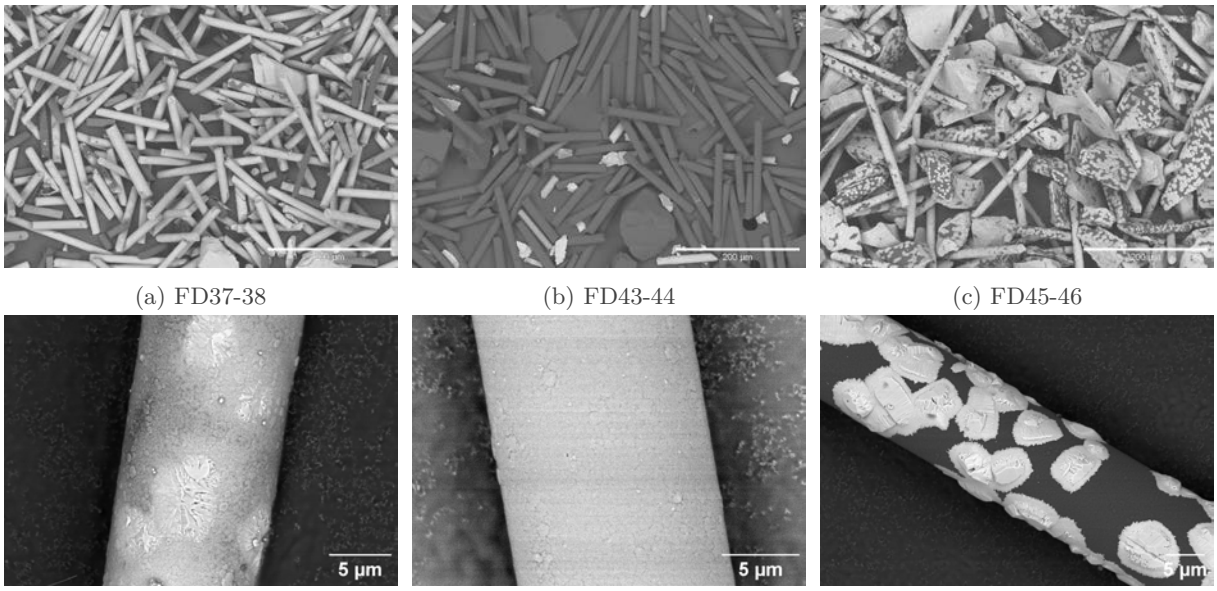


(a) FD36 (b) FD39-42

(c) FD47-51 (d) FD34-54

FIGURE 7.3 – Observations MEB en électrons rétrodiffusés des dépôts Si_xC_y après TTh sous argon à 1450°C.

Enfin, les spectres Raman (cf. figure 7.5 et tableau 7.2) demeurent globalement similaires à ceux précédemment obtenus, avec toutefois des bandes D et G plus affinées, ce qui témoigne d'une meilleure cristallinité du carbone dans les dépôts. Les analyses Raman confirment également la présence de nitrure de silicium, comme en témoigne la détection d'un pic caractéristique à environ 250 cm^{-1} [357]. De plus, les résultats suggèrent, tout comme dans le cas des dépôts Si_xC_y précédents, la présence de carbone qui, suite au traitement thermique, présente une meilleure organisation structurale. Le comportement à haute température des dépôts Si_xN_y met en évidence la nécessité de disposer de dépôts présentant une faible teneur en carbone, voire idéalement stœchiométriques.



(a) FD37-38 (b) FD43-44 (c) FD45-46

(d) FD37-38 (e) FD43-44 (f) FD45-46

FIGURE 7.4 – Observations MEB en électrons rétrodiffusés des dépôts Si_xN_y après TTh sous azote à 1450°C.

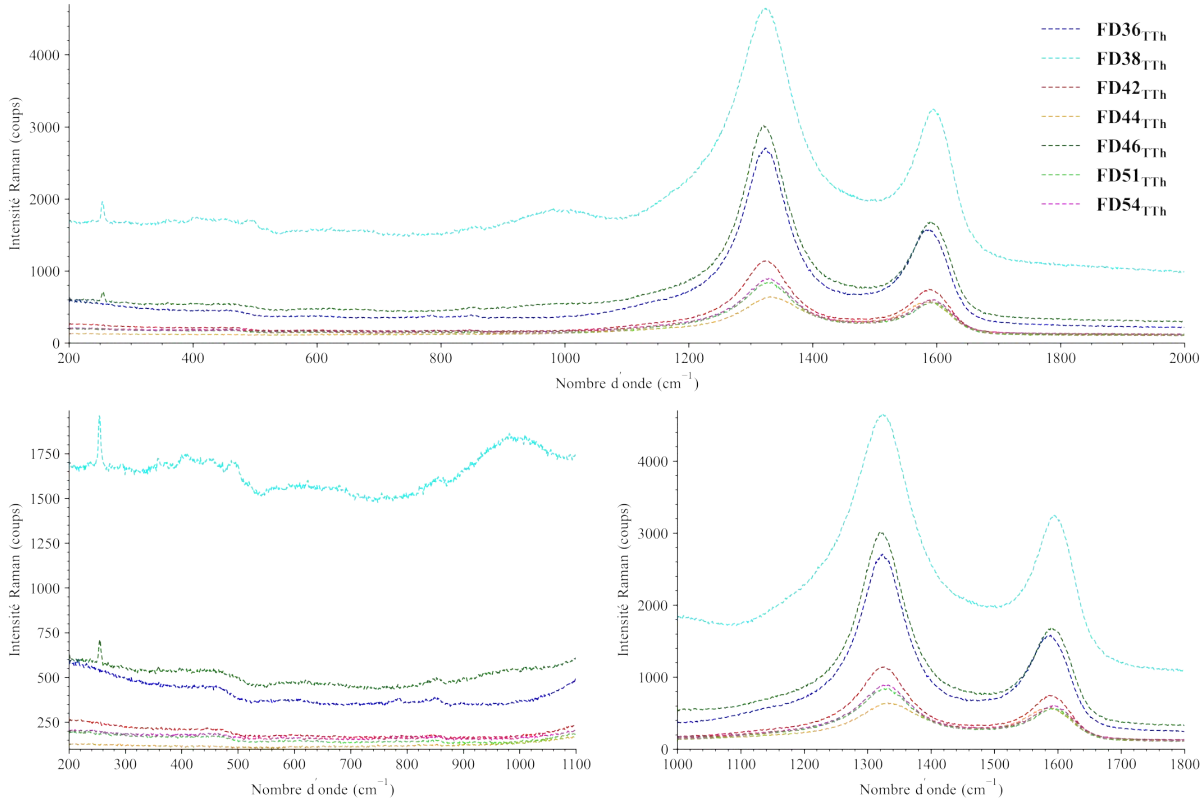


FIGURE 7.5 – Spectres Raman des couches externes des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y ex-TES après TTh.

TABLEAU 7.2 – Position, aire et largeur à mi-hauteur des bandes D et G des dépôts Si_xC_y et Si_xN_y après TTh.

Dépôt	Nom	Position pic	Aire sous pic	FWHM	Fluorescence ?	Autres pics
		(cm^{-1})	*(u.a)*	*(cm^{-1})*	*(Oui / Non)*	-
Si_xC_y	36	1323 1589	2708 1582	105 (-59%) 83 (-58%)	Non	-
	42	1326 1587	1141 744	114 (-36%) 92 (+24%)	Non	-
	51	1333 1589	842 560	123 (-44%) 98 (-7%)	Non	-
	54	1329 1591	896 603	127 (-40%) 94 (-20%)	Non	-
Si_xN_y	*38*	*1324* *1595*	*4646* *3245*	*185 (-63%)* *112 (-78%)*	**Non**	**254 cm^{-1} (Si_3N_4)**
	44	1332 1589	644 579	156 (-36%) 92 (-32%)	Non	-
	46	*1321* *1589*	*3019* *1677*	*109 (-78%)* *92 (-82%)*	**Non**	**255 cm^{-1} (Si_3N_4)**

7.1.3.2 Caractérisation MET

Les investigations précédentes ont démontré que dans le cas des dépôts présentant une couche externe Si_xC_y, l'état morphologique et la composition élémentaire en surface suggèrent que le traitement thermique a préservé l'intégrité chimique des dépôts. L'évolution de la microstructure de certains dépôts a également été examinée par microscopie électronique en transmission, dans le cas des dépôts FD37-38 (PyC/Si_xN_y), FD47-51 (PyC/Si_xN_y/Si_xC_y) et FD34-54 (BN/Si_xC_y). Comme discuté dans les sections précédentes, les dépôts avec une couche externe de Si_xN_y ont été altérés par l'effet significatif de la nitruration à température élevée (dépôts FD37-38, FD43-44 et FD45-46). En revanche, les dépôts de nitrure étudiés ici sont constitués de PyC/Si_xN_y (FD47-51) et de BN (FD34-54), recouverts par une couche externe de Si_xC_y. Il sera alors possible d'évaluer l'effet de l'encapsulation des dépôts de nitrure par la couche externe Si_xC_y sur leur stabilité thermique sous Ar. Enfin, le dépôt FD37-38 a été caractérisé afin de juger de l'effet de l'azote sur l'évolution microstructurale du dépôt Si_xN_y.

7.1.3.2.1 PyC/Si_xN_y (FD37-38)

Le dépôt FD37-38 est composé de deux couches distinctes : une première couche de PyC ex-propane, d'une épaisseur d'environ 300 nm, et une seconde couche de Si_xN_y ex-TES, d'une épaisseur d'environ 360 nm.

Les observations MET en mode fond clair (cf. figures 7.6a et 7.6d) révèlent des variations significatives de l'épaisseur de la couche de Si_xN_y, comparé aux mesures avant TTh. Ces différences peuvent être expliquées par le fait que le dépôt présente une cristallisation localisée (cf. figure 7.4d), conduisant à une ségrégation du nitrure de silicium cristallisé au sein d'un dépôt encore riche en carbone. Les images MET suggèrent que la figure 7.6a correspond à une zone principalement carbonée (observée comme une zone sombre sur la figure 7.4d), tandis que

la figure 7.6d correspond à une zone principalement cristallisée de Si_3N_4 (observée comme une plaque claire sur la figure 7.4d). De plus, l'image en fond noir du Si_3N_4 (cf. figure 7.6e) ainsi que la DEAS brute (cf. figure 7.7a) et indexée par le logiciel jems 4.1 du Si_3N_4-α en axe de zone [1,4,2] (cf. figure 7.7b) confirment la présence de Si_3N_4.

Le dépôt PyC conserve essentiellement les mêmes caractéristiques observées avant traitement thermique. Les DEAS n'évoluent pas après traitement thermique et indiquent toujours la présence d'un pyrocarbone de type laminaire lisse. Cette observation est cohérente avec le fait que ce type de pyrocarbone ne présente pas d'aptitude à la graphitisation. De plus, la température du traitement thermique utilisée est relativement basse par rapport à celle nécessaire à une réorganisation des plans de carbone (environ 2000°C).

7.1.3.2.2 PyC/Si_xN_y/Si_xC_y (FD47-51)

Le dépôt FD47-51 est constitué de trois couches distinctes : une première couche de PyC ex-propane, d'une épaisseur d'environ 290 nm ; une deuxième couche Si_xN_y ex-TES, d'une épaisseur d'environ 110 nm ; et une dernière couche de Si_xC_y ex-TES, d'une épaisseur d'environ 420 nm. Il est important de souligner que le nitrure de silicium est thermodynamiquement instable lorsqu'il est exposé à l'argon à une température de 1450°C. Ainsi, ce dépôt multicouche vise à évaluer la capacité d'une couche externe de carbure de silicium à encapsuler la couche de nitrure de silicium et aussi ralentir sa décomposition en N_2 et $Si_{(gaz)}$.

Le dépôt PyC conserve ses propriétés en restant nanocristallisé et présente une structure de type laminaire lisse. Les images MET à fond clair (cf. figures 7.8a, 7.8b, 7.8c et 7.8d) démontrent que les dépôts sont intacts, le dépôt de Si_xN_y est bien préservé entre le dépôt de PyC et la couche externe de Si_xC_y. Malgré le traitement thermique sous atmosphère d'argon, la couche de Si_xN_y semble avoir conservé sa structure amorphe. La couche externe de Si_xC_y protège donc efficacement la couche de nitrure.

Le dépôt de Si_xC_y présente une microstructure caractérisée par des strates qui apparaissent plus ou moins sombres sur les images en fond clair. Ces strates sont le résultat des difficultés d'évaporation du TES pendant le processus de dépôt et de la variation de la composition de la phase gazeuse dans la colonne de fluidisation (partie basse riche en Si et partie haute riche en C), comme expliqué dans le Chapitre 6, section 6.4.2. L'hétérogénéité de composition est d'autant plus renforcée après TTh que des grains de SiC ont cristallisé dans les couches de composition proche de la stœchiométrie. Les fonds noirs du C sp^2 (cf. figure 7.8e) et du SiC (cf. figure 7.8f) révèlent très clairement les strates de carbone pyrolytique sp^2 (lignes claires sur les images à fond clair) et des grains de SiC de grande dimension apparaissent, intercalés entre ces couches (domaines plus sombres sur les images à fond clair).

Il convient de souligner que le dépôt Si_xC_y (FD49-51) a été élaboré en utilisant trois dilutions β différentes, avec une augmentation progressive de la dilution, correspondant à une diminution du débit massique du précurseur. La ségrégation du SiC et du carbone indique que dès les premiers stades du dépôt (sur les 50 premiers nanomètres environ), pour une forte concentration en précurseur, les conditions de dépôt sont instables le long du lit, ce qui entraîne une distribution non homogène du silicium. Au fur et à mesure de l'avancement du dépôt et de l'augmentation de la dilution β, les conditions de dépôt de SiC deviennent plus stables en fonction du temps de séjour et plus favorables au dépôt de SiC. Le dernier dépôt de quelques dizaines de nanomètres est exempt de carbone sp^2. Cette observation atteste de la nécessité de travailler avec des débits massiques en précurseur faibles pour obtenir un dépôt homogène et une composition plus proche de la stœchiométrie du SiC. On observe avant la fin du dépôt une couche épaisse de quelques dizaines de nanomètres et apparaissant sombre sur les clichés à fond noir du C sp^2. La figure 7.9 illustre les variations de la perte de charge observées lors du dépôt de Si_xC_y, en corrélation avec l'observation MET. Tout d'abord, pour une dilution

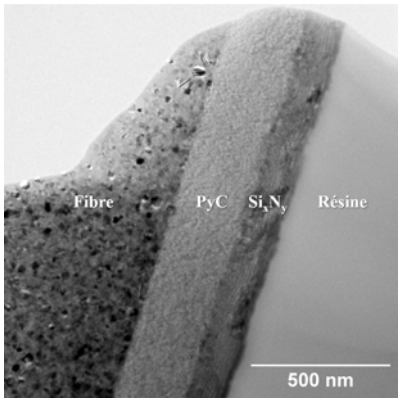
$\beta = 1$, on observe des couches alternées C et SiC. Ensuite, après environ 250 nm à $\beta = 3$, on remarque une augmentation soudaine de la perte de charge, causée par le remplissage du réservoir de TES (l'action de pompage dans le réservoir est indissociable du réacteur et entraîne une variation de ΔP). Enfin, entre 300 et 350 nm, un pulse d'azote (plusieurs centaines de sccm pendant quelques secondes) a été envoyé dans la colonne de fluidisation pour nettoyer les conduits d'emport du TES. Cette manipulation entraîne un dépôt d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres principalement constitué de SiC. À environ 360 nm, un saut de ΔP apparaît et semble correspondre avec la reprise d'une évaporation irrégulière et un dépôt inhomogène.

7.1.3.2.3 BN/Si_xC_y (FD34-54)

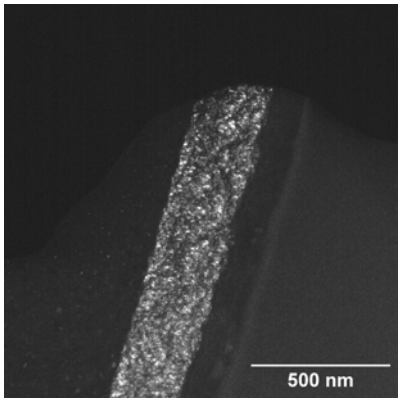
Le dépôt FD34-54 est constitué d'une couche de BN ex-TEAB, d'une épaisseur d'environ 100 nm et d'une couche Si_xC_y ex-TES, d'une épaisseur d'environ 500 nm. L'ensemble est traité thermiquement à 1450°C pendant 2 heures sous 1 bar d'argon.

Les images à fond clair (cf. figures 7.10a et 7.10b) révèlent que le dépôt Si_xC_y possède des caractéristiques similaires à celles observées dans le cas de FD49-51. Le revêtement est composé de couches parallèles à la surface des substrats, alternant entre des couches sombres (dépôts Si_xC_y) et des couches claires (Csp^2). L'image à fond noir du C sp^2 (cf. figure 7.10c) confirme la présence de couches alternant entre des zones sombres et éclairées, correspondant respectivement aux couches de SiC et de Csp^2. La DEAS du dépôt Si_xC_y/Csp^2 (cf. figure 7.11b) présente un anneau caractéristique du SiC à 2,42 Å et à 2,52 Å (constitué d'une multitude de tâches caractéristiques de la direction d_{111} du SiC-β nanocristallisé) et un anneau plus diffus à 3,52 Å caractéristique des strates de Csp^2 et des plans sp^2 du BN.

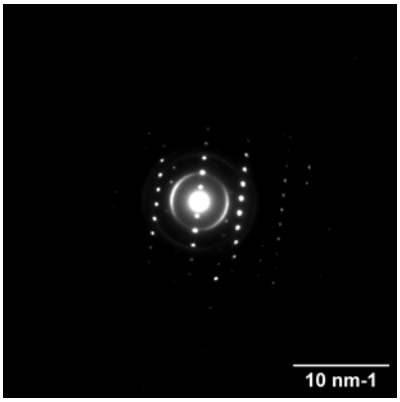
Les résultats MET (cf. figures 7.10b et 7.10c) démontrent la présence de fragments de fibre intégrés dans le dépôt BN. Ces particules ont été observées avant le processus de traitement thermique et ont été identifiées comme une conséquence de la manipulation de la charge, comme expliqué dans le Chapitre 5, section 5.4.4.2.3. En ce qui concerne le dépôt BN ex-TEAB, il ne présente pas de changement significatif dans sa structure ou sa texture. Le cliché DEAS du dépôt BN (cf. figure 7.11a) révèle un dépôt isotrope avec une faible cristallinité.



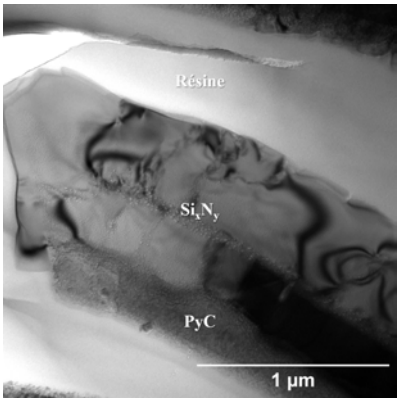
(a) Fond clair



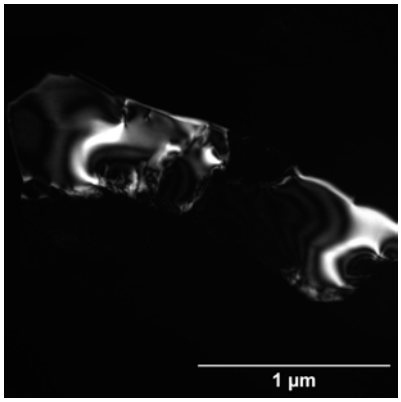
(b) Fond noir du C sp^2



(c) DEAS sur PyC et Si_xN_y

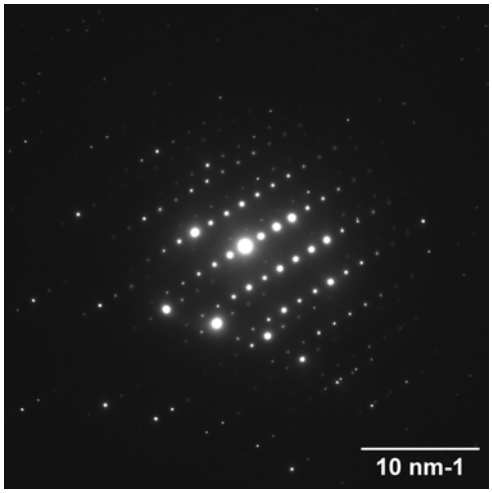


(d) Fond clair

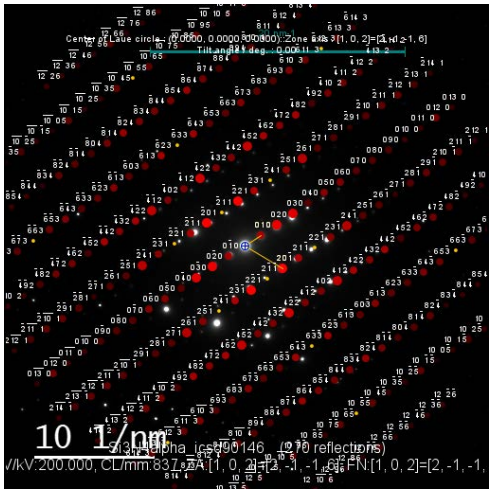


(e) Fond noir du Si_3N_4

FIGURE 7.6 – Observations MET du dépôt FD37-38 (PyC/Si_xN_y) après TTh sous azote 2h à 1450°C.

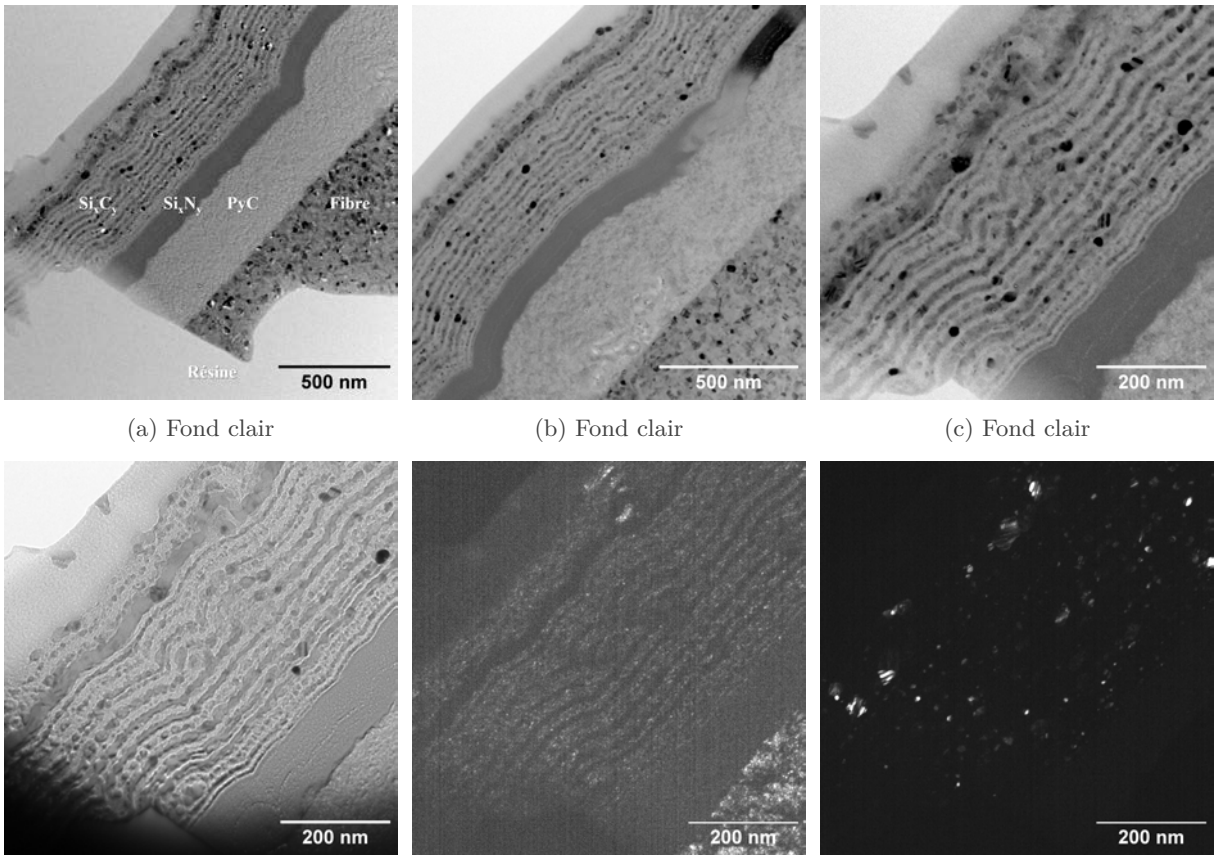


(a) DEAS du dépôt Si_3N_4



(b) DEAS indexée du dépôt Si_3N_4

FIGURE 7.7 – DEAS du dépôt FD38 (Si_3N_4) après TTh sous azote 2h à 1450°C.



(a) Fond clair (b) Fond clair (c) Fond clair

(d) Fond clair (e) Fond noir du C sp^2 (f) Fond noir du SiC

FIGURE 7.8 – Observations MET du dépôt FD47-51 ($PyC/Si_xN_y/Si_xC_y$) après TTh sous azote 2h à 1450°C.

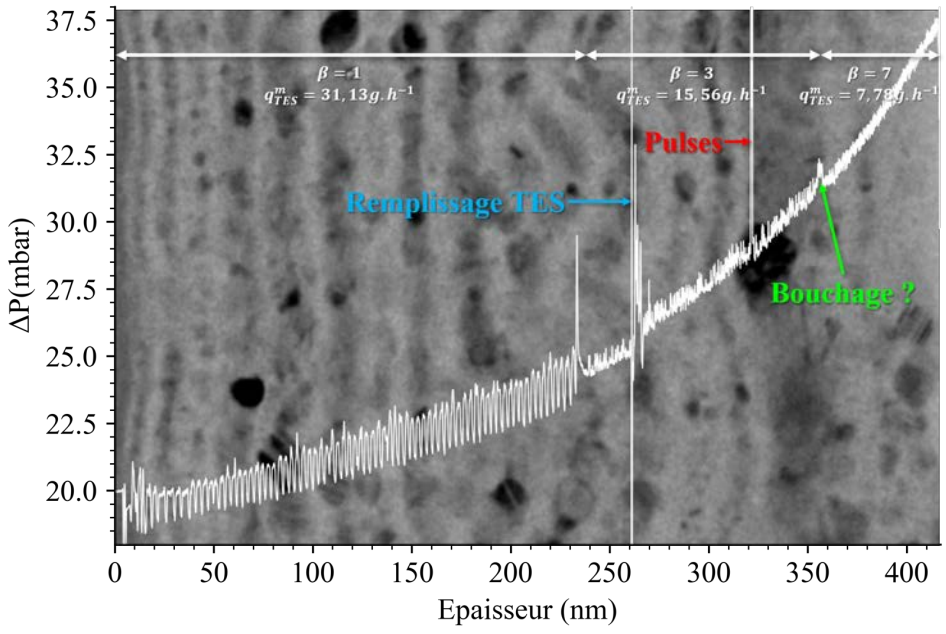
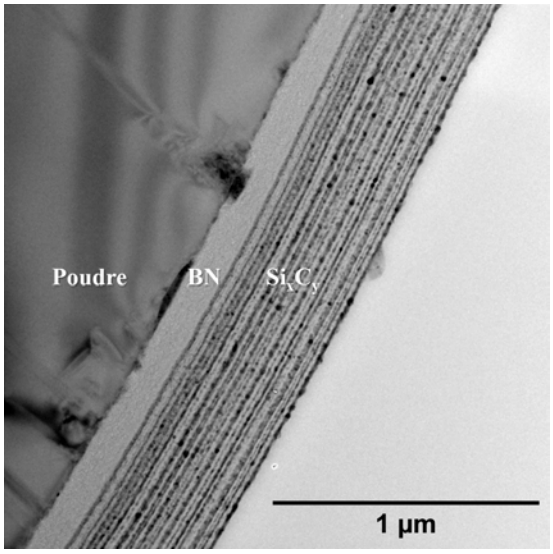
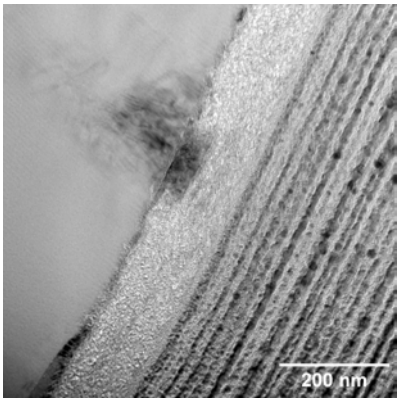


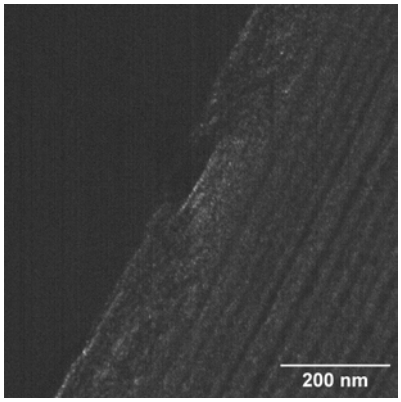
FIGURE 7.9 – Suivi de la perte de charge (ΔP) en fonction de l'épaisseur du dépôt Si_xC_y dans le dépôt FD47-51.



(a) Fond clair

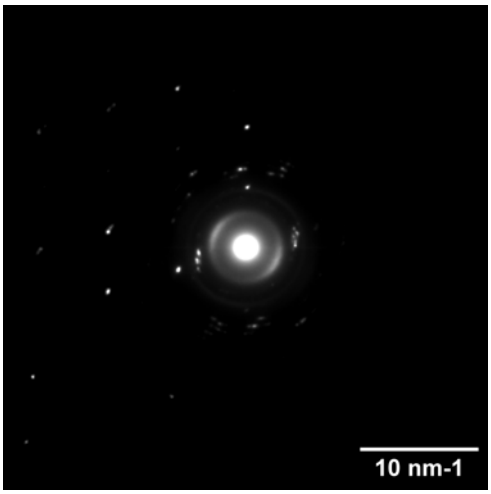


(b) Fond clair

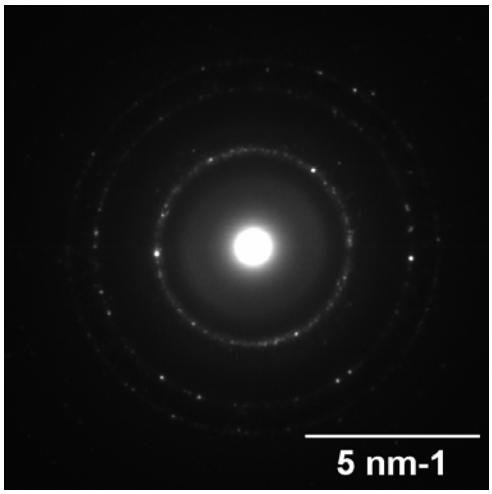


(c) Fond noir du C sp^2

FIGURE 7.10 – Observations MET du dépôt FD34-54 (BN/Si_xC_y) après TTh sous azote 2h à 1450°C.



(a) DEAS du dépôt BN



(b) DEAS du dépôt Si_xC_y

FIGURE 7.11 – DEAS du dépôt FD34-54 (BN/Si_xC_y) après TTh sous azote 2h à 1450°C.

7.2 Imprégnation de silicium liquide

L'étude précédente de l'influence des traitements thermiques a permis d'observer les effets d'une température élevée, bien supérieure à celle utilisée lors de la formation des couches par CVD-LF, sur la morphologie et la structure des dépôts. Cette étude permet également de différencier l'influence de la température de celle du silicium liquide dans les conditions de MI. Dans cette section, les substrats revêtus sont imprégnés de silicium liquide à une température analogue à celle des traitements thermiques, afin de combiner haute température et réactivité avec le silicium liquide. Dans la gamme d'élaboration des composites SiC_f/SiC_m, il est en effet nécessaire, après le dépôt des couches d'interphase et prématricielles, d'imprégner les renforts de silicium liquide pour la densification de la matrice (après une étape de *slurry-cast* qui n'est pas étudiée ici).

Pour ce processus, les charges sont placées dans un creuset en graphite qui a été préalablement enduit de BN en spray afin d'éviter que le silicium n'adhère au creuset. Des flocons de silicium pur sont ensuite disposés sur le lit de particules revêtues. Les creusets sont recouverts avec un disque en graphite (l'ensemble n'est pas étanche pour permettre aux gaz de circuler). Ensuite, les creusets sont placés dans un four chauffé par induction (utilisé pour les TTh). Tout d'abord, on tire le vide secondaire en utilisant une pompe turbomoléculaire pendant une nuit entière. Le lendemain, la température est augmentée progressivement jusqu'à atteindre 1300°C. La première étape consiste à chauffer à 800°C sans contrôler la vitesse de chauffe, puis de 800 jusqu'à un palier à 1300°C à une vitesse de $10°C.min^{-1}$. Cette étape dure 30 minutes et permet la désoxydation des flocons de silicium. Ensuite, la température est augmentée jusqu'à un palier à 1450°C à une vitesse de $10°C.min^{-1}$ pendant 30 minutes (MI). Après cette étape, la température diminue progressivement jusqu'à 1000°C à une vitesse de refroidissement de $10°C.min^{-1}$, puis elle continue de baisser jusqu'à la température ambiante sans contrôle de la vitesse de refroidissement (cf. figure 7.12). Les mélanges de fibres et de poudre revêtues sont ainsi imprégnés de silicium, puis le matériau est coupé en deux et enrobé à 90° sur la tranche avant d'être poli.

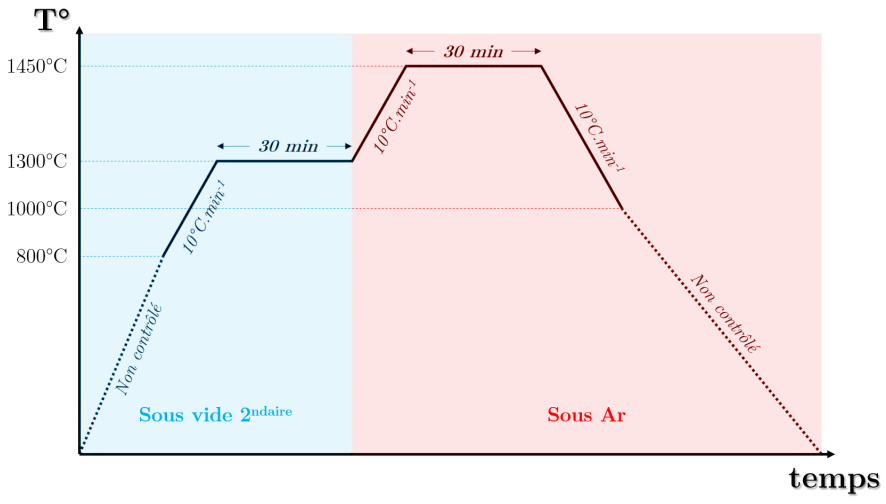


FIGURE 7.12 – Courbe de traitement thermique pour les MI.

Dans cette section de l'étude, nous examinerons trois dépôts spécifiques : FD39-42, un dépôt multiséquencé $PyC/Si_xC_y/PyC/Si_xC_y$; FD47-51, un dépôt $PyC/Si_xN_y/Si_xC_y$; et FD34-54, un dépôt BN/Si_xC_y. Ces trois dépôts ont été sélectionnés, car les séquences de dépôts interphase/couche prématricielle pourraient répondre à l'application finale. La figure 7.13 illustre la disposition des particules dans le creuset en graphite avant et après le cycle de MI.

(a) (b)

FIGURE 7.13 – Images des creusets chargés a) avant et b) après MI.

7.2.1 PyC/Si_xC_y/PyC/Si_xC_y (FD39-42)

Dans un premier temps, le matériau FD39-42 multicouche PyC/Si_xC_y/PyC/Si_xC_y est soumis à une infiltration de silicium liquide à une température de 1450°C. Les observations microscopiques en électrons rétrodiffusés (cf. figures 7.14a, 7.14b et 7.14c) révèlent de manière systématique la présence de dépôts attaqués et en cours de dissolution dans le silicium liquide. Les analyses cartographiques EDS (cf. figure 7.14e) montrent la présence de cristaux de SiC-β à proximité des surfaces des poudres et des fibres courtes. Bien que certains dépôts, notamment les deux premiers, soient encore visibles sur les substrats immergés dans le silicium, on observe une couronne de cristaux de carbure de silicium tout autour des fibres. Ces cristaux de SiC sont formés par la réaction du silicium de la matrice infiltrante avec le carbone libre des dépôts Si_xC_y, ainsi qu'avec le carbone des dépôts d'interphase.

Les dépôts Si_xC_y sont en effet composés principalement de carbone, avec une faible proportion de silicium, représentant environ 10%$_{at.}$. La proportion élevée de carbone libre conduit à une réaction chimique de type « Reactive Melt Infiltration » (RMI), caractérisée par la consommation du carbone libre dans le dépôt Si_xC_y et la formation de carbure de silicium β qui précipite sous la forme de cristaux dans la matrice. Dans ce cas, la couche prématricielle est inefficace dans son rôle de protection de l'interphase.

Diverses conditions expérimentales ont été explorées pour évaluer l'impact du temps d'infiltration sur l'attaque du silicium liquide sur les dépôts. Des durées d'infiltration de 45 minutes, 1 heure et 2 heures ont été appliquées. Au-delà de 45 minutes, il a été constaté que l'intégralité du dépôt est dissout par le silicium et parfois même aussi les fibres courtes.

7.2.2 PyC/Si_xN_y/Si_xC_y (FD47-51)

Dans les mêmes conditions que plus haut, le matériau FD47-51 multicouche PyC/Si_xN_y/Si_xC_y est soumis à une infiltration de silicium liquide. Contrairement au matériau précédent, ce dépôt est constitué d'une couche externe Si_xC_y avec une proportion plus élevée de silicium (environ 20%$_{at.}$ de silicium et 80%$_{at.}$ de carbone). De plus, une couche de Si_xN_y recouvre la couche d'interphase de PyC du matériau. Les observations microscopiques en électrons rétrodiffusés montrent que certains dépôts sont en cours de dissolution ou ont déjà été dissous dans le silicium (cf. figures 7.15c et 7.15d), tandis que d'autres dépôts demeurent intacts bien qu'en contact avec la matrice de silicium (cf. figures 7.15a et 7.15b).

L'augmentation de la concentration de silicium dans la couche externe Si_xC_y semble avoir un effet bénéfique sur sa résistance au silicium et celle des couches internes Si_xN_y et

PyC. Rappelons que le dépôt de Si_xC_y a été réalisé en utilisant successivement trois dilutions β différentes et croissantes. Le chapitre précédent a rapporté l'effet de l'amélioration de l'évaporation sur le dépôt du point de vue microstructural, en lien avec l'augmentation de la dilution β. La dernière couche de Si_xC_y présente une moindre proportion de carbone libre, ce qui explique sa meilleure résistance vis-à-vis de l'attaque du silicium liquide.

La figure 7.15e présente les résultats de la cartographie EDS effectuée sur une fibre intacte (à gauche) et une fibre en cours de dissolution (à droite). L'analyse de la répartition des éléments chimiques révèle que dans le cas de la fibre intacte, la concentration en azote dans le dépôt Si_xN_y est constante sur tout le pourtour de la fibre. En revanche, dans le cas de la fibre en cours de dissolution, la concentration en azote a chuté près de la zone d'attaque du silicium. De manière similaire, le carbone provenant du dépôt PyC est moins abondant vers le bas de la fibre attaquée, tandis qu'il reste présent autour de la fibre intacte. Cette observation suggère que le co-dépôt Si_xN_y/Si_xC_y a joué, au moins partiellement, son rôle de protection de l'interphase. Ces résultats indiquent donc que la composition des couches assure une protection efficace de la fibre et préserve l'interphase.

7.2.3 BN/Si_xC_y (FD34-54)

Enfin, le matériau FD34-54 multicouche BN/Si_xC_y est mis en contact avec le silicium liquide. Ce dépôt est constitué d'une couche de BN ex-TEAB d'environ 100 nm d'épaisseur, ainsi que d'un dépôt prématriciel Si_xC_y ex-TES d'environ 500 nm d'épaisseur, présentant la plus grande proportion de silicium parmi tous les dépôts réalisés dans cette étude (35$\%_{at.}$ de silicium et 65$\%_{at.}$ de carbone). Les observations réalisées en microscopie électronique en transmission après TTh révèlent une composition alternée entre SiC partiellement cristallisé et carbone de type sp^2. Cette composition est principalement attribuée aux différents mécanismes de dépôts en lit fluidisé, qui alternent des dépôts riches en carbone dans les derniers centimètres du lit fluidisé (caractérisés par une maturation avancée de la phase gazeuse) et des dépôts riches en SiC à la base du lit fluidisé (caractérisés par une faible maturation de la phase gazeuse).

Les observations MEB révèlent, là encore, la présence de deux comportements distincts du dépôt lorsqu'il est exposé à l'infiltration de silicium. Tout d'abord, certaines particules revêtues semblent avoir résisté à l'imprégnation du silicium, comme le montre la figure 7.16a. En revanche, d'autres particules ont été complètement dissoutes, laissant un anneau de précipitation de carbure de silicium autour de l'emplacement initial des fibres (cf. figure 7.16b). Les figures 7.16c et 7.16d représentent une fibre en cours de dissolution. L'observation de la morphologie du dépôt au niveau de la base de cette fibre, qui semble s'être détachée du substrat, rend difficile l'évaluation de l'effet protecteur de ces dépôts. En effet, bien que les fibres aient été manipulées avec précaution et n'aient pas été endommagées avant l'étape de MI, il semble que le revêtement ait été altéré avant ou pendant la MI, exposant ainsi les substrats au contact direct avec le silicium. Il est possible que les dépôts des fibres observées comme dissoutes dans le silicium (cf. figure 7.16b) soient écaillés par l'effet d'une diminution de volume (et une augmentation de la masse volumique des dépôts) qui peut entraîner des fissures par exemple, et aient exposé ces fibres au contact direct du silicium.

Sur la dernière fibre étudiée (cf. figures 7.16c et 7.16d), une morphologie spécifique est observée dans le dépôt de Si_xC_y. En effet, les micrographies en électrons rétrodiffusés révèlent un contraste plus sombre présentant une forme dentelée entre le dépôt de Si_xC_y et l'interphase de BN. Bien que la cartographie EDS (cf. figure 7.16e) ne permette pas de détecter les variations de composition élémentaire à ce niveau, il semble que cette variation de contraste soit associée au début de la réaction entre le carbone libre présent dans le dépôt et le silicium. Des analyses plus approfondies sont nécessaires pour comprendre en détail la réaction chimique entre le dépôt et le silicium liquide.

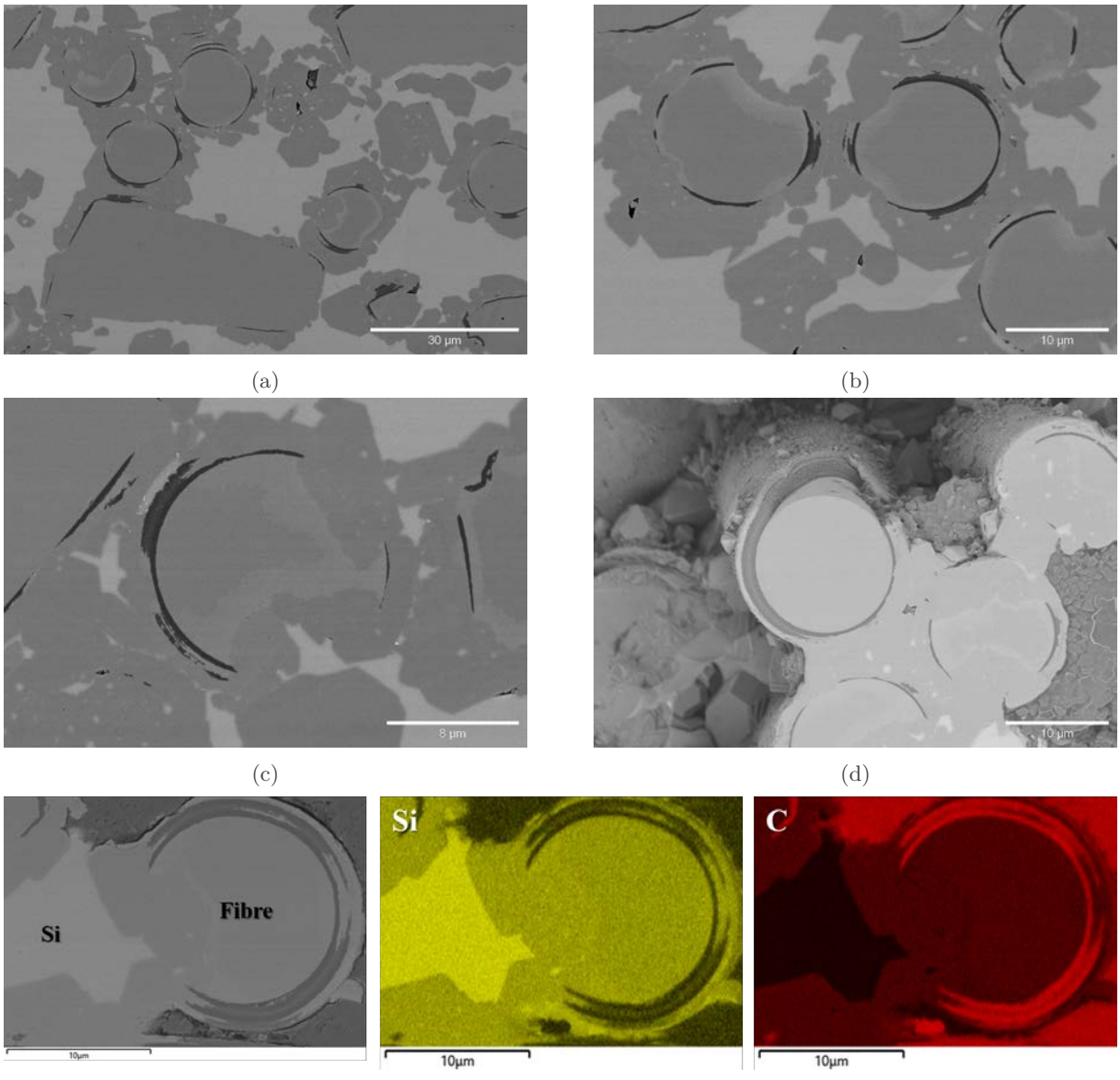
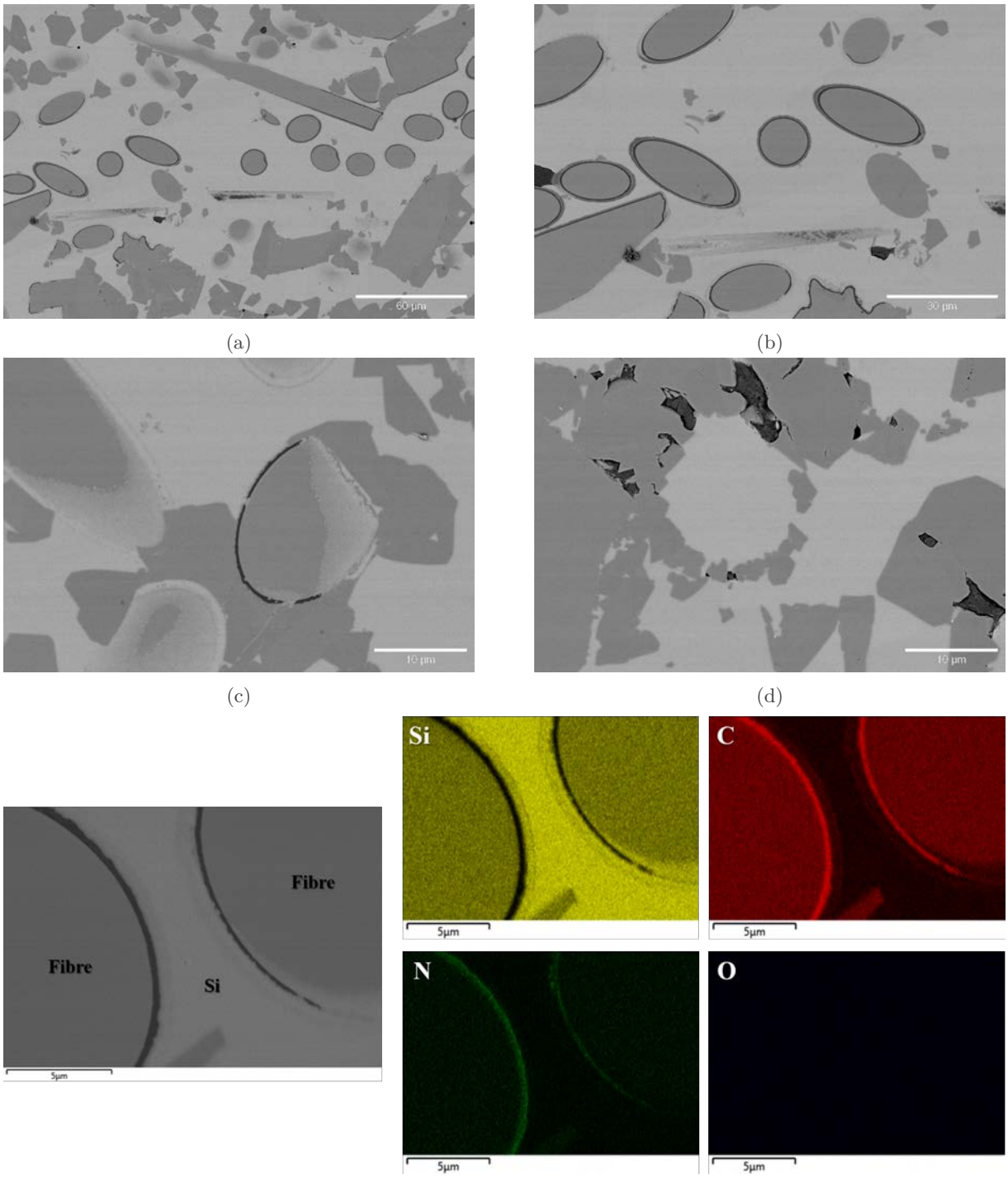
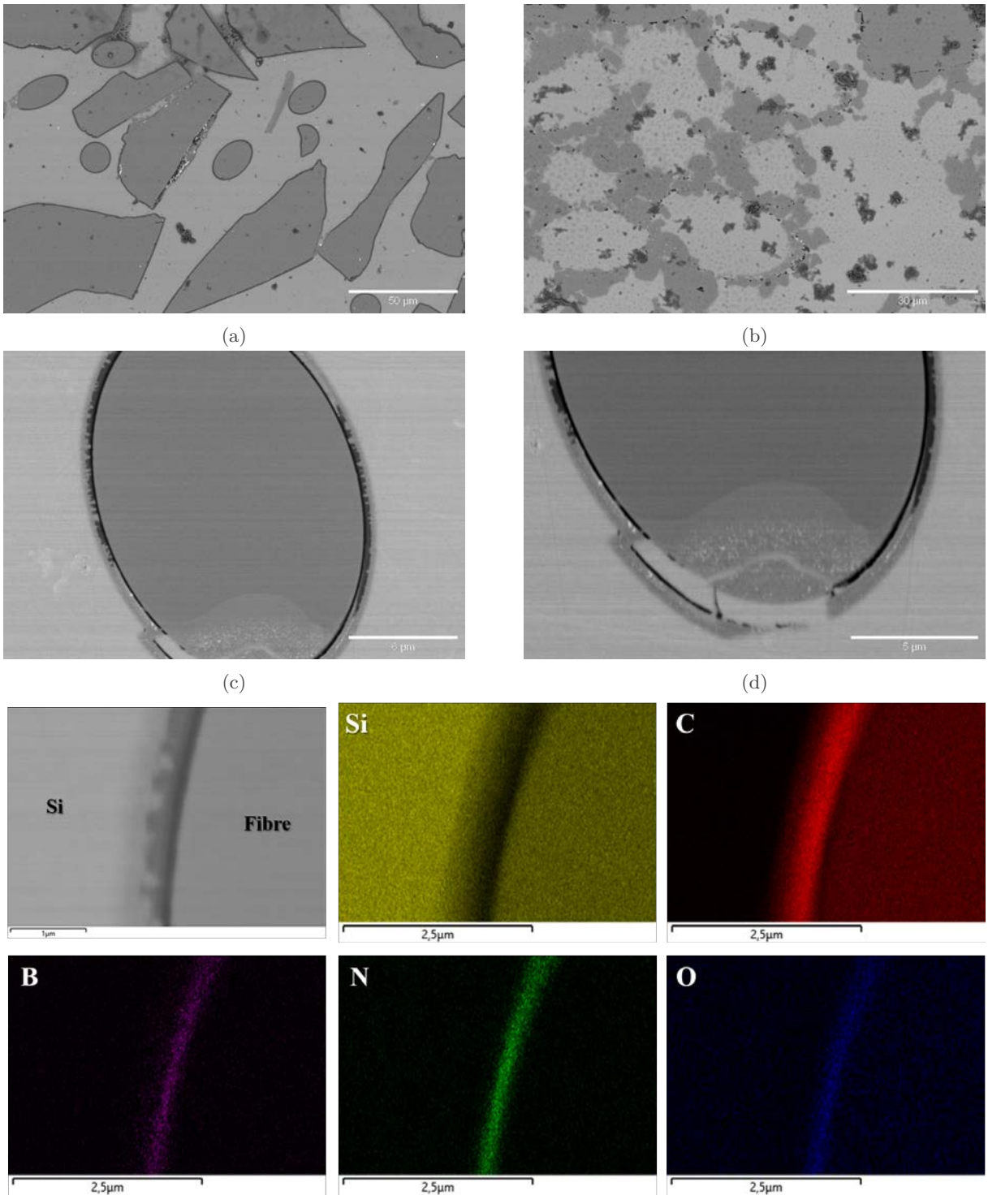


FIGURE 7.14 – a) à d) Observations MEB en électrons rétrodiffusés du dépôt FD39-42 ($PyC/Si_xC_y/PyC/Si_xC_y$) après MI sous argon à 1450°C 30 min. e) Cartographie élémentaire EDS.



(a) (b) (c) (d) (e)

FIGURE 7.15 – a) à d) Observations MEB en électrons rétrodiffusés du dépôt FD47-51 ($PyC/Si_xN_y/Si_xC_y$) après MI sous argon à 1450°C 30 min. e) Cartographie élémentaire EDS.



(a) (b) (c) (d) (e)

FIGURE 7.16 – a) à d) Observations MEB en électrons rétrodiffusés du dépôt FD34-54 (BN/Si_xC_y) après MI sous argon à 1450°C 30 min. e) Cartographie élémentaire EDS.

Conclusion intermédiaire et perspectives

Traitements thermiques

Les calculs thermodynamiques préliminaires soulignent l'importance de l'atmosphère sur l'effet du traitement thermique des dépôts, en fonction de leur composition. Les dépôts Si_xC_y sont stables sous 1 bar d'argon, tandis que les dépôts Si_xN_y ne le sont que sous 1 bar d'azote. Les observations effectuées au MEB et en EDS révèlent que les revêtements traités sont préservés à la surface des substrats et présentent des compositions élémentaires similaires, indiquant un traitement thermique non destructif. Cependant, les observations réalisées par spectroscopie Raman et MET montrent une évolution de la microstructure des dépôts. Les bandes associées au carbone sp^2 dans les dépôts s'affinent du fait de l'augmentation de l'organisation du carbone libre au sein de ces dépôts. Par ailleurs, l'analyse MET révèle une évolution radicale de la microstructure des dépôts.

Les couches Si_xN_y, lorsqu'elles sont traitées sous un environnement d'azote, subissent une cristallisation locale en Si_3N_4 et le reste du dépôt demeure riche en carbone. Cependant, lorsque ces dépôts sont encapsulés dans une couche Si_xC_y avant d'être soumis à un traitement sous argon, les dépôts de Si_xN_y cristallisent de manière uniforme en Si_3N_4-α. Dans le cas des dépôts de Si_xC_y traités sous un environnement d'argon, la microstructure révèle une composition stratifiée déjà présente avant traitement thermique, mais entièrement amorphe, puis avec une alternance de couches partiellement cristallisées de SiC et des couches riches en carbone sp^2 après TTh. Les dépôts de PyC ex-propane conservent une faible cristallinité.

La stratification des dépôts de Si_xC_y peut être attribuée d'une part à l'évaporation irrégulière du précurseur, ce qui entraîne des inhomogénéités dans la phase gazeuse, et d'autre part au fait que la composition de la phase gazeuse précurseure des dépôts n'est pas homogène en fonction de la hauteur dans la zone réactionnelle du fait d'une évolution constante du temps de séjour de bas en haut du lit. Les résultats des traitements thermiques indiquent néanmoins que malgré cette stratification, les dépôts Si_xC_y et Si_xN_y restent adhérents aux substrats et sont suffisamment stables pour résister aux conditions extrêmes d'un traitement thermique prolongé de 2 heures à 1450°C.

Infiltrations de silicium liquide

Les résultats des tests d'infiltration de silicium liquide révèlent une dispersion notable, ce qui les rend moins favorables. Bien que la grande majorité des dépôts aient été affectés par le silicium liquide, des observations démontrent que certains dépôts ont réussi à résister et à préserver leurs différentes couches d'interphases et prématricielles. Ces observations mettent en évidence que la concentration atomique élevée en carbone dans les dépôts Si_xC_y amplifie leur réactivité avec le silicium, provoquant ainsi la précipitation de grains de SiC-β autour des fibres et de la poudre. Ce processus entraîne la consommation du dépôt prématriciel Si_xC_y et expose ainsi l'interphase sous-jacente au silicium liquide. En conséquence, l'interphase réagit et finit par exposer la fibre au silicium liquide. Pour les traitements MI plus longs, on observe la formation d'anneaux de grains de SiC, résultant de la dissolution/précipitation des dépôts et de la fibre.

Il est essentiel de souligner que l'augmentation de la concentration en silicium et la diminution de la concentration en carbone libre accroissent la proportion de particules revêtues intactes. Par conséquent, afin d'optimiser la résistance à l'attaque chimique du silicium, il est primordial de réaliser un dépôt Si_xC_y aussi proche que possible de la stœchiométrie. En parvenant à maintenir cette stœchiométrie, on peut améliorer la résistance des particules revêtues face à l'infiltration du silicium liquide. Ces observations soulignent l'importance de contrôler précisément la composition des dépôts Si_xC_y pour obtenir une protection optimale contre l'attaque chimique du silicium dans le processus d'infiltration.

Perspectives

Les traitements thermiques et les essais d'infiltration de silicium liquide convergent vers la nécessité de disposer de dépôts stœchiométriques. Pour atteindre cet objectif, le chapitre précédent a proposé plusieurs solutions, telles que la réduction de la quantité de charge fluidisée ou l'utilisation de températures d'élaboration plus faibles. Cependant, il existe d'autres approches possibles pour obtenir des dépôts stœchiométriques et améliorer la résistance à l'attaque chimique du silicium.

Une première piste consiste à explorer différentes compositions de matrice. Par exemple, l'ajout de dopants dans la matrice de silicium peut permettre de diminuer sa réactivité avec le silicium liquide. Ces dopants peuvent modifier les propriétés chimiques et thermiques du matériau, rendant les dépôts moins susceptibles d'être attaqués par le silicium liquide. Des études supplémentaires sont nécessaires pour évaluer l'effet de ces dopants sur la microstructure, les propriétés mécaniques et la résistance à l'infiltration du silicium liquide.

Une autre possibilité est d'explorer l'utilisation de matrices de type intermétalliques, qui sont intrinsèquement moins réactives que le silicium. Les intermétalliques présentent des propriétés spécifiques telles qu'une stabilité thermique élevée et une résistance chimique supérieure. En intégrant ces matrices dans les dépôts, il est possible de réduire la réactivité avec le silicium liquide et d'améliorer la résistance à l'infiltration. Cependant, il convient de noter que l'utilisation de matrices intermétalliques peut avoir un impact sur d'autres propriétés du matériau, telles que la conductivité thermique ou les propriétés mécaniques.

Il est également essentiel de poursuivre les recherches sur les paramètres de dépôt et de traitement thermique afin d'optimiser la stœchiométrie des dépôts. Des études plus approfondies sur la cinétique de réaction, les vitesses de dépôt et les profils de température peuvent contribuer à améliorer la compréhension des mécanismes d'élaboration des dépôts et à optimiser leur composition.

En conclusion, pour obtenir des dépôts stœchiométriques et améliorer la résistance à l'attaque chimique du silicium liquide, différentes approches peuvent être envisagées. Cela inclut l'exploration de compositions de matrice alternatives, l'utilisation de dopants pour diminuer la réactivité, l'exploration de matrices intermétalliques moins réactives et l'optimisation des paramètres de dépôt et de traitement thermique. Ces perspectives ouvrent de nouvelles voies pour le développement de matériaux composites résistants à l'infiltration du silicium liquide, avec des applications potentielles dans des environnements extrêmes.

Conclusion générale

Conclusion

Ces travaux de recherche ont porté sur la synthèse de céramiques de type pyrocarbone (PyC) ex-propane et ex-éthanol, BN, SiC et Si_3N_4, respectivement à partir de triéthylamine borane (TEAB) et de triéthylsilane (TES), en utilisant le procédé de dépôt CVD-LF sur des mélanges de fibres courtes et de poudre. L'étude s'est tout d'abord concentrée sur le comportement hydrodynamique de ces mélanges, dans un lit fluidisé, en prenant en compte les paramètres du procédé (pression, température, débits) et les proportions entre fibres et poudre. En raison de la dispersion de leurs longueurs, la fluidisation des fibres seules est limitée aux régimes turbulents nécessitant des débits de gaz importants. Ces conditions ne sont pas optimales pour le dépôt CVD. Par conséquent, l'étude hydrodynamique a été étendue aux mélanges de fibres et de poudre facilement fluidisables, avec de faibles fractions de fibres. Le comportement en fluidisation des mélanges fibres/poudre a été étudié expérimentalement et comparé à diverses équations hydrodynamiques existantes, ainsi qu'à de nouvelles équations basées sur le modèle de Darcy-Klinkenberg et des approches empiriques. L'équation de Darcy-Klinkenberg a permis de prédire la vitesse minimale de fluidisation avec des erreurs réduites, en mettant davantage l'accent sur les caractéristiques du milieu poreux que sur celles du milieu particulaire. Enfin, l'étude hydrodynamique propose l'utilisation d'une équation semi-empirique basée sur les considérations d'Ergün et prenant en compte l'écoulement raréfié, qui devient significatif dans le domaine des pressions subatmosphériques. Cette approche repose sur une méthode simple et permet de calculer la vitesse minimale de fluidisation des mélanges de fibres et de poudre avec un nombre limité de paramètres et des erreurs réduites. L'étude hydrodynamique a également permis de déterminer une pression optimale de fluidisation.

Après avoir analysé des mélanges aux proportions variables, et compte tenu du comportement de fluidisation des charges composées uniquement de fibres courtes ou d'un mélange de fibres courtes et de poudre avec une proportion supérieure à 15% en masse, les dépôts CVD-LF ont principalement été effectués sur des mélanges contenant de faibles taux de fibres. Une première partie de ces travaux porte sur l'élaboration de revêtements d'interphase en pyrocarbone à partir de propane comme précurseur. Les dépôts obtenus sont denses, présentent une épaisseur uniforme et la structure du pyrocarbone est de type laminaire lisse. Les rendements obtenus sont relativement élevés, de l'ordre de 50% environ. De même, les dépôts de PyC réalisés à partir d'éthanol sur des mélanges de fibres et de poudre sont denses et présentent une épaisseur uniforme, mais ils conduisent systématiquement à une délamination à l'interface entre les fibres et le PyC. Ce comportement a été attribué à la nature du gaz précurseur et à la réaction de ses produits de décomposition à haute température (1000°C) avec la surface des substrats. Alors que la décomposition du propane crée un environnement réducteur favorable à la réduction de la couche de silice à la surface des fibres, l'éthanol favorise la formation d'H_2O qui ne permet pas d'éliminer efficacement la couche de silice. Les dépôts de PyC obtenus à partir de l'éthanol ne bénéficient donc pas d'une adhésion chimique suffisante par rapport aux dépôts réalisés à partir du propane. En outre, les précurseurs affichent des cinétiques de dépôt distinctes. Alors que le propane conduit à des vitesses de dépôt de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres

par heure, l'éthanol se traduit par une cinétique de dépôt de quelques dizaines de nanomètres par heure seulement. Cette observation peut être attribuée aux espèces de décomposition des précurseurs, en particulier à la présence d'H_2O dans le cas de l'éthanol.

Le triéthylamine borane (TEAB) est un précurseur utilisé pour la synthèse d'interphases de nitrure de bore, alternative au pyrocarbone. Comparé à ses homologues couramment utilisés tels que le trifluorure de bore (BF_3) et le trichlorure de bore (BCl_3), le TEAB présente l'avantage d'être non halogéné et beaucoup moins nocif pour les installations et les expérimentateurs. Conformément aux travaux antérieurs sur les dépôts ex-propane, une étude a été réalisée pour approfondir la compréhension des dépôts BN ex-TEAB en examinant ses produits de décomposition thermique. Des calculs thermodynamiques ont été effectués en fonction de la température, des ratios de dilutions dans l'ammoniac et dans N_2 ($\alpha = Q_{NH_3}/Q_{\text{précurseur}}$ et $\beta = Q_{N_2}/Q_{\text{précurseur}}+Q_{NH_3}$) et de la pression pour étudier la composition de la phase gazeuse. Les résultats théoriques suggèrent que le rapport de dilution α et la température ont une influence significative sur la composition de la phase gazeuse. Sur la base de ces prédictions théoriques, des expériences de décomposition ont été menées en utilisant la spectroscopie infrarouge (IRTF) pour étudier l'effet de la température et de α. L'analyse de la phase gazeuse révèle une augmentation notable de la proportion d'acide cyanhydrique et d'éthylène avec l'augmentation de la dilution α. En parallèle, les caractérisations physico-chimiques des dépôts obtenus par CVD montrent des variations significatives de la concentration en carbone dans le dépôt solide B-N-C en fonction de la dilution α. Enfin, les analyses structurales par microscopie électronique en transmission (MET) et spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) d'une sélection de dépôts CVD-LF révèlent que les revêtements sont peu structurés, avec de faibles teneurs en carbone et en oxygène, et présentent localement une perte de la structure turbostratique sp^2 au profit de zones amorphes.

Le triéthylsilane (TES) est un précurseur, lui aussi non halogéné, qui a été utilisé pour synthétiser des dépôts prématriciels SiC et Si_3N_4, en utilisant respectivement les systèmes TES/N_2 et $TES/NH_3/N_2$. Comme pour le système $TEAB/NH_3/N_2$, une étude thermodynamique de ces deux systèmes a été réalisée et comparée aux résultats expérimentaux de la décomposition thermique par IRTF. Ces analyses mettent en évidence l'importance de la température et du rapport de dilution dans l'ammoniac α par rapport aux autres paramètres (β et pression). L'étude cinétique révèle qu'une nucléation du précurseur en phase homogène apparaît dès 850°C par CVD classique à parois chaudes (c'est-à-dire en réacteur tubulaire « *piston* », sans autre substrat que les parois du tube). Ce phénomène de nucléation n'est pas observé en utilisant la méthode de dépôt CVD-LF, principalement en raison de la géométrie spécifique du réacteur et du substrat particulaire. Les dépôts CVD-LF ont été réalisés sur des précouches de PyC obtenues à partir de propane. Tous les dépôts ont montré une bonne adhérence entre le PyC et le dépôt silicié, avec des structures amorphes et uniformes en composition dans le cas des dépôts de Si_xN_y, et des structures stratifiées (dues à une masse volumique variable) dans le cas des dépôts de Si_xC_y. Ces derniers dépôts se caractérisent par des concentrations élevées en carbone, quelles que soient les conditions opératoires utilisées. L'analyse sur substrat statique suggère que la composition de la phase gazeuse varie le long de la hauteur du lit, ce qui entraîne la formation d'un dépôt de SiC stœchiométrique en bas du lit et d'un dépôt riche en carbone en partie haute. Cette observation explique la stratification des dépôts de Si_xC_y, car la charge, se déplaçant aléatoirement dans le lit, rencontre successivement des zones de dépôt de SiC et d'autres riches en carbone.

Finalement, des dépôts multiséquencés ont été soumis à des traitements thermiques à 1450°C afin d'évaluer leur résistance thermochimique dans des environnements d'argon et d'azote. Les dépôts Si_xN_y, lorsqu'ils sont traités sous un bar d'azote, ont montré une ségrégation du carbone et une cristallisation localisée de nitrure de silicium α sous forme de plaques à la surface des fibres. Cette observation suggère que le traitement thermique dans un environnement

d'azote a entraîné des réactions chimiques solide-gaz, conduisant à la décomposition du nitrure amorphe et à la formation de gros cristaux de nitrure de silicium. En comparaison, les dépôts de SiC ont maintenu une composition élémentaire stable et n'ont révélé ni fissure ni signe de détérioration, signes d'une résistance thermochimique élevée. Enfin, une sélection de dépôts a été soumise à une infiltration de silicium liquide à une température de 1450°C. Les observations MEB/EDS après infiltration ont révélé des résultats intéressants. Une partie des dépôts Si_xC_y a résisté à l'attaque thermochimique du silicium liquide, conservant intactes leurs couches d'interphase et prématricielles. Ces dépôts prématriciels semblent donc avoir rempli leur rôle de protection de l'interphase, empêchant l'infiltration du silicium liquide et préservant l'intégrité des fibres. Ces observations sont essentielles pour comprendre le comportement des dépôts amenés à subir des traitements thermiques et l'infiltration de silicium liquide. Elles mettent en évidence la capacité des meilleurs dépôts Si_xC_y à résister aux conditions très sévères du procédé MI. Ces revêtements externes, en contact avec $Si_{(liq)}$ assurent la préservation des couches sous-jacentes d'interphase, garantes du maintien des propriétés des CMC.

Perspectives

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ouvrent la voie à plusieurs perspectives intéressantes pour approfondir les connaissances sur la synthèse de céramiques de type PyC, BN, SiC et Si_3N_4 à partir de précurseurs liquides. Ces perspectives peuvent être regroupées en différents domaines :

1. **Amélioration des procédés de fluidisation des fibres courtes** : Une perspective consisterait à mieux contrôler les caractéristiques granulométriques des fibres courtes, notamment leur longueur moyenne, leur distribution de longueurs et leur composition de surface. Cela permettrait de mieux comprendre leur comportement hydrodynamique et d'identifier les facteurs clés qui influencent leur fluidisation. Une meilleure maîtrise des caractéristiques des fibres citées ci-dessus contribuerait en outre à améliorer la reproductibilité des expériences. Une autre perspective intéressante serait de développer des modèles hydrodynamiques avancés pour prédire le comportement des mélanges de fibres courtes et de poudre en lit fluidisé. Ces modèles pourraient prendre en compte les caractéristiques spécifiques des fibres courtes, telles que leur forme géométrique et leur dispersion en longueur, ainsi que les interactions entre les fibres. Une telle modélisation permettrait d'optimiser la conception des réacteurs à lit fluidisé et de prédire de manière plus précise les paramètres clés de la fluidisation.

2. **Optimisation des paramètres de dépôt CVD-LF** : Une première perspective consisterait à mener des études approfondies pour optimiser les paramètres du procédé de dépôt CVD-LF. Cela pourrait inclure l'exploration d'une gamme plus large de conditions expérimentales, telles que la pression, la température, les débits de gaz, les ratios de dilution, etc... L'objectif serait d'identifier, au travers de plan d'expérience par exemple, les paramètres optimaux qui permettent d'obtenir des dépôts stœchiométriques et mieux structurés.

3. **Recherche de nouveaux précurseurs liquides** : Une perspective intéressante serait d'explorer d'autres précurseurs liquides pour la synthèse de céramiques. Des recherches pourraient être menées pour identifier de nouveaux précurseurs présentant des avantages en termes de décomposition thermique, conduisant, par exemple, à moins d'hydrocarbures instables. La substitution des groupements éthyles des molécules de TEAB et de TES par des groupements méthyles pourrait conduire à des dépôts moins riches en carbone et plus proches des dépôts stœchiométriques. Il serait également envisageable d'évaluer des combinaisons de précurseurs pour explorer de nouvelles compositions du gaz et

du solide. Cette perspective peut inclure l'incorporation de silanes (Si_nH_{2n+2}) avec des hydrocarbures pour la synthèse de dépôts de carbure de silicium ou des sources d'azotes (comme l'ammoniac) pour des dépôts de nitrure de silicium.

4. **Caractérisation approfondie des dépôts** : Une perspective importante serait de réaliser une caractérisation plus approfondie des dépôts ex-TES. Outre les techniques de caractérisation classiques, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) ou l'analyse élémentaire par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), des méthodes plus avancées pourraient être utilisées. Cela pourrait inclure l'utilisation de techniques spectroscopique de perte d'énergie des électrons (EELS) pour analyser la composition chimique locale et l'environnement atomique local, des techniques de diffraction électronique pour déterminer la structure cristalline et d'autres techniques associées par exemple à l'imagerie en transmission (HAADF par exemple) pour évaluer l'homogénéité des phases dans le dépôt.

5. **Développement de nouvelles applications** : Une perspective prometteuse serait d'explorer de nouvelles applications pour les céramiques synthétisées à partir de précurseurs liquides. Par exemple, les dépôts de PyC pourraient être utilisés comme revêtements de particules « *core-shell* » pour l'élaboration de matériaux composites par frittage réactif par exemple. Les dépôts de BN pourraient être explorés dans des applications de revêtements antiadhésifs ou isolants électriques. Les dépôts de SiC et Si_3N_4 pourraient trouver des applications dans le domaine des semi-conducteurs, des composants électroniques, des revêtements anti-usure, etc... Enfin, ces dépôts pourraient être déployés pour le revêtement de particules destinées à être utilisées comme charge de filaments pour l'impression 3D céramique.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont permis de mieux comprendre le comportement hydrodynamique des mélanges de fibres courtes et de poudre en lit fluidisé, ainsi que les paramètres clés influençant la fluidisation et la qualité des dépôts CVD-LF. Ces travaux ont également ouvert la voie à de nombreuses perspectives de recherche, allant de l'optimisation des procédés de dépôt, à la caractérisation avancée des dépôts, en passant par le développement de modèles prédictifs. Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ouvrent de nombreuses perspectives passionnantes pour approfondir la synthèse de céramiques à partir de précurseurs liquides, avec des applications potentielles dans de nombreux secteurs industriels tels que l'aérospatiale, l'énergie et la chimie catalytique.

Annexe

A

Étude des mélanges fibres/poudre

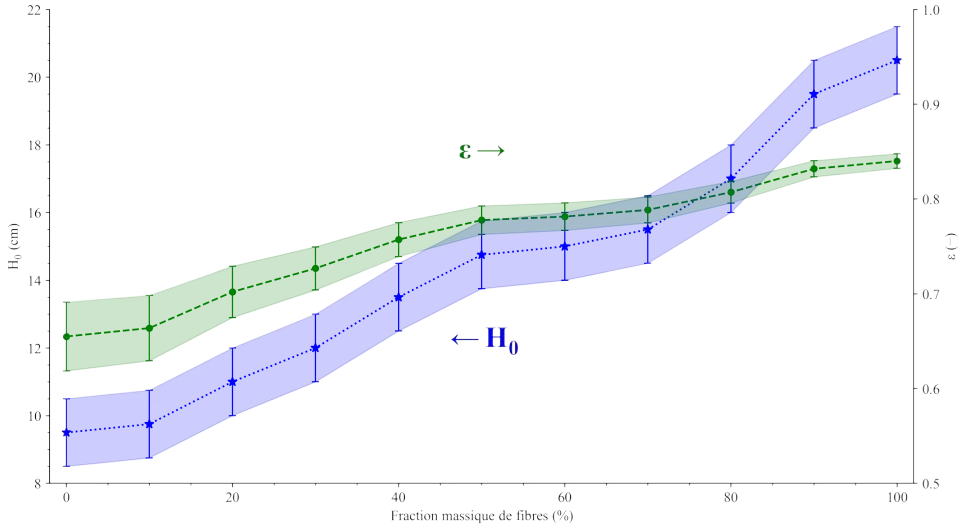


Figure A.1 – Hauteurs et porosité des mélanges fibres courtes/poudre (0 à 100% massique de fibres courtes) à vitesse de gaz nulle.

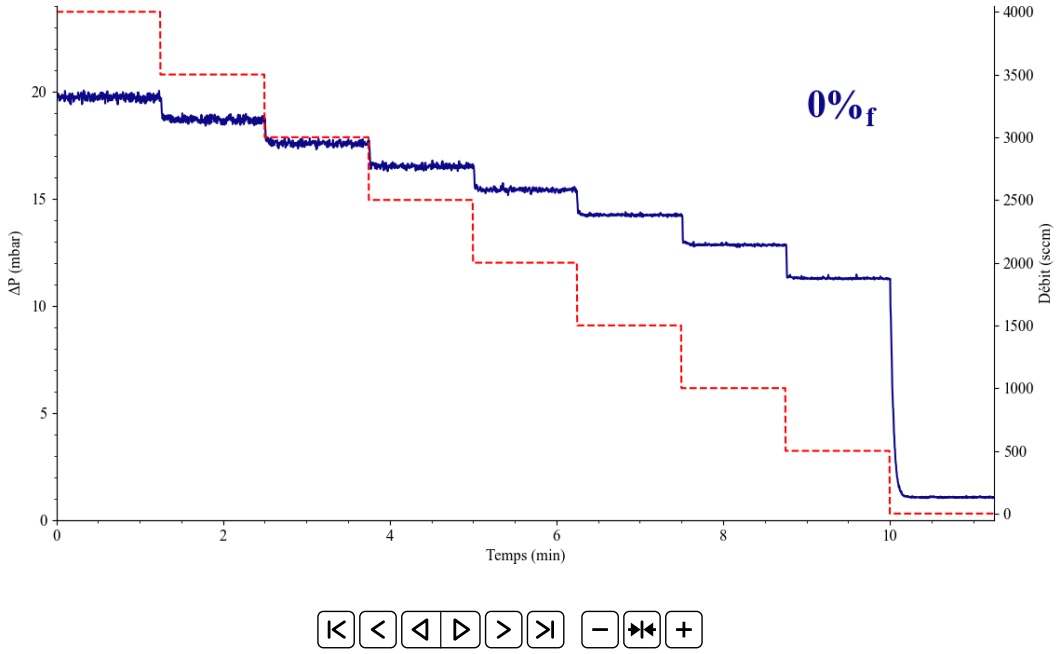


FIGURE A.2 – Pertes de charges des mélanges fibres courtes/poudre (0 à 100% massique de fibres courtes) à différents débits (4000 à 0 sccm).*Image animée.*

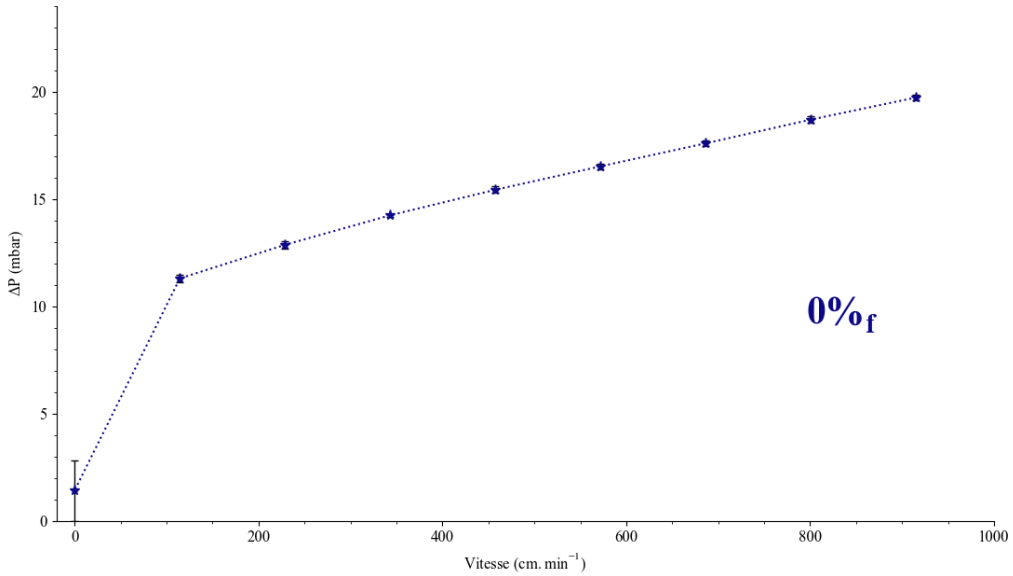


FIGURE A.3 – Pertes de charges des mélanges fibres courtes/poudre (0 à 100% massique de fibres courtes) en fonction de la vitesse du gaz. *Image animée.*

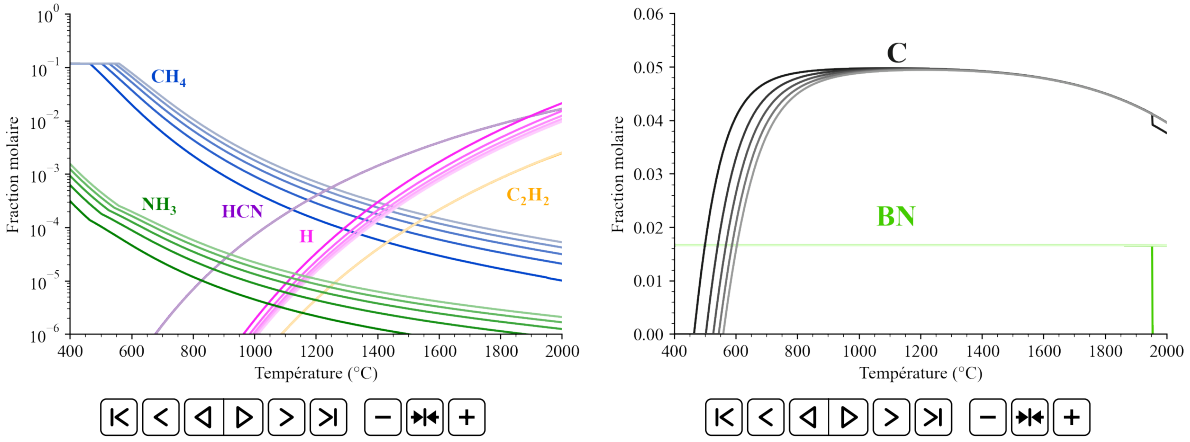
Annexe

B Figures des calculs thermodynamiques TEAB/NH_3/N_2 et TES/NH_3/N_2

B.1 Système TEAB/NH_3/N_2

B.1.1 Variation de la pression

B.1.1.1 Calculs à l'équilibre hétérogène



(a) (b)

Figure B.1 – a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, HCN et H pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C, BN (et B_4C pour P = 100 mbar seulement) pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. *Image animée*

B.1.2 Variation de $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TEAB}}$

B.1.2.1 Calculs à l'équilibre homogène

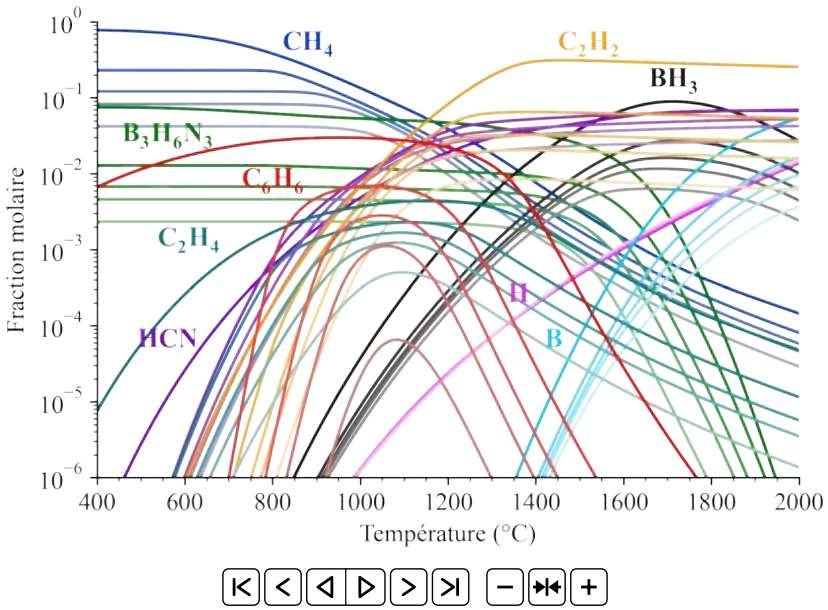
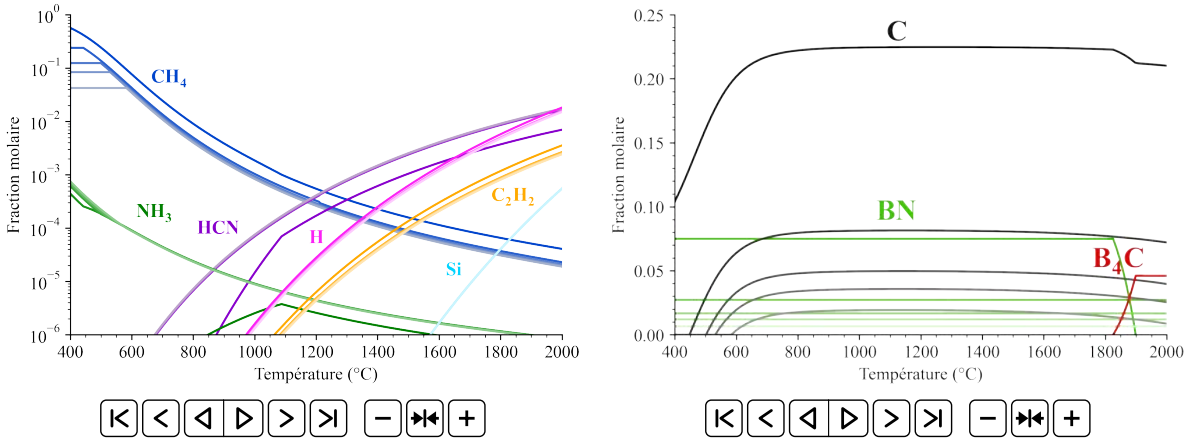


FIGURE B.2 – Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, C_2H_4, $B_3H_6N_3$, BH_3, HCN, C_3H_6, H et B pour $\alpha = 0$; 10 ; 20 ; 30 et 60. *Image animée*

B.1.2.2 Calculs à l'équilibre hétérogène



(a) (b)

FIGURE B.3 – a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, HCN et H pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C, BN (et B_4C pour $\alpha = 0$ seulement) pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. *Image animée*

B.1.3 Variation de $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{NH_3}+Q_{TEAB}}$

B.1.3.1 Calculs à l'équilibre homogène

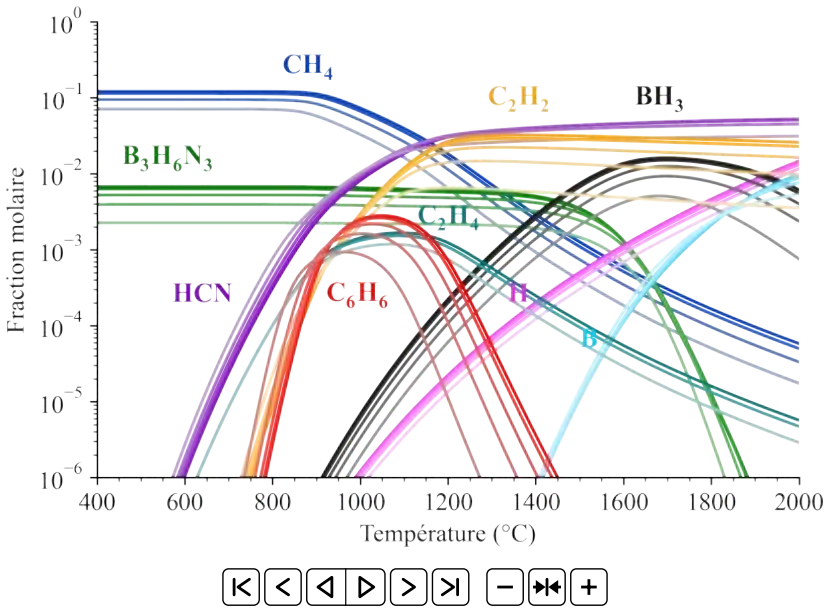
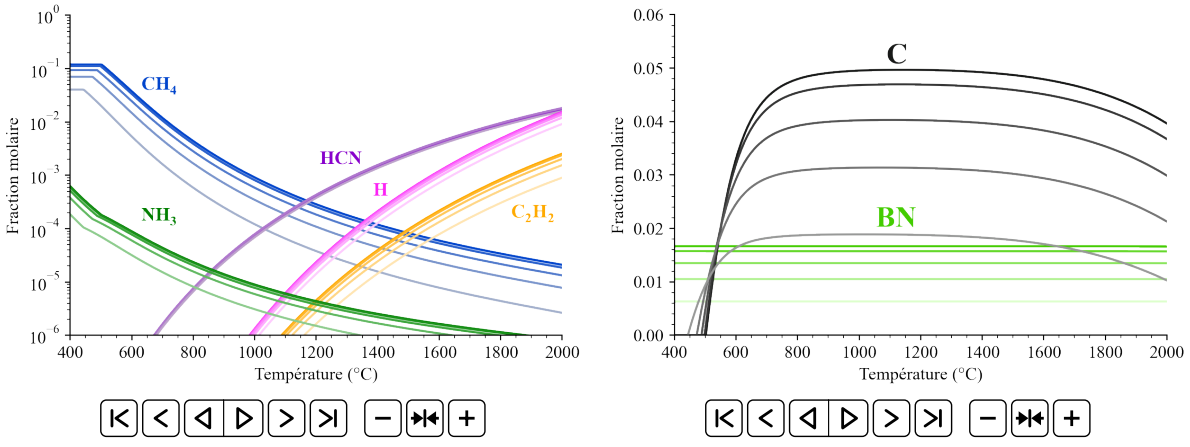


FIGURE B.4 – Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, $B_3H_6N_3$, BH_3, HCN, C_6H_6, H et B pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. *Image animée*

B.1.3.2 Calculs à l'équilibre hétérogène



(a) (b)

FIGURE B.5 – a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, HCN et H pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C et BN pour β=1/3 ; 1/2 ; 1 ; 2 et 5. *Image animée*

B.2 Système $TES/NH_3/N_2$

B.2.1 Variation de $\alpha = {}^{Q_{NH_3}}/_{Q_{TES}}$

B.2.1.1 Calculs à l'équilibre homogène

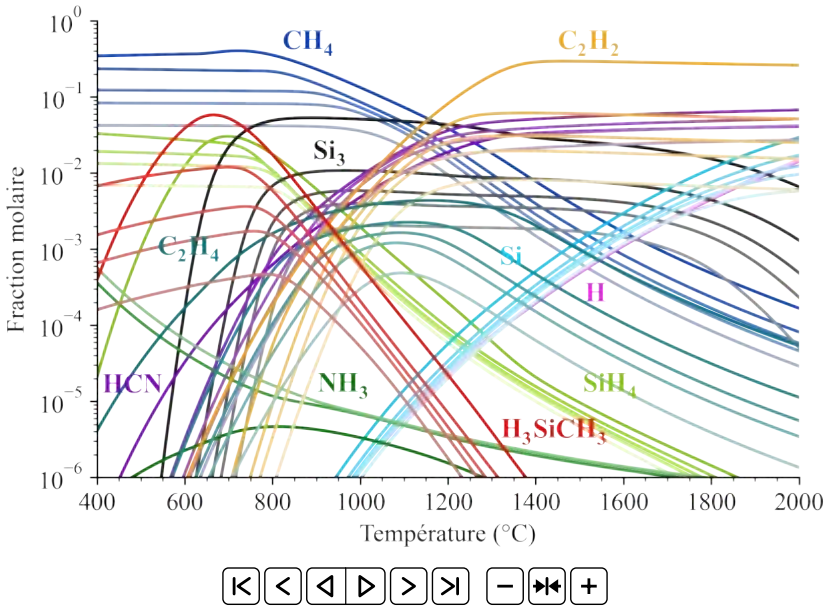
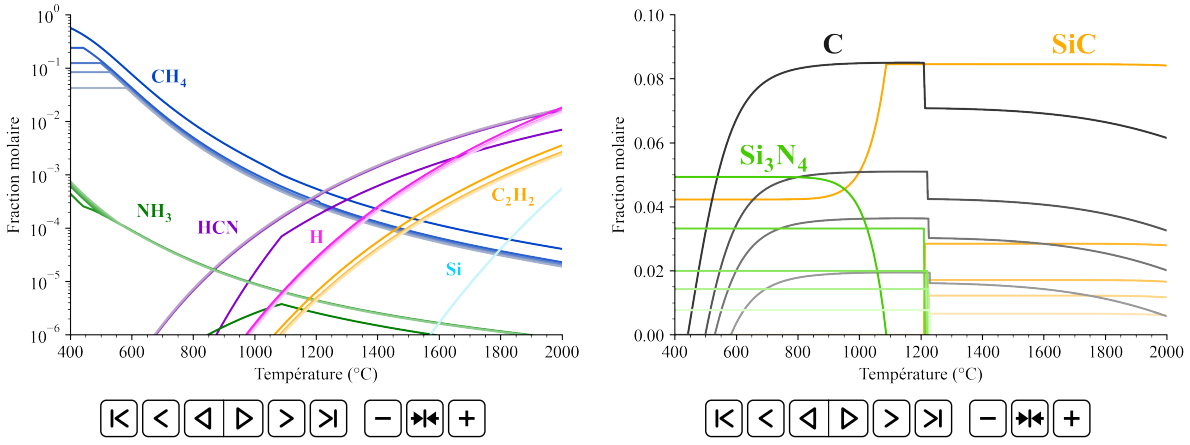


FIGURE B.6 – Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, Si_3, Si, H, HCN, SiH_4 et H_3SiCH_3 pour $\alpha = 0\,;\ 10\,;\ 20\,;\ 30$ et 60. *Image animée*

B.2.1.2 Calculs à l'équilibre hétérogène



(a) (b)

FIGURE B.7 – a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour α=0 ; 10 ; 20 ; 30 et 60. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour $\alpha = 0\,;\ 10\,;\ 20\,;\ 30$ et 60. *Image animée*

B.2.2 Variation de $\beta = {}^{Q_{N_2}}/_{Q_{NH_3}+Q_{TES}}$

B.2.2.1 Calculs à l'équilibre homogène

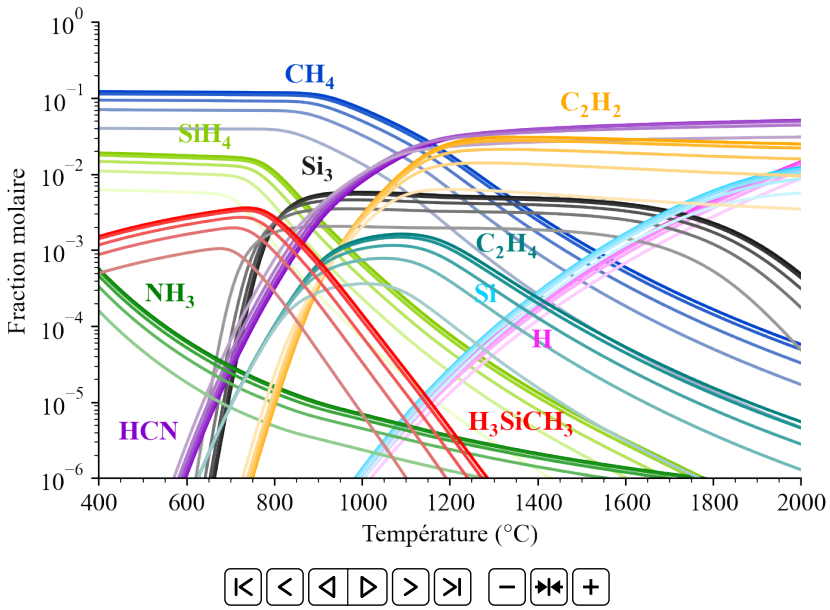
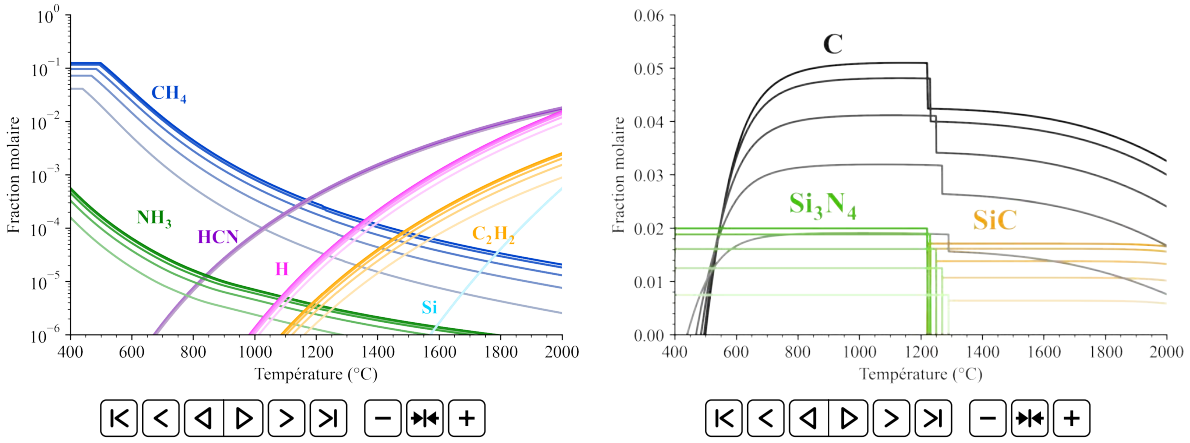


FIGURE B.8 – Fractions molaires à l'équilibre homogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, C_2H_4, Si_3, Si, H, HCN, SiH_4 et H_3SiCH_3 pour $\beta = {}^1/_3\,;\ {}^1/_2\,;\ 1\,;\ 2$ et 5. *Image animée*

B.2.2.2 Calculs à l'équilibre hétérogène

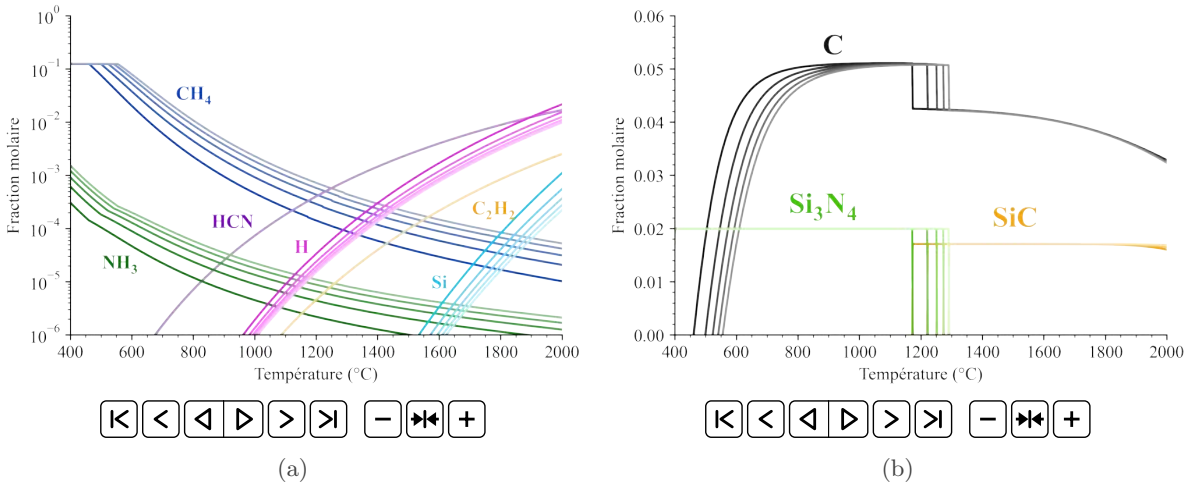


(a) (b)

FIGURE B.9 – a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour β=${}^1/_3\,;\ {}^1/_2\,;\ 1\,;\ 2$ et 5. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour $\beta = {}^1/_3\,;\ {}^1/_2\,;\ 1\,;\ 2$ et 5. *Image animée*

B.2.3 Variation de la pression

B.2.3.1 Calculs à l'équilibre hétérogène



(a) (b)

FIGURE B.10 – a) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces gazeuses CH_4, C_2H_2, Si, H et HCN pour P=100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. b) Fractions molaires à l'équilibre hétérogène des espèces solides : C, SiC et Si_3N_4 pour P = 100 ; 200 ; 300 ; 400 et 500 mbar. *Image animée*

Annexe

C Publications et communications

Publications scientifiques

Thomas Da Calva Mouillevois, Clément Rivière, Hervé Plaisantin, Jérôme Roger, Teresa Hungria, Georges Chollon, Nathalie Bertrand. *Fluidized Bed - CVD of boron nitride from triethylamine borane : Thermal decomposition analysis and microstructural investigations.* (Soumission prochaine)

Thomas Da Calva Mouillevois, Matthias Audren-Paul, Georges Chollon, Nathalie Bertrand. *Fluidization of variable short fiber/powder mixtures : Hydrodynamic investigation.* Chemical Engineering Journal 2023 ;471 :144846. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144846.

Thomas Da Calva Mouillevois, Clément Rivière, Georges Chollon, Gerard Vignoles, Nathalie Bertrand. *Gaseous fluidization of short fibers and SiC powders, influence of temperature and pressure.* Chemical Engineering Journal 2023 ;453 :139612. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139612.

Présentations orales

Thomas Da Calva Mouillevois, Georges Chollon, Nathalie Bertrand. *Ceramic coating of short fibers by Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition - SiC and Si_3N_4 coatings.* Oral presentation, HT-CMC 11, Jeju, South Korea, August 27-31 2023.

Thomas Da Calva Mouillevois, Georges Chollon, Nathalie Bertrand. *Ceramic coating of short fibers by Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition - PyC and BN interphase coatings.* Oral presentation, ECERS XVIII, Lyon, France, July 2-6 2023.

Thomas Da Calva Mouillevois, Rémi Bouvier, Manon Fernandez. *Dépôt d'interphases sur fibres courtes par CVD à lit fluidisé.* Présentation orale, Workshop Safran Ceramics, Le Haillan, France, 16 Mars 2022.

Présentations poster

Thomas Da Calva Mouillevois, Georges Chollon, Nathalie Bertrand. *Dépôt d'interphase sur fibres courtes par CVD à lit fluidisé.* Présentation poster, Matériaux 2022, Lille, France, 24-28 Octobre 2022.

Thomas Da Calva Mouillevois, Georges Chollon, Nathalie Bertrand. *Pyrolytic carbon coating on short fibers by fluidized bed chemical vapor deposition.* Poster presentation, Doctoral School of Chemical Sciences, Bordeaux, France, April 21 2022.

Bibliographie

[1] Amine El Mansouri. "Développement de la technologie CVD à lit fluidisé pour l'enrobage de poudres céramiques par du pyrocarbone." Publication Title : http ://www.theses.fr. PhD Thesis. Laboratoire des Composites ThermoStructuraux : Bordeaux, fév. 2021. URL : http://www.theses.fr/2021BORD0052.

[2] Walter Krenkel. *Ceramic Matrix Composites : Fiber Reinforced Ceramics and their Applications*. eng. 1. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2008. ISBN : 978-3-527-31361-7.

[3] Dirk Schawaller, Bernd Clauss et Michael R. Buchmeiser. "Ceramic Filament Fibers – A Review". en. In : *Macromolecular Materials and Engineering* 297.6 (2012). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/mame.201100364, p. 502-522. ISSN : 1439-2054. DOI : 10.1002/mame.201100364. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201100364.

[4] S. Yajima et al. "Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength". en. In : *Nature* 261.5562 (juin 1976). Number : 5562 Publisher : Nature Publishing Group, p. 683-685. ISSN : 1476-4687. DOI : 10.1038/261683a0. URL : https://www.nature.com/articles/261683a0.

[5] Héloïse Delpouve. "Relation microstructure et épaisseur d'une interphase BN et ses propriétés mécaniques". fr. Thèse de doct. Université de Bordeaux, oct. 2019. URL : https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02446194.

[6] *A quoi servent les Composites à Matrice céramiques ?* fr-FR. URL : https://gdr-cmc2.cnrs.fr/a-quoi-servent-les-composites-a-matrice-ceramiques/.

[7] Matthew J. Gasch, Donald T. Ellerby et Sylvia M. Johnson. "Ultra High Temperature Ceramic Composites". en. In : *Handbook of Ceramic Composites*. Sous la dir. de Narottam P. Bansal. Boston, MA : Springer US, 2005, p. 197-224. ISBN : 978-0-387-23986-6. DOI : 10.1007/0-387-23986-3_9. URL : https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_9.

[8] Hiroshi Hatta, Roland Weiss et Patrick David. "Carbon/Carbons and their Industrial Applications". en. In : *Ceramic Matrix Composites*. Section : 5 _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118832998.ch5. John Wiley & Sons, Ltd, 2014, p. 85-146. ISBN : 978-1-118-83299-8. DOI : 10 . 1002 / 9781118832998 . ch5. URL : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781118832998.ch5.

[9] N. Eswara Prasad, Anil Kumar et J. Subramanyam. "Ceramic Matrix Composites (CMCs) for Aerospace Applications". en. In : *Aerospace Materials and Material Technologies : Volume 1 : Aerospace Materials*. Sous la dir. de N. Eswara Prasad et R. J. H. Wanhill. Indian Institute of Metals Series. Singapore : Springer, 2017, p. 371-389. ISBN : 978-981-10-2134-3. DOI : 10.1007/978-981-10-2134-3_16. URL : https://doi.org/10.1007/978-981-10-2134-3_16.

[10] Walter Krenkel. "Carbon Fibre Reinforced Silicon Carbide Composites (C/SiC, C/C-SiC)". en. In : *Handbook of Ceramic Composites*. Sous la dir. de Narottam P. Bansal. Boston, MA : Springer US, 2005, p. 117-148. ISBN : 978-0-387-23986-6. DOI : 10.1007/0-387-23986-3_6. URL : https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_6.

[11] Bernhard Heidenreich. "C/SiC and C/C-SiC Composites". In : *Ceramic matrix composites : materials, modeling and technology* (2014). Publisher : Wiley Online Library, p. 147-216.

[12] Yutaka Kagawa et Shuqi Guo. "Ultrahigh Temperature Ceramic-Based Composites". In : *Ceramic Matrix Composites : Materials, Modeling and Technology* (2014). Publisher : Wiley Online Library, p. 273-292.

[13] Katsumi Yoshida. "Development of silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide matrix composites with high performance based on interfacial and microstructure control". en. In : *J. Ceram. Soc. Japan* 118.1374 (2010), p. 82-90. ISSN : 1348-6535, 1882-0743. DOI : 10.2109/jcersj2.118.82. URL : http://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj2/118/1374/118_1374_82/_article.

[14] Donghai Ding et al. "Mechanical properties and oxidation resistance of SiCf/CVI-SiC composites with PIP-SiC interphase". en. In : *Ceramics International* 38.5 (juill. 2012), p. 3929-3934. ISSN : 02728842. DOI : 10.1016/j.ceramint.2012.01.045. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027288421200048X.

[15] Mingwei Chen et al. “Research Progress of Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composite in Hot Section Components of Aero engine”. en. In : *IOP Conf. Ser. : Mater. Sci. Eng.* 678.1 (nov. 2019), p. 012043. ISSN : 1757-8981, 1757-899X. DOI : 10.1088/1757-899X/678/1/012043. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/678/1/012043.

[16] J. A. DiCarlo et al. “SiC/SiC Composites for 1200°C and Above”. en. In : *Handbook of Ceramic Composites*. Sous la dir. de Narottam P. Bansal. Boston, MA : Springer US, 2005, p. 77-98. ISBN : 978-0-387-23986-6. DOI : 10.1007/0-387-23986-3_4. URL : https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_4.

[17] Jacques Lamon. “Chemical Vapor Infiltrated SiC/SiC Composites (CVI SiC/SiC)”. en. In : *Handbook of Ceramic Composites*. Sous la dir. de Narottam P. Bansal. Boston, MA : Springer US, 2005, p. 55-76. ISBN : 978-0-387-23986-6. DOI : 10.1007/0-387-23986-3_3. URL : https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_3.

[18] Akira Kohyama. “CMC for Nuclear Applications”. en. In : *Ceramic Matrix Composites*. Section : 15 _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527622412.ch15. John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 353-384. ISBN : 978-3-527-62241-2. DOI : 10.1002/9783527622412.ch15. URL : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527622412.ch15.

[19] James A DiCarlo. “Advances in SiC/SiC composites for aero-propulsion”. In : *Ceramic matrix composites : materials, modeling and technology* (2014). Publisher : Wiley Online Library, p. 217-235.

[20] Maxime Zabiego et al. “Tube Multicouche Ameliore En Materiau Composite a Matrice Ceramique, Gaine De Combustible Nucleaire En Resultant Et Procedes De Fabrication Associes”. fr. Fév. 2013. URL : https://patentscope.wipo.int/search/fr/detail.jsf?docId=WO2013017621.

[21] George Jefferson et al. “Oxide/Oxide Composites with Fiber Coatings”. en. In : *Ceramic Matrix Composites*. Section : 8 _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527622412.ch8. John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 187-204. ISBN : 978-3-527-62241-2. DOI : 10.1002/9783527622412.ch8. URL : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527622412.ch8.

[22] Kristin A Keller, George Jefferson et Ronald J Kerans. “Oxide–oxide composites”. In : *Ceramic matrix composites : materials, modeling and technology* (2014). Publisher : Wiley Online Library, p. 236-272.

[23] W Pritzkow, A Nöth et A Rüdinger. “Oxide ceramic matrix composites—Manufacturing, machining, properties and industrial applications”. In : *Ceram. Appl* 3.2 (2015).

[24] F. Christin. “Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites”. en. In : *Advanced Engineering Materials* 4.12 (2002). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adem.200290001, p. 903-912. ISSN : 1527-2648. DOI : 10.1002/adem.200290001. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.200290001.

[25] F. A. Christin. “A Global Approach to Fiber nD Architectures and Self-Sealing Matrices : From Research to Production”. en. In : *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2.2 (2005). _eprint : https ://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1744-7402.2005.02011.x, p. 97-104. ISSN : 1744-7402. DOI : 10.1111/j.1744-7402.2005.02011.x. URL : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1744-7402.2005.02011.x.

[26] C. Blanco et al. “Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance”. In : *Wear* 213.1 (déc. 1997), p. 1-12. ISSN : 0043-1648. DOI : 10.1016/S0043-1648(97)00221-4. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164897002214.

[27] W. Krenkel et T. Henke. “Design of high performance CMC brake discs”. English. In : *Key Engineering Materials* 164-165 (mars 1999). URL : https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/325049.

[28] Gérald Camus et al. “Matériaux composites à matrice céramique et à renfort par fibres longues”. In : *Techniques de l’ingénieur Céramiques : propriétés et élaboration* base documentaire : TIB578DUO.ref. article : n4803 (2016). Publisher : Editions T.I. Type : base documentaire _eprint : base documentaire : TIB578DUO. DOI : 10.51257/a-v2-n4803. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/ceramiques-proprietes-et-elaboration-42578210/materiaux-composites-a-matrice-ceramique-et-a-renfort-par-fibres-longues-n4803/.

[29] Jean-Paul Salvetat et Philippe Poulin. “Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone”. fr. In : *Nanosciences et nanotechnologies* (avr. 2007). DOI : 10.51257/a-v1-nm3100. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/doi/10.51257/a/v1/nm3100.

[30] R. Naslain. “Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors : an overview”. en. In : *Composites Science and Technology* 64.2 (fév. 2004), p. 155-170. ISSN : 0266-3538. DOI : 10.1016/S0266-3538(03)00230-6. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353803002306.

[31] Michio Takeda et al. “Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S”. en. In : *Journal of Nuclear Materials* 258-263 (oct. 1998), p. 1594-1599. ISSN : 0022-3115. DOI : 10.1016/S0022-3115(98)00223-2. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022311598002232.

[32] James DiCarlo et Hee-Mann Yun. “Non-oxide (Silicon Carbide) Fibers”. In : jan. 2005, p. 33-52. DOI : 10.1007/0-387-23986-3_2.

[33] Feng Ye, Limeng Liu et Liangjun Huang. “Fabrication and mechanical properties of carbon short fiber reinforced barium aluminosilicate glass–ceramic matrix composites”. In : *Composites Science and Technology* 68.7 (juin 2008), p. 1710-1717. ISSN : 0266-3538. DOI : 10.1016/j.compscitech.2008.02.004. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353808000377.

[34] Jingmei Ma et al. “Processing and mechanical properties of short fibers/Si3N4p reinforced BaO · Al2O3 · 2SiO2 ceramic matrix composites”. In : *Materials Science and Engineering : A* 520.1 (sept. 2009), p. 158-161. ISSN : 0921-5093. DOI : 10.1016/j.msea.2009.06.029. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150930900687X.

[35] J.J. Sha et al. “Toughening effect of short carbon fibers in the ZrB2–ZrSi2 ceramic composites”. In : *Materials & Design* 75 (juin 2015), p. 160-165. ISSN : 0261-3069. DOI : 10.1016/j.matdes.2015.03.006. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306915000898.

[36] Y. Shi et al. “Inspection of geometry influence and fiber orientation to characteristic value for short fiber reinforced ceramic matrix composite under bending load”. In : *Journal of the European Ceramic Society* 37.4 (avr. 2017), p. 1291-1303. ISSN : 0955-2219. DOI : 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.042. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221916306434.

[37] Giorgia Franchin et al. “Optimization and Characterization of Preceramic Inks for Direct Ink Writing of Ceramic Matrix Composite Structures”. In : *Materials* 11.4 (2018). ISSN : 1996-1944. DOI : 10.3390/ma11040515.

[38] Roger R. Naslain. “SiC-Matrix Composites : Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Application”. en. In : *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2.2 (2005). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1744-7402.2005.02009.x, p. 75-84. ISSN : 1744-7402. DOI : 10.1111/j.1744-7402.2005.02009.x. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1744-7402.2005.02009.x.

[39] Ronald J. Kerans et al. “Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites”. en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 85.11 (2002). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00505.x, p. 2599-2632. ISSN : 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00505.x. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00505.x.

[40] Stéphane Pompidou et Jacques Lamon. “Une condition de déviation des fissures dans les CMC et les multicouches”. fr. In : *Comptes Rendus Mécanique* 333.5 (mai 2005), p. 405-411. ISSN : 16310721. DOI : 10.1016/j.crme.2005.03.001. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1631072105000525.

[41] Roger R. Naslain. “The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites”. en. In : *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 29.9-10 (jan. 1998), p. 1145-1155. ISSN : 1359835X. DOI : 10.1016/S1359-835X(97)00128-0. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X97001280.

[42] R. R Naslain et al. “Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI”. en. In : *Solid State Ionics*. XIV International Symposium on the Reactivity of Solids 141-142 (mai 2001), p. 541-548. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/S0167-2738(01)00743-3. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273801007433.

[43] E. Boakye et M. D. Petry. “Porous Aluminum Oxide and Lanthanum Phosphate Fiber Coatings”. en. In : *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. Sous la dir. de John B. Wachtman. T. 17. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., jan. 1996, p. 53-60. ISBN : 978-0-470-31487-6 978-0-470-37543-3. DOI : 10.1002/9780470314876.ch4. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470314876.ch4.

[44] J. B Davis, D. B Marshall et P. E. D Morgan. “Oxide Composites of Al2O3 and LaPO4”. en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 19.13 (oct. 1999), p. 2421-2426. ISSN : 0955-2219. DOI : 10.1016/S0955-2219(99)00112-0. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221999001120.

[45] J. B. Davis, D. B. Marshall et P. E. D. Morgan. “Monazite-containing oxide/oxide composites”. en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 20.5 (mai 2000), p. 583-587. ISSN : 0955-2219. DOI : 10.1016/S0955-2219(99)00256-3. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221999002563.

[46] F Rebillat, A Guette et C.R Brosse. “Chemical and mechanical alterations of SiC Nicalon fiber properties during the CVD/CVI process for boron nitride”. en. In : *Acta Materialia* 47.5 (mars 1999), p. 1685-1696. ISSN : 13596454. DOI : 10.1016/S1359-6454(99)00032-4. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645499000324.

[47] S. Jacques et al. “Nanoscale multilayered and porous carbide interphases prepared by pressure-pulsed reactive chemical vapor deposition for ceramic matrix composites”. en. In : *Applied Surface Science* 275 (juin 2013), p. 102-109. ISSN : 01694332. DOI : 10.1016/j.apsusc.2013.01.100. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213001347.

[48] S. Goujard, L. Vandenbulcke et H. Tawil. “Oxidation tests of carbonaceous composite materials protected by Si-B-C CVD coatings”. en. In : *Thin Solid Films* 245.1-2 (juin 1994), p. 86-97. ISSN : 00406090. DOI : 10.1016/0040-6090(94)90882-6. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609094908826.

[49] Laurent Bruno. “Élaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d’étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre propriétés structurales et électriques. Application à la détection des gaz.” fr. In : (1994), p. 195.

[50] Thierry Belmonte. “Dépôts chimiques à partir d’une phase gazeuse”. In : *Techniques de l’ingénieur Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu* base documentaire : TIB360DUO.ref. article : m1660 (2010). Publisher : Editions T.I. Type : base documentaire _eprint : base documentaire : TIB360DUO. DOI : 10.51257/a-v2-m1660. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-par-voie-seche-et-en-milieu-fondu-42360210/depots-chimiques-a-partir-d-une-phase-gazeuse-m1660/.

[51] A. M. Funde et al. “Influence of hydrogen dilution on structural, electrical and optical properties of hydrogenated nanocrystalline silicon (nc-Si :H) thin films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition (PE-CVD)”. en. In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92.10 (oct. 2008), p. 1217-1223. ISSN : 0927-0248. DOI : 10.1016/j.solmat.2008.04.012. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024808001499.

[52] Lara Kleines et al. “Structure and gas separation properties of ultra-smooth PE-CVD silicon organic coated composite membranes”. en. In : *Surface and Coatings Technology* 421 (sept. 2021), p. 127338. ISSN : 0257-8972. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2021.127338. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897221005120.

[53] R Larciprete et al. “Organotin films deposited by laser-induced CVD as active layers in chemical gas sensors”. en. In : *Thin Solid Films* 323.1 (juin 1998), p. 291-295. ISSN : 0040-6090. DOI : 10.1016/S0040-6090(97)01201-7. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609097012017.

[54] J Szuber et al. “XPS study of the L-CVD deposited SnO2 thin films exposed to oxygen and hydrogen”. en. In : *Thin Solid Films* 391.2 (juill. 2001), p. 198-203. ISSN : 00406090. DOI : 10.1016/S0040-6090(01)00982-8. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609001009828.

[55] Y Kashiwaba et al. “Characteristics of c-axis oriented large grain ZnO films prepared by low-pressure MO-CVD method”. en. In : *Thin Solid Films*. Proceedings of the 2nd International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics 411.1 (mai 2002), p. 87-90. ISSN : 0040-6090. DOI : 10.1016/S0040-6090(02)00193-1. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609002001931.

[56] D. G. Găluşcă et al. “Aluminum Coating Influence on Nitride Layer Performance Deposited by MO-CVD in Fluidized Bed on Austenitic Stainless Steel Substrate”. eng. In : *IOP conference series. Materials Science and Engineering* 374.1 (2018). Place : Bristol Publisher : IOP Publishing, p. 12020-. ISSN : 1757-8981. DOI : 10.1088/1757-899X/374/1/012020.

[57] “Chapter 1. Overview of Chemical Vapour Deposition”. en. In : *Chemical Vapour Deposition*. Sous la dir. d’Anthony C Jones et Michael L Hitchman. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2008, p. 1-36. ISBN : 978-0-85404-465-8. DOI : 10.1039/9781847558794-00001. URL : http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781847558794-00001.

[58] Susan P. Krumdieck. “Chapter 2. CVD Reactors and Delivery System Technology”. en. In : *Chemical Vapour Deposition*. Sous la dir. d’Anthony C Jones et Michael L Hitchman. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2008, p. 37-92. ISBN : 978-0-85404-465-8. DOI : 10.1039/9781847558794-00037. URL : http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781847558794-00037.

[59] S. Bertrand et al. “The thermal gradient—pulse flow CVI process : A new chemical vapor infiltration technique for the densification of fibre preforms”. en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 18.7 (jan. 1998), p. 857-870. ISSN : 0955-2219. DOI : 10.1016/S0955-2219(97)00210-0. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221997002100.

[60] Jian-guo Zhao et al. “The influence of thermal gradient on pyrocarbon deposition in carbon/carbon composites during the CVI process”. en. In : *Carbon* 44.4 (avr. 2006), p. 786-791. ISSN : 00086223. DOI : 10.1016/j.carbon.2005.08.030. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622305005646.

[61] W. J. Lackey, T. L. Starr et K. S. Mazdiyasni. “Fiber reinforced ceramic composites”. In : (1991).

[62] S. Vaidyaraman et al. “1-D model for forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration process for carbon/carbon composites”. en. In : *Carbon* 34.9 (jan. 1996), p. 1123-1133. ISSN : 0008-6223. DOI : 10.1016/0008-6223(96)00086-3. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622396000863.

[63] Walter Jackson Lackey et Sundar Vaidyaraman. “Fabrication of carbon/carbon composites by forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration”. US5916633A. Juin 1999. URL : https://patents.google.com/patent/US5916633A/en.

[64] James W. Rudolph et Vincent Fry. “Pressure gradient CVI/CVD process”. US7892646 (B1). Fév. 2011. URL : https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20110222&DB=EPODOC&locale=&CC=US&NR=7892646B1&KC=B1&ND=1.

[65] Pascal Dupel et René Pailler. “CVD/CVI pulsée du pyrocarbone : application aux matériaux composites thermostructuraux”. fre ;eng. Book Title : CVD/CVI pulsée du pyrocarbone application aux matériaux composites thermostructuraux. Thèse de doct. (France) : Bordeaux 1, 1993.

[66] N. F. Santos et al. “Tuning the field emission of graphene-diamond hybrids by pulsed methane flow CVD”. en. In : *Carbon* 122 (oct. 2017), p. 726-736. ISSN : 0008-6223. DOI : 10.1016/j.carbon.2017.07.024. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317307030.

[67] Fei Chen et al. “The synthesis of 2D MoS2 flakes with tunable layer numbers via pulsed-Argon-flow assisted CVD approach”. en. In : *Ceramics International* 46.10, Part A (juill. 2020), p. 14523-14528. ISSN : 0272-8842. DOI : 10.1016/j.ceramint.2020.02.251. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220305770.

[68] Anthony C Jones et Paul O’Brien. “CVD of Compound Semiconductors : Precursor Synthesis”. In : *Development and Applications (VCH, Weinheim, 1997)* (1997).

[69] M. R. Leys. “Metal-organic vapor phase epitaxy”. In : *Chemtronics* 2.4 (1987), p. 155-64.

[70] I. Golecki. “Rapid vapor-phase densification of refractory composites”. en. In : *Materials Science and Engineering : R : Reports*. R20 20.2 (juin 1997), p. 37-124. ISSN : 0927-796X. DOI : 10.1016/S0927-796X(97)00003-X. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X9700003X.

[71] Jan-Otto Carlsson et Peter M. Martin. “Chapter 7 - Chemical Vapor Deposition”. en. In : *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*. Sous la dir. de Peter M. Martin. Boston : William Andrew Publishing, jan. 2010, p. 314-363. ISBN : 978-0-8155-2031-3. DOI : 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815520313000077.

[72] Pierre Delhaes. *Carbon-based Solids and Materials*. en. Google-Books-ID : IULzfi2XmqQC. London, Hoboken (N. J.) : John Wiley & Sons, fév. 2013. ISBN : 978-1-118-60088-7.

[73] J. Biscoe et B. E. Warren. “An x-ray study of carbon black”. eng. In : *Journal of applied physics* 13.6 (1942), p. 364-371. ISSN : 0021-8979. DOI : 10.1063/1.1714879.

[74] JC Bokros. “Deposition structure and properties of pyrolytic carbon”. In : Chemistry and Physics of carbone, 5 (1969), p. 1-118.

[75] Gérard L Vignoles et al. “Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances”. fr. In : (2015), p. 25.

[76] Agnes Oberlin. “High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization”. In : *Chemistry and Physics of Carbon*. Num Pages : 143. CRC Press, 1989. ISBN : 978-1-00-321012-2.

[77] Xavier Bourrat. “Electrically conductive grades of carbon black : Structure and properties”. eng. In : *Carbon (New York)* 31.2 (1993). Place : OXFORD Publisher : Elsevier Ltd, p. 287-302. ISSN : 0008-6223. DOI : 10.1016/0008-6223(93)90034-8.

[78] Xavier Bourrat et al. “Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light”. en. In : *J. Mater. Res.* 15.1 (jan. 2000), p. 92-101. ISSN : 0884-2914, 2044-5326. DOI : 10.1557/JMR.2000.0017. URL : http://link.springer.com/10.1557/JMR.2000.0017.

[79] Rosalind E. Franklin et John Turton Randall. “Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons”. In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 209.1097 (oct. 1951). Publisher : Royal Society, p. 196-218. DOI : 10.1098/rspa.1951.0197. URL : https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1951.0197.

[80] JA Griffiths et H Marsh. “238. An optkal and scanning microscopy study of structure in pan carbon fibres”. In : *Carbon* 20.2 (1982). Publisher : Pergamon, p. 151. ISSN : 0008-6223.

[81] Agnès Oberlin. “Pyrocarbons”. eng. In : *Carbon* 40.1 (2002). Place : OXFORD Publisher : Elsevier Ltd, p. 7-24. ISSN : 0008-6223. DOI : 10.1016/S0008-6223(01)00138-5.

[82] Hélène Le Poche. “Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse”. fr. Thèse de doct. Université Bordeaux 1, fév. 2003. URL : https://hal.science/tel-03616949.

[83] Gerard L. Vignoles et al. “CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors”. en. In : *Surface and Coatings Technology* 188-189 (nov. 2004), p. 241-249. ISSN : 02578972. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2004.08.036. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897204006711.

[84] Atsushi Omukai et al. “Graphene films synthesized by chemical vapor deposition with ethanol”. en. In : *Trans. Mat. Res. Soc. Japan* 36.3 (2011), p. 359-362. ISSN : 1382-3469, 2188-1650. DOI : 10.14723/tmrsj.36.359. URL : https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmrsj/36/3/36_359/_article.

[85] Xiao Chen et al. “Chemical vapor deposition growth of 5 mm hexagonal single-crystal graphene from ethanol”. en. In : *Carbon* 94 (nov. 2015), p. 810-815. ISSN : 00086223. DOI : 10.1016/j.carbon.2015.07.045. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622315300671.

[86] Yan Tan, Atsushi Nakamura et Atsushi Kubono. “Direct growth of nanocrystalline graphitic carbon films on BaF_2 by alcohol CVD”. en. In : *Jpn. J. Appl. Phys.* 55.3S2 (mars 2016), p. 03DD08. ISSN : 0021-4922, 1347-4065. DOI : 10.7567/JJAP.55.03DD08. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.7567/JJAP.55.03DD08.

[87] Giuliana Faggio et al. “Recent Advancements on the CVD of Graphene on Copper from Ethanol Vapor”. en. In : *C* 6.1 (mars 2020), p. 14. ISSN : 2311-5629. DOI : 10.3390/c6010014. URL : https://www.mdpi.com/2311-5629/6/1/14.

[88] H. Plaisantin et al. “TEM characterization of turbostratic and rhombohedral BN interphases synthesized by chemical vapour infiltration in SiC/SiC-Si composites”. In : *Materials Characterization* 172 (fév. 2021), p. 110857. ISSN : 1044-5803. DOI : 10.1016/j.matchar.2020.110857. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580320323287.

[89] Henrik Pedersen et al. “Thermodynamic stability of hexagonal and rhombohedral boron nitride under chemical vapor deposition conditions from van der Waals corrected first principles calculations”. In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 37.4 (juin 2019), p. 040603. ISSN : 0734-2101. DOI : 10.1116/1.5107455. URL : https://doi.org/10.1116/1.5107455.

[90] Toshitsugu Matsuda, Hiroyuki Nakae et Toshio Irai. “Density and deposition rate of chemical-vapour-deposited boron nitride”. en. In : *J Mater Sci* 23.2 (fév. 1988), p. 509-514. ISSN : 0022-2461, 1573-4803. DOI : 10.1007/BF01174677. URL : http://link.springer.com/10.1007/BF01174677.

[91] Roland Haubner et Xinhe Tang. “Low-pressure c-BN deposition—is a CVD process possible ?” en. In : *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 20.2 (mars 2002), p. 129-134. ISSN : 02634368. DOI : 10.1016/S0263-4368(02)00011-2. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263436802000112.

[92] MI Petrescu et Mădălina-Gabriela Balint. “Structure And Properties Modifications In Boron Nitride. Part I : Direct Polymorphic Transformations Mechanisms”. In : *UPB Sci. Bull., Series B* 69.1 (2007), p. 35-42.

[93] S Jacques et al. “SiC/SiC minicomposites with structure-graded BN interphases”. en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 20.12 (nov. 2000), p. 1929-1938. ISSN : 0955-2219. DOI : 10.1016/S0955-2219(00)00064-9. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221900000649.

[94] Cameron G. Cofer et James Economy. “Oxidative and hydrolytic stability of boron nitride — A new approach to improving the oxidation resistance of carbonaceous structures”. eng. In : *Carbon (New York)* 33.4 (1995). Publisher : Elsevier Ltd, p. 389-395. ISSN : 0008-6223. DOI : 10.1016/0008-6223(94)00163-T.

[95] NS Jacobson et al. “High Temperature Oxidation Behavior of Boron Nitride Part I : Monolithic BN”. In : *J. Am. Ceram. Soc* 82.2 (1999), p. 393-8.

[96] Paul Carminati, Sylvain Jacques et Francis Rebillat. “Oxidation/corrosion of BN-based coatings as prospective interphases for SiC/SiC composites”. en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 41.5 (mai 2021), p. 3120-3131. ISSN : 09552219. DOI : 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.056. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221920306117.

[97] S. Prouhet, A. Guette et F. Langlais. “An Experimental Kinetic Study Of Boron Nitride CVD From BF_3-NH_3-Ar Mixtures”. en. In : *J. Phys. IV France* 02.C2 (sept. 1991), p. C2–119–C2-126. ISSN : 1155-4339. DOI : 10.1051/jp4:1991214. URL : http://www.edpsciences.org/10.1051/jp4:1991214.

[98] F. Rebillat et al. “Highly ordered pyrolytic BN obtained by LPCVD”. en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 17.12 (jan. 1997), p. 1403-1414. ISSN : 09552219. DOI : 10.1016/S0955-2219(96)00244-0. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221996002440.

[99] S. Jacques et al. “Multilayered BN Coatings Processed by a Continuous LPCVD Treatment onto Hi-Nicalon Fibers”. en. In : *Journal of Solid State Chemistry* 162.2 (déc. 2001), p. 358-363. ISSN : 00224596. DOI : 10.1006/jssc.2001.9387. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459601993879.

[100] Nijuan Sun et al. “Controllable coating of boron nitride on ceramic fibers by CVD at low temperature”. en. In : *Ceramics International* 43.1 (jan. 2017), p. 1509-1516. ISSN : 02728842. DOI : 10.1016/j.ceramint.2016.10.123. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884216318880.

[101] R. Stolle et G. Wahl. “Deposition of Boron Nitride Films from BB’B"-Trichloroborazine”. en. In : *J. Phys. IV France* 05.C5 (juin 1995), p. C5–761–C5-768. issn : 1155-4339. doi : 10.1051/jphyscol:1995590. url : http://www.edpsciences.org/10.1051/jphyscol:1995590.

[102] S. Jacques et al. “BN Interphase Processed by LP-CVD from Tris(Dimethylamino)Borane and Characterized using SiC/SiC Minicomposites”. en. In : *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. Sous la dir. d’Edgar Lara-Curzio et Michael J. Readey. T. 25. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., jan. 2004, p. 123-128. isbn : 978-0-470-29119-1. doi : 10.1002/9780470291191.ch20. url : http://doi.wiley.com/10.1002/9780470291191.ch20.

[103] Christophe Lorrette et al. “Deposition and characterization of hex-BN coating on carbon fibres using tris(dimethylamino)borane precursor”. en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 27.7 (jan. 2007), p. 2737-2743. issn : 09552219. doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.10.010. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221906005668.

[104] Haitang Wu et al. “Deposition of BN interphase coatings from B-trichloroborazine and its effects on the mechanical properties of SiC/SiC composites”. en. In : *Applied Surface Science* 257.4 (déc. 2010), p. 1276-1281. issn : 01694332. doi : 10.1016/j.apsusc.2010.08.047. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433210011244.

[105] Jun-Sheng Li et al. “Boron nitride coatings by chemical vapor deposition from borazine”. en. In : *Surface and Coatings Technology* 205.12 (mars 2011), p. 3736-3741. issn : 02578972. doi : 10.1016/j.surfcoat.2011.01.032. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897211000442.

[106] Vincent Cholet et Lionel Vandenbulcke. “Chemical Vapor Infiltration of Boron Nitride Interphase in Ceramic Fiber Preforms : Discussion of Some Aspects of the Fundamentals of the Isothermal Chemical Vapor Infiltration Process”. en. In : *J American Ceramic Society* 76.11 (nov. 1993), p. 2846-2858. issn : 0002-7820, 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.1993.tb04026.x. url : http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04026.x.

[107] Vladimir Pavlović, Horst-Rainer Kötter et Christoph Meixner. “Chemical vapor deposition of boron nitride using premixed borontrichloride and ammonia”. en. In : *J. Mater. Res.* 6.11 (nov. 1991), p. 2393-2396. issn : 0884-2914, 2044-5326. doi : 10.1557/JMR.1991.2393. url : http://link.springer.com/10.1557/JMR.1991.2393.

[108] N. Patibandla et K. L. Luthra. “Chemical Vapor Deposition of Boron Nitride”. en. In : *J. Electrochem. Soc.* 139.12 (déc. 1992), p. 3558-3565. issn : 0013-4651, 1945-7111. doi : 10.1149/1.2069121. url : https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2069121.

[109] S Le Gallet et al. “Microstructural and microtextural investigations of boron nitride deposited from BCl3–NH3–H2 gas mixtures”. en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 24.1 (jan. 2004), p. 33-44. issn : 09552219. doi : 10.1016/S0955-2219(03)00126-2. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221903001262.

[110] Paul Carminati. “Composites SiC/SiC à interphase de type BN de compositions variables et réactivité optimisée”. fr. In : (), p. 270.

[111] Jow-Lay Huang, Chien-Hsiun Pan et Ding-Fwu Lii. “Investigation of the BN films prepared by low pressure chemical vapor deposition”. en. In : *Surface and Coatings Technology* 122.2-3 (déc. 1999), p. 166-175. issn : 02578972. doi : 10.1016/S0257-8972(99)00306-0. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897299003060.

[112] M. L. Kosinova et al. “LPCVD boron carbonitride films from triethylamine borane”. en. In : *J. Phys. IV France* 09.PR8 (sept. 1999), Pr8–915–Pr8-921. issn : 1155-4339. doi : 10.1051/jp4:19998115. url : http://www.edpsciences.org/10.1051/jp4:19998115.

[113] R.A. Levy et al. “Low pressure chemical vapor deposition of B-N-C-H films from triethylamine borane complex”. en. In : *J. Mater. Res.* 10.2 (fév. 1995), p. 320-327. issn : 0884-2914, 2044-5326. doi : 10.1557/JMR.1995.0320. url : https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0884291400076858/type/journal_article.

[114] V. R. Shayapov et al. “Mechanical properties and density of BC_xN_y films grown by low-pressure chemical vapor deposition from triethylamine borane”. en. In : *Inorg Mater* 47.3 (mars 2011), p. 262-266. issn : 0020-1685, 1608-3172. doi : 10.1134/S0020168511030204. url : http://link.springer.com/10.1134/S0020168511030204.

[115] Peter S. Hoffmann et al. “Chemical bonds and elemental compositions of BC_xN_y layers produced by chemical vapor deposition with trimethylamine borane, triethylamine borane, or trimethylborazine : Chemical identification by XPS and TXRF-NEXAFS”. en. In : *X-Ray Spectrom.* 41.4 (juill. 2012), p. 240-246. issn : 00498246. doi : 10.1002/xrs.2387. url : http://doi.wiley.com/10.1002/xrs.2387.

[116] Maud Placide. “Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium”. Français. Book Title : Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium. Thèse de doct. France : Bordeaux 1, 2007.

[117] *Silicon carbide Worldwide Market Reports*. URL : https://www.worldwidemarketreports.com/market-insights/silicon-carbide-market-728535.

[118] Toshiki KINGETSU et al. "Correlation between the oxidation behavior and the microstructure of SiC coatings deposited on graphite substrates via chemical vapor deposition". en. In : *Thin Solid Films* 315.1-2 (mars 1998), p. 139-143. ISSN : 00406090. DOI : 10.1016/S0040-6090(97)00363-5. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609097003635.

[119] P.C. KANG et al. "Oxidation protection of carbon fibers by a reaction sintered nanostructured SiC coating". en. In : *Surface and Coatings Technology* 206.2-3 (oct. 2011), p. 305-311. ISSN : 02578972. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2011.07.016. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897211007006.

[120] Inès BERDOYES. "Interactions entre le silicium liquide et le carbure de silicium, application au composite SiC/SiC". fr. Thèse de doct. Université de Bordeaux, juill. 2018. DOI : 10/document. URL : https://theses.hal.science/tel-01928010.

[121] Honghua DU et al. "Oxidation Studies of Crystalline CVD Silicon Nitride". en. In : *J. Electrochem. Soc.* 136.5 (mai 1989). Publisher : IOP Publishing, p. 1527. ISSN : 1945-7111. DOI : 10.1149/1.2096955. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2096955/meta.

[122] Chong -Min WANG et al. "Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects". en. In : *J Mater Sci* 31.20 (oct. 1996), p. 5281-5298. ISSN : 1573-4803. DOI : 10.1007/BF01159294. URL : https://doi.org/10.1007/BF01159294.

[123] D. HARDIE et K. H. JACK. "Crystal Structures of Silicon Nitride". en. In : *Nature* 180.4581 (août 1957). Number : 4581 Publisher : Nature Publishing Group, p. 332-333. ISSN : 1476-4687. DOI : 10.1038/180332a0. URL : https://www.nature.com/articles/180332a0.

[124] B. VASSILIOU et F. G. WILDE. "A Hexagonal Form of Silicon Nitride". en. In : *Nature* 179.4556 (fév. 1957). Number : 4556 Publisher : Nature Publishing Group, p. 435-436. ISSN : 1476-4687. DOI : 10.1038/179435b0. URL : https://www.nature.com/articles/179435b0.

[125] W. C. LESLIE, K. G. CARROLL et R. M. FISHER. "Diffraction Patterns and Crystal Structure of Si3N4 and Ge3N4". en. In : *JOM* 4.2 (fév. 1952), p. 204-206. ISSN : 1543-1851. DOI : 10.1007/BF03397673. URL : https://doi.org/10.1007/BF03397673.

[126] Fumiyasu OBA et al. "n- and p-type dopants for cubic silicon nitride". In : *Appl. Phys. Lett.* 78.11 (mars 2001). Publisher : American Institute of Physics, p. 1577-1579. ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.1354667. URL : https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1354667.

[127] Andreas ZERR et al. "Synthesis of cubic silicon nitride". en. In : *Nature* 400.6742 (juill. 1999). Number : 6742 Publisher : Nature Publishing Group, p. 340-342. ISSN : 1476-4687. DOI : 10.1038/22493. URL : https://www.nature.com/articles/22493.

[128] M.T. DUFFY et al. "Development and evaluation of refractory CVD coatings as contact materials for molten silicon". In : *Journal of Crystal Growth* 50.1 (sept. 1980), p. 347-365. ISSN : 0022-0248. DOI : 10.1016/0022-0248(80)90259-6. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024880902596.

[129] Philippe ROCABOIS, Christian CHATILLON et Claude BERNARD. "Thermodynamics of the Si-O-N System : I, High-Temperature Study of the Vaporization Behavior of Silicon Nitride by Mass Spectrometry". en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 79.5 (1996). _eprint : https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08596.x, p. 1351-1360. ISSN : 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08596.x. URL : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08596.x.

[130] H. Dean BATHA et E. Dow WHITNEY. "Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Si3N4". en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 56.7 (1973). _eprint : https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12687.x, p. 365-369. ISSN : 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12687.x. URL : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12687.x.

[131] Arthur H. HEUER et Victor L. K. LOU. "Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation". en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 73.10 (1990). _eprint : https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06677.x, p. 2789-2803. ISSN : 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1990.tb06677.x. URL : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06677.x.

[132] J. BAUER. "Optical properties, band gap, and surface roughness of Si_3N_4". en. In : *physica status solidi (a)* 39.2 (1977). _eprint : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.2210390205, p. 411-418. ISSN : 1521-396X. DOI : 10.1002/pssa.2210390205. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.2210390205.

[133] Jasruddin et al. “Growth study of wide bandgap a-Si :H and a-SiN :H by PECVD method for application in thin film transistor”. In : *ICSE 2000. 2000 IEEE International Conference on Semiconductor Electronics. Proceedings (Cat. No.00EX425)*. Nov. 2000, p. 245-248. DOI : 10.1109/SMELEC.2000.932472.

[134] Krishan L. Luthra, Milivoj K. Brun et Gregory S. Corman. “Protective coating with reactive interlayer on reinforcement in silicon carbide composite”. US5294489A. Mars 1994. URL : https://patents.google.com/patent/US5294489A/en.

[135] D. Sangeeta, Svante Prochazka et Krishan L. Luthra. “Method of making a ceramic composite by infiltration of a ceramic preform”. US5628938A. Mai 1997. URL : https://patents.google.com/patent/US5628938A/en.

[136] Kristina Roder et al. “Development of a SiN_x-Based Barrier Coating for SiC Fibres”. en. In : *MSF* 825-826 (juill. 2015), p. 256-263. ISSN : 1662-9752. DOI : 10.4028/www.scientific.net/MSF.825-826.256. URL : https://www.scientific.net/MSF.825-826.256.

[137] Bernd Mainzer et al. “Development of wound SiCBNx/SiNx/SiC with near stoichiometric SiC matrix via LSI process”. en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 36.7 (juin 2016), p. 1571-1580. ISSN : 09552219. DOI : 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.015. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221915302764.

[138] A. Weber et al. “Chemical vapor deposition of Si/SiC nano-multilayer thin films”. eng. In : *Thin solid films* 593 (2015). Publisher : Elsevier B.V, p. 44-52. ISSN : 0040-6090. DOI : 10.1016/j.tsf.2015.08.042.

[139] Mikel Leturia et Khashayar Saleh. “Fluidisation gaz-solide Bases et théorie”. fr. In : *Techniques de l’ingénieur* base documentaire : TIP452WEB.ref. article : j4101 (2014). Publisher : Editions T.I. Type : base documentaire _eprint : base documentaire : TIP452WEB. DOI : 10.51257/a-v2-j4100. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-evaporation-et-sechage-42316210/fluidisation-gaz-solide-j4100/.

[140] Daniel Steinmetz et Claude Laguerie. “La fluidisation gazeuse. / Gas fluidization”. fre. In : *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires* 46.1 (1993). Publisher : Persée - Portail des revues scientifiques en SHS, p. 183-195. DOI : 10.3406/sgeol.1993.1904. URL : https://www.persee.fr/doc/sgeol_0302-2692_1993_num_46_1_1904.

[141] Jia Wei Chew, W. Casey Q. LaMarche et Ray A. Cocco. “100 years of scaling up fluidized bed and circulating fluidized bed reactors”. en. In : *Powder Technology* (août 2022), p. 117813. ISSN : 0032-5910. DOI : 10.1016/j.powtec.2022.117813. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591022007008.

[142] Dr Fritz Winkler. “Verfahren zum Herstellen von Wassergas”. DE437970 (C). Déc. 1926. URL : https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=19261202&DB=EPODOC&locale=&CC=DE&NR=437970C&KC=C&ND=1.

[143] Chinwendu R. Nnabalu, Gioia Falcone et Imma Bortone. “The role of fluid catalytic cracking in process optimisation for petroleum refineries”. en. In : *International Journal of Chemical and Molecular Engineering* 13.7 (2019). Number : 7 Publisher : World Academy of Science, Engineering and Technology, p. 370-376. DOI : 10.5281/zenodo.3346695. URL : https://publications.waset.org/10010592/the-role-of-fluid-catalytic-cracking-in-process-optimisation-for-petroleum-refineries.

[144] Sundaram Haridoss. “A study on the role of catalysts used in catalytic cracking process in petroleum refining”. In : *International Journal of Chemistry* 10.7 (2017), p. 79-86.

[145] John G. Yates et Paola Lettieri. *Fluidized-Bed Reactors : Processes and Operating Conditions*. 1st ed. 2016. Particle Technology Series 26. Cham : Springer International Publishing : Imprint : Springer, 2016. ISBN : 978-3-319-39593-7.

[146] D. Kunii, O. Levenspiel et H. Brenner. *Fluidization Engineering*. Butterworth-Heinemann series in chemical engineering. Elsevier Science, 1991. ISBN : 978-0-409-90233-4. URL : https://books.google.fr/books?id=ZVnb17qRz8QC.

[147] E. V. Murphree et al. *Fluid Catalyst Process. Catalytic Cracking of Petroleum*. EN. Archive Location : world Publisher : American Chemical Society. Mai 2002. DOI : 10.1021/ie50403a006. URL : https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50403a006.

[148] Gabriele Govoni et al. “Fluid bed reactor”. US4518750A. Mai 1985. URL : https://patents.google.com/patent/US4518750A/en.

[149] L. E. Carlsmith et F. B. Johnson. “Pilot Plant Development of Fluid Catalytic Cracking.” en. In : *Ind. Eng. Chem.* 37.5 (mai 1945), p. 451-455. ISSN : 0019-7866, 1541-5724. DOI : 10.1021/ie50425a020. URL : https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50425a020.

[150] Amos A. Avidan et Reuel Shinnar. “Development of catalytic cracking technology. A lesson in chemical reactor design”. en. In : *Ind. Eng. Chem. Res.* 29.6 (juin 1990), p. 931-942. ISSN : 0888-5885, 1520-5045. DOI : 10.1021/ie00102a001. URL : https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00102a001.

[151] J.C. Bokros. "Variation in the crystallinity of carbons deposited in fluidized beds". en. In : *Carbon* 3.2 (oct. 1965), p. 201-211. ISSN : 00086223. DOI : 10.1016/0008-6223(65)90049-7. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008622365900497.

[152] Sabri Ergun et A. A. Orning. "Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds". en. In : *Ind. Eng. Chem.* 41.6 (juin 1949), p. 1179-1184. ISSN : 0019-7866, 1541-5724. DOI : 10.1021/ie50474a011. URL : https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50474a011.

[153] C. Y. Wen et Y. H. Yu. "A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity". en. In : *AIChE J.* 12.3 (mai 1966), p. 610-612. ISSN : 0001-1541, 1547-5905. DOI : 10.1002/aic.690120343. URL : http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690120343.

[154] P. Babu S., B Shah et A Talwalkar. "Fluidization correlations for coal gasification materials - Minimum fluidization velocity and fluidized bed expansion ratio." en. In : *AIChE Symp Ser (Am Inst Chem Eng)* 74.176 (1978), p. 176-186. ISSN : 0065-8812. URL : https://jglobal.jst.go.jp/en/detail?JGLOBAL_ID=201002048445604505.

[155] P. Bourgeois et P. Grenier. "The ratio of terminal velocity to minimum fluidising velocity for spherical particles". en. In : *Can. J. Chem. Eng.* 46.5 (oct. 1968), p. 325-328. ISSN : 00084034, 1939019X. DOI : 10.1002/cjce.5450460508. URL : http://doi.wiley.com/10.1002/cjce.5450460508.

[156] Douglas C. Chitester et al. "Characteristics of fluidization at high pressure". en. In : *Chemical Engineering Science* 39.2 (1984), p. 253-261. ISSN : 00092509. DOI : 10.1016/0009-2509(84)80025-1. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250984800251.

[157] J. F. Richardson et M. A. da S. Jerónimo. "Velocity-voidage relations for sedimentation and fluidisation". en. In : *Chemical Engineering Science* 34.12 (jan. 1979), p. 1419-1422. ISSN : 0009-2509. DOI : 10.1016/0009-2509(79)85167-2. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250979851672.

[158] S.C. Saxena et G.J. Vogel. "The measurement of incipient fluidisation velocities in a bed of coarse dolomite at temperature and pressure." In : *The measurement of incipient fluidisation velocities in a bed of coarse dolomite at temperature and pressure.* (1977).

[159] K. Tannous, M. Hemati et C. Laguerie. "Caractéristiques au minimum de fluidisation et expansion des couches fluidisées de particules de la catégorie D de Geldart". fr. In : *Powder Technology* 80.1 (juill. 1994), p. 55-72. ISSN : 0032-5910. DOI : 10.1016/0032-5910(94)02841-9. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591094028419.

[160] V. Thonglimp, N. Hiquily et C. Laguerie. "Vitesse minimale de fluidisation et expansion des couches fluidisées par un gaz". In : *Powder technology* 38.3 (1984). ISBN : 0032-5910 Publisher : Elsevier, p. 233-253.

[161] LJ Klinkenberg. "The permeability of porous media to liquids and gases". In : *Am. Petrol. Inst., Drilling and Production Practice* 2 (1941), p. 200-213.

[162] P.C. Carman. "Fluid flow through granular beds". en. In : *Chemical Engineering Research and Design* 75 (déc. 1997), S32-S48. ISSN : 02638762. DOI : 10.1016/S0263-8762(97)80003-2. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876297800032.

[163] Norman Epstein. "On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media". en. In : *Chemical Engineering Science* 44.3 (1989), p. 777-779. ISSN : 00092509. DOI : 10.1016/0009-2509(89)85053-5. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250989850535.

[164] Sayali Zarekar et al. "Reconsideration of the hydrodynamic behavior of fluidized beds operated under reduced pressure". en. In : *Powder Technology* 287 (jan. 2016), p. 169-176. ISSN : 00325910. DOI : 10.1016/j.powtec.2015.09.027. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591015300759.

[165] Igor Sidorenko et Martin J Rhodes. "Pressure Effects on Gas-Solid Fluidized Bed Behavior". en. In : *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 1.1 (nov. 2003). ISSN : 1542-6580. DOI : 10.2202/1542-6580.1107. URL : https://www.degruyter.com/document/doi/10.2202/1542-6580.1107/html.

[166] Igor Sidorenko et Martin J Rhodes. "Influence of pressure on fluidization properties". en. In : *Powder Technology* 141.1-2 (mars 2004), p. 137-154. ISSN : 00325910. DOI : 10.1016/j.powtec.2004.02.019. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591004000841.

[167] J.G. Yates. "Effects of temperature and pressure on gas-solid fluidization". en. In : *Chemical Engineering Science* 51.2 (jan. 1996), p. 167-205. ISSN : 00092509. DOI : 10.1016/0009-2509(95)00212-X. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000925099500212X.

[168] P.N Rowe et al. "X-ray observation of gas fluidized beds under pressure". In : *Fluidization IV* (1984). Publisher : Engineering Foundation : New York, p 53.

[169] J.V. Fletcher, M.D. Deo et F.V. Hanson. “Fluidization of a multi-sized group B sand at reduced pressure”. en. In : *Powder Technology* 76.2 (août 1993), p. 141-147. issn : 00325910. doi : 10.1016/S0032-5910(05)80021-X. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003259100580021X.

[170] K. Kusakabe, T. Kuriyama et S. Morooka. “Fluidization of fine particles at reduced pressure”. en. In : *Powder Technology* 58.2 (juin 1989), p. 125-130. issn : 0032-5910. doi : 10.1016/0032-5910(89)80024-5. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591089800245.

[171] H Huschka et W Popp. “Coating of feed-and breed-particles in a fluidised bed under reduced pressure”. In : *Journal of Nuclear Materials* 23.1 (1967), p. 109-110. issn : 0022-3115.

[172] Bernard Germain et Bernard Claudel. “Fluidization at mean pressures less than 30 torr”. en. In : *Powder Technology* 13.1 (jan. 1975), p. 115-121. issn : 0032-5910. doi : 10.1016/0032-5910(75)87014-8. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591075870148.

[173] Y. Kawamura. “The Flow of Gas in a Fluidized Bed at Low Pressure”. In : *Kagaku Kogaku* 25 (1961), p. 524-529. url : https://ci.nii.ac.jp/naid/10013338937/.

[174] M.F. Llop et al. “Fluidization at vacuum conditions. A generalized equation for the prediction of minimum fluidization velocity”. en. In : *Chemical Engineering Science* 51.23 (déc. 1996), p. 5149-5157. issn : 00092509. doi : 10.1016/S0009-2509(96)00351-X. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925099600351X.

[175] Hariprasad J. Subramani, M.B. Mothivel Balaiyya et Lima Rose Miranda. “Minimum fluidization velocity at elevated temperatures for Geldart’s group-B powders”. en. In : *Experimental Thermal and Fluid Science* 32.1 (oct. 2007), p. 166-173. issn : 08941777. doi : 10.1016/j.expthermflusci.2007.03.003. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0894177707000350.

[176] Yingjuan Shao et al. “Determination of minimum fluidization velocity in fluidized bed at elevated pressures and temperatures using CFD simulations”. en. In : *Powder Technology* 350 (mai 2019), p. 81-90. issn : 00325910. doi : 10.1016/j.powtec.2019.03.039. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S003259101930213X.

[177] Roberto Chirone et al. “The effect of temperature on the minimum fluidization conditions of industrial cohesive particles”. en. In : *Powder Technology* 362 (fév. 2020), p. 307-322. issn : 00325910. doi : 10.1016/j.powtec.2019.11.102. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591019310630.

[178] J. S. M. Botterill, Y. Teoman et K. R. Yüregir. “Comments on “comparison of commonly used correlations for minimum fluidization velocity of small solid particles””. en. In : *Powder Technology* 30.1 (sept. 1981), p. 95-96. issn : 0032-5910. doi : 10.1016/0032-5910(81)85031-0. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591081850310.

[179] S. C. Saxena et N. S. Grewal. “Reply to comments on ‘comparison of commonly used correlations for minimum fluidization velocity of small solid particles’”. en. In : *Powder Technology* 30.1 (sept. 1981), p. 96. issn : 0032-5910. doi : 10.1016/0032-5910(81)85032-2. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591081850322.

[180] G. Raso et al. “The influence of temperature on the properties of the particulate phase at incipient fluidization”. en. In : *Powder Technology* 72.1 (oct. 1992), p. 71-76. issn : 0032-5910. doi : 10.1016/S0032-5910(92)85023-O. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003259109285023O.

[181] Michael H. Peters, Liang-Shih Fan et Thomas L. Sweeney. “Reactant dynamics in catalytic fluidized bed reactors with flow reversal of gas in the emulsion phaset”. en. In : *Chemical Engineering Science* 37.4 (1982), p. 553-565. issn : 00092509. doi : 10.1016/0009-2509(82)80118-8. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250982801188.

[182] C. Y. Shen et H. F. Johnstone. “Gas-solid contact in fluidized beds”. en. In : *AIChE J.* 1.3 (sept. 1955), p. 349-354. issn : 0001-1541, 1547-5905. doi : 10.1002/aic.690010313. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690010313.

[183] Klaus Hilligardt et Joachim Werther. “Local bubble gas hold-up and expansion of gas/solid fluidized beds”. de. In : *Chemie Ingenieur Technik* 57.7 (1985), p. 622-623. issn : 0009-286X, 1522-2640. doi : 10.1002/cite.330570713. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cite.330570713.

[184] A.M. Xavier, D.A. Lewis et J.F. Davidson. “Expansion of bubbling fluidised beds”. undefined. In : *Trans Inst Chem Eng* 56.4 (1978), p. 274-280.

[185] Cornelius Emeka Agu et al. “Improved models for predicting bubble velocity, bubble frequency and bed expansion in a bubbling fluidized bed”. en. In : *Chemical Engineering Research and Design* 141 (jan. 2019), p. 361-371. issn : 02638762. doi : 10.1016/j.cherd.2018.11.002. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876218305823.

[186] Derek Geldart. “Expansion of Gas Fluidized Beds”. en. In : *Ind. Eng. Chem. Res.* 43.18 (sept. 2004), p. 5802-5809. issn : 0888-5885, 1520-5045. doi : 10.1021/ie040180b. url : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie040180b.

[187] Rongtao Feng et al. “Influence of particle size distribution on minimum fluidization velocity and bed expansion at elevated pressure”. en. In : *Powder Technology* 320 (oct. 2017), p. 27-36. issn : 00325910. doi : 10.1016/j.powtec.2017.07.024. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591017305612.

[188] W. K. Lewis, E. R. Gilliland et W. C. Bauer. “Characteristics of Fluidized Particles”. en. In : *Ind. Eng. Chem.* 41.6 (juin 1949), p. 1104-1117. issn : 0019-7866, 1541-5724. doi : 10.1021/ie50474a004. url : https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50474a004.

[189] Taha Abbas Bin Rashid, Li-Tao Zhu et Zheng-Hong Luo. “Comparative analysis of numerically derived drag models for development of bed expansion ratio correlation in a bubbling fluidized bed”. en. In : *Advanced Powder Technology* 31.7 (juill. 2020), p. 2723-2732. issn : 09218831. doi : 10.1016/j.apt.2020.04.036. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883120301916.

[190] R. Tap et M. Willert-Porada. “Dual PE-CVD Circulating Fluidized Bed Reactor”. en. In : *IEEE Trans. Plasma Sci.* 32.5 (oct. 2004), p. 2085-2092. issn : 0093-3813. doi : 10.1109/TPS.2004.835969. url : http://ieeexplore.ieee.org/document/1347271/.

[191] Thorsten Gerdes et al. “CVD-Processes in Microwave Heated Fluidized Bed Reactors”. en. In : *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2006, p. 720-734. isbn : 978-3-540-43252-4.

[192] Zeljko Pajkic et Monika Willert-Porada. “Atmospheric pressure microwave plasma fluidized bed CVD of AlN coatings”. en. In : *Surface and Coatings Technology* 203.20-21 (juill. 2009), p. 3168-3172. issn : 02578972. doi : 10.1016/j.surfcoat.2009.03.047. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897209003314.

[193] Peter Pontiller et M. Willert-Porada. “High Temperature Behavior of Si_3N_4 and Yb_2SiO_5 Coated Carbon Fibers for Silicon-Nitride CMC : High Temperature Behavior of Si_3N_4 and Yb_2SiO_5”. en. In : *Adv. Eng. Mater.* 16.5 (mai 2014), p. 556-564. issn : 14381656. doi : 10.1002/adem.201300443. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adem.201300443.

[194] M. J Rhodes et al. “Study of mixing in gas-fluidized beds using a DEM model”. en. In : *Chemical Engineering Science* 56.8 (avr. 2001), p. 2859-2866. issn : 0009-2509. doi : 10.1016/S0009-2509(00)00524-8. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250900005248.

[195] H. P. Zhu et al. “Discrete particle simulation of particulate systems : A review of major applications and findings”. en. In : *Chemical Engineering Science* 63.23 (déc. 2008), p. 5728-5770. issn : 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2008.08.006. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250908004168.

[196] J. A. M. Kuipers et al. “A numerical model of gas-fluidized beds”. en. In : *Chemical Engineering Science* 47.8 (juin 1992), p. 1913-1924. issn : 0009-2509. doi : 10.1016/0009-2509(92)80309-Z. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000925099280309Z.

[197] Jianmin Ding et Dimitri Gidaspow. “A bubbling fluidization model using kinetic theory of granular flow”. en. In : *AIChE Journal* 36.4 (1990). _eprint : https ://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.690360404, p. 523-538. issn : 1547-5905. doi : 10.1002/aic.690360404. url : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690360404.

[198] W.-Q. Zhong et al. “Discrete Element Method Simulation of Cylinder-Shaped Particle Flow in a Gas-Solid Fluidized Bed”. de. In : *Chemical Engineering & Technology* 32.3 (2009). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ceat.200800516, p. 386-391. issn : 1521-4125. doi : 10.1002/ceat.200800516. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ceat.200800516.

[199] J. E. Hilton, L. R. Mason et P. W. Cleary. “Dynamics of gas–solid fluidised beds with non-spherical particle geometry”. en. In : *Chemical Engineering Science* 65.5 (mars 2010), p. 1584-1596. issn : 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2009.10.028. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000925090900743X.

[200] Z. Y. Zhou et al. “Discrete particle simulation of gas fluidization of ellipsoidal particles”. en. In : *Chemical Engineering Science* 66.23 (déc. 2011), p. 6128-6145. issn : 0009-2509. doi : 10.1016/j.ces.2011.08.041. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250911006105.

[201] Bing Ren et al. “Numerical simulation on the mixing behavior of corn-shaped particles in a spouted bed”. en. In : *Powder Technology* 234 (jan. 2013), p. 58-66. issn : 0032-5910. doi : 10.1016/j.powtec.2012.09.024. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591012006377.

[202] Jie Cai, Qihe Li et Zhulin Yuan. “Orientation of cylindrical particles in gas–solid circulating fluidized bed”. en. In : *Particuology* 10.1 (fév. 2012), p. 89-96. issn : 16742001. doi : 10.1016/j.partic.2011.03.012. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1674200111001222.

[203] T. Oschmann, J. Hold et H. Kruggel-Emden. “Numerical investigation of mixing and orientation of non-spherical particles in a model type fluidized bed”. en. In : *Powder Technology* 258 (mai 2014), p. 304-323. issn : 0032-5910. doi : 10.1016/j.powtec.2014.03.046. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591014002460.

[204] Wenguang Nan, Yueshe Wang et Jianzhong Wang. “Numerical analysis on the fluidization dynamics of rodlike particles”. en. In : *Advanced Powder Technology* 27.5 (sept. 2016), p. 2265-2276. issn : 0921-8831. doi : 10.1016/j.apt.2016.08.015. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883116302254.

[205] Vinay V. Mahajan et al. “Nonspherical particles in a pseudo-2D fluidized bed : Experimental study”. en. In : *AIChE Journal* 64.5 (2018). _eprint : https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.16078, p. 1573-1590. issn : 1547-5905. doi : 10.1002/aic.16078. url : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.16078.

[206] Wenguang Nan, Yueshe Wang et Houhuan Sun. “Experimental investigation on the packed bed of rodlike particles”. en. In : *Advanced Powder Technology* 30.11 (nov. 2019), p. 2541-2547. issn : 0921-8831. doi : 10.1016/j.apt.2019.07.034. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883119302602.

[207] Baiqian Liu et al. “Fluidization of non-spherical particles : Sphericity, Zingg factor and other fluidization parameters”. en. In : *Particuology* 6.2 (avr. 2008), p. 125-129. issn : 1674-2001. doi : 10.1016/j.cpart.2007.07.005. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1672251507001297.

[208] Xi Chen, Wenqi Zhong et Theodore J. Heindel. “Fluidization of cylinder particles in a fluidized bed”. en. In : *Advanced Powder Technology* 28.3 (mars 2017), p. 820-835. issn : 09218831. doi : 10.1016/j.apt.2016.12.008. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883116303806.

[209] L. Boer et al. “Experimental study on orientation and de-mixing phenomena of elongated particles in gas-fluidized beds”. en. In : *Powder Technology* 329 (avr. 2018), p. 332-344. issn : 0032-5910. doi : 10.1016/j.powtec.2018.01.083. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591018301050.

[210] Y. L. Tsang et G. Fitzgibbon. “The effect of low-pressure and plasma-enhanced chemical vapor deposited tetraethylorthosilicate oxide film on a boron implant profile”. eng. In : *Journal of the Electrochemical Society* 145.5 (1998). Place : Pennington, NJ Publisher : Electrochemical Society, p. 1677-1679. issn : 0013-4651. doi : 10.1149/1.1838537.

[211] Jichao Hu et al. “Effect of Low Pressure on Surface Roughness and Morphological Defects of 4H-SiC Epitaxial Layers”. eng. In : *Materials* 9.9 (2016). Place : Switzerland Publisher : MDPI AG, p. 743-743. issn : 1996-1944. doi : 10.3390/ma9090743.

[212] N. N. Bobkov, L. M. Galieva et Yu. P. Gupalo. “Motion of inhomogeneities of a developed fluidized bed at small reynolds numbers”. en. In : *Fluid Dyn* 19.4 (juill. 1984), p. 560-568. issn : 1573-8507. doi : 10.1007/BF01091077. url : https://doi.org/10.1007/BF01091077.

[213] L. M. Galieva et Yu. P. Gupalo. “Interaction of local inhomogeneities of a fluidized bed”. en. In : *Fluid Dyn* 26.1 (jan. 1991), p. 35-41. issn : 1573-8507. doi : 10.1007/BF01050110. url : https://doi.org/10.1007/BF01050110.

[214] N. N. Bobkov et Yu. P. Gupalo. “A model of the hydrodynamic interaction between inhomogeneities in a fluidized bed”. en. In : *Journal of Applied Mathematics and Mechanics* 59.1 (jan. 1995), p. 111-128. issn : 0021-8928. doi : 10.1016/0021-8928(95)00013-F. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002189289500013F.

[215] Marc Barrachin et al. *High Temperature Gas Cooled Reactor Fuels and Materials*. Mars 2010.

[216] Z.Y. Wu et al. “Silica coating of Fe-6.5 wt%Si particles using fluidized bed CVD : Effect of precursor concentration on core–shell structure”. en. In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 146 (nov. 2020), p. 109626. issn : 00223697. doi : 10.1016/j.jpcs.2020.109626. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002236972031129X.

[217] Przemysław Migas, Witold Żukowski et Dariusz Bradło. “Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds Using the Core–Shell Fe2O3-Cenospheric Catalyst in a Fluidised Bed Reactor”. en. In : *Energies* 16.6 (jan. 2023). Number : 6 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute, p. 2801. issn : 1996-1073. doi : 10.3390/en16062801. url : https://www.mdpi.com/1996-1073/16/6/2801.

[218] Xinyu Cheng et al. “Preparation of ZrC coating in TRISO fuel particles by precise transportation of solid precursor and its microstructure evolution”. en. In : *Journal of Nuclear Materials* 574 (fév. 2023), p. 154222. issn : 00223115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2022.154222. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022311522007012.

[219] Amine El Mansouri et al. “Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition of pyrocarbon on various types of powders : heat and mass transfer analyses and nanotexture characterization”. en. In : *Chemical Engineering Journal* (mai 2023), p. 143544. issn : 1385-8947. doi : 10.1016/j.cej.2023.143544. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894723022751.

[220] R. Philippe et al. “Catalytic Production of Carbon Nanotubes by Fluidized-Bed CVD”. en. In : *Chem. Vap. Deposition* 13.9 (sept. 2007), p. 447-457. issn : 09481907, 15213862. doi : 10.1002/cvde.200600036. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cvde.200600036.

[221] Pierre Lassègue et al. “Fluidized bed chemical vapor deposition of copper nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes”. en. In : *Surface and Coatings Technology* 331 (déc. 2017), p. 129-136. ISSN : 0257-8972. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2017.10.046. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897217310873.

[222] A. Ramos et al. “Deposition reactors for solar grade silicon : A comparative thermal analysis of a Siemens reactor and a fluidized bed reactor”. en. In : *Journal of Crystal Growth* 431 (déc. 2015), p. 1-9. ISSN : 0022-0248. DOI : 10.1016/j.jcrysgro.2015.08.023. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024815005400.

[223] Florence Vanni et al. “Silicon coating on very dense tungsten particles by fluidized bed CVD for nuclear application”. en. In : *physica status solidi (a)* 212.7 (2015). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.201532304, p. 1599-1606. ISSN : 1862-6319. DOI : 10.1002/pssa.201532304. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201532304.

[224] Z. Pajkic et M. Willert-Porada. “Synthesis and Characterization of Alumina Microtubes in a Template Process from Short Carbon Fibers”. In : *Advanced Engineering Materials* 9.5 (2007). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adem.200700056, p. 381-384. ISSN : 1527-2648. DOI : 10.1002/adem.200700056. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.200700056.

[225] Pierre Lassègue et al. “Decoration of Carbon Nanotubes by Semiconducting or Metallic Nanoparticles using Fluidized Bed Chemical Vapour Deposition”. en. In : *KONA* 33.0 (2016), p. 322-332. ISSN : 0288-4534, 2187-5537. DOI : 10.14356/kona.2016018. URL : https://www.jstage.jst.go.jp/article/kona/33/0/33_2016018/_article.

[226] A. Sanjurjo, M.C.H. McKubre et G.D. Craig. “Chemical vapor deposition coatings in fluidized bed reactors”. en. In : *Surface and Coatings Technology* 39-40 (déc. 1989), p. 691-700. ISSN : 02578972. DOI : 10.1016/S0257-8972(89)80031-3. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0257897289800313.

[227] Amine El Mansouri et al. “Apparatus for Fluidized-Bed Chemical Vapour Deposition”. WO2022003268 (A1). Jan. 2022. URL : https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20220106&DB=EPODOC&locale=fr_EP&CC=WO&NR=2022003268A1&KC=A1&ND=4.

[228] Nathalie Bertrand et al. *Method For Coating Fibres In A Fluidized Bed*. eng ; fre. 2022. URL : https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20220310&DB=EPODOC&CC=WO&NR=2022049336A1.

[229] A. R. Bunsell et A. Piant. “A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres”. en. In : *J Mater Sci* 41.3 (fév. 2006), p. 823-839. ISSN : 0022-2461, 1573-4803. DOI : 10.1007/s10853-006-6566-z. URL : http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-6566-z.

[230] R. Clausius. “Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen”. en. In : *Annalen der Physik* 155.4 (1850). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.18501550403, p. 500-524. ISSN : 1521-3889. DOI : 10.1002/andp.18501550403. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.18501550403.

[231] Louis Charles Antoine. “Tensions des vapeurs : nouvelle relation entre les tensions et les températures”. French. In : *C. R. Acad. Sci., Paris* 107 (1888), p. 681-684. ISSN : 0001-4036.

[232] SH Fishtine. “Need to extend vapor pressure data”. In : *Hydrocarbon Process. Petrol. Refin* 42 (1963), p. 143-144.

[233] GW Thomson. “Techniques of organic chemistry”. In : *Weissbergel and Roissiter* 1.Part I (1959).

[234] Robert C. Reid, John M. Prausnitz et Bruce E. Poling. *The properties of gases and liquids*. eng. 4th edition. New York [etc. (Etats-Unis d’Amérique) : McGraw Hill, 1987. ISBN : 978-0-07-051799-8.

[235] JHS Green. “Revision of the values of the heats of formation of normal alcohols”. In : *Chemistry & Industry* 39 (1960). Publisher : Soc Chemical Industry 14 Belgrave Square, London sw1x 8ps, England, p. 1215-1216. ISSN : 0009-3068.

[236] JHS Green. “Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part 5. - Ethyl alcohol”. In : *Transactions of the Faraday Society* 57 (1961). Publisher : Royal Society of Chemistry, p. 2132-2137.

[237] K. G. McCurdy et K. J. Laidler. “Heats of vaporization of a series of aliphatic alcohols”. In : *Can. J. Chem.* 41.8 (août 1963). Publisher : NRC Research Press, p. 1867-1871. ISSN : 0008-4042. DOI : 10.1139/v63-274. URL : https://cdnsciencepub.com/doi/10.1139/v63-274.

[238] Ingemar Wadsö et al. “Heats of Vaporization for a Number of Organic Compounds at 25 degrees C.” en. In : *Acta Chem. Scand.* 20 (1966), p. 544-552. ISSN : 0904-213X. DOI : 10.3891/acta.chem.scand.20-0544. URL : http://actachemscand.org/doi/10.3891/acta.chem.scand.20-0544.

[239] Jiří Polák et GC Benson. “Enthalpies of vaporization of some aliphatic alcohols”. In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 3.2 (1971). Publisher : Elsevier, p. 235-242. ISSN : 0021-9614.

[240] T. Schmeling et K. Strey. “Equilibrium Vapor Pressure Measurements for the n-Alcohols in the Temperature Range from -30 °C to + 30 °C”. en. In : *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 87.10 (1983). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/bbpc.19830871008, p. 871-874. ISSN : 0005-9021. DOI : 10.1002/bbpc.19830871008. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbpc.19830871008.

[241] Vladimír Majer et Václav Svoboda. “Enthalpies of vaporization of organic compounds : a critical review and data compilation”. In : (1986).

[242] Hermínio P. Diogo et al. “Ebulliometric apparatus for the measurement of enthalpies of vaporization”. en. In : *Thermochimica Acta* 249 (jan. 1995), p. 113-120. ISSN : 0040-6031. DOI : 10.1016/0040-6031(95)90678-9. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040603195906789.

[243] Carl B. Kretschmer et Richard. Wiebe. “Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol–Toluene Solutions”. In : *J. Am. Chem. Soc.* 71.5 (mai 1949). Publisher : American Chemical Society, p. 1793-1797. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja01173a076. URL : https://doi.org/10.1021/ja01173a076.

[244] D. Ambrose et C. H. S. Sprake. “Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols”. en. In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2.5 (sept. 1970), p. 631-645. ISSN : 0021-9614. DOI : 10.1016/0021-9614(70)90038-8. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021961470900388.

[245] D Ambrose, C. H. S Sprake et R Townsend. “Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXVII. Vapour pressures of methanol, ethanol, pentan-1-ol, and octan-1-ol from the normal boiling temperature to the critical temperature”. en. In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 7.2 (fév. 1975), p. 185-190. ISSN : 0021-9614. DOI : 10.1016/0021-9614(75)90267-0. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021961475902670.

[246] Norris Kirk Smith et William D. Good. “Enthalpy of formation triethylamineborane”. In : *J. Chem. Eng. Data* 12.4 (oct. 1967). Publisher : American Chemical Society, p. 570-572. ISSN : 0021-9568. DOI : 10.1021/je60035a026. URL : https://doi.org/10.1021/je60035a026.

[247] H. L Finke, S. S Todd et J. F Messerly. “Trimethylamineborane and triethylamineborane : low-temperature thermodynamic properties”. en. In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 2.1 (jan. 1970), p. 129-138. ISSN : 0021-9614. DOI : 10.1016/0021-9614(70)90072-8. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021961470900728.

[248] Pierre Fenetaud. “Dépôt CVD sur fil SiC chauffé par micro-ondes à partir de précurseurs non halogénés pour application aéronautique”. Thèse de doct. 2022. URL : http://www.theses.fr/2022BORD0010/document.

[249] M. G. Voronkov et al. “Thermochemistry of organosilicon compounds : I. Triorganyl-, tetraorganyl-, organylorganoxy- and tetraorganoxy-silanes”. en. In : *Journal of Organometallic Chemistry* 345.1 (mai 1988), p. 27-38. ISSN : 0022-328X. DOI : 10.1016/0022-328X(88)80231-6. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022328X88802316.

[250] *NF ISO 13320-1*. fr. URL : https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-iso-133201/analyse-granulometrique-methodes-par-diffraction-laser-partie-1-principes-g/fa027119/17679.

[251] Jonathan P. k Seville et Chuan-Yu Wu. *Particle Technology and Engineering : An Engineer's Guide to Particles and Powders : Fundamentals and Computational Approaches*. Elsevier Science, 2016. ISBN : 978-0-08-098337-0. URL : http://u.bordeaux.scholarvox.com/book/88833273.

[252] A. Saker et al. “Powders flowability assessment in granular compaction : What about the consistency of Hausner ratio ?” en. In : *Powder Technology* 354 (sept. 2019), p. 52-63. ISSN : 0032-5910. DOI : 10.1016/j.powtec.2019.05.032. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591019303729.

[253] R. L. Carr. “Evaluating flow properties of solids”. In : *Chem. Eng. (Jan.)* 18 (1965), p. 163-168. URL : https://cir.nii.ac.jp/crid/1571135650278382592.

[254] H. H. Hausner. “Friction conditions in a mass of metal powder.” English. In : *Int. J. Powder Met., 3 : No. 4, 7-13(Oct. 1967)*. (jan. 1967). Institution : Polytechnic Inst. of Brooklyn. Univ. of California, Los Angeles. URL : https://www.osti.gov/biblio/4566075.

[255] Marjorie Jacquelin. “Etude de la mise en suspension de particules par chute de poudre.” Français. PhD Thesis. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire : Université Paris XII - Val de Marne, oct. 2007.

[256] Julien Tea. “Evaluation de la coulabilité des poudres comparaison de méthodes de mesure.” Français. PhD Thesis. Université de Lorraine, nov. 2015. URL : https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01732354.

[257] *NF EN ISO 3953*. fr. URL : https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-iso-3953/poudres-metalliques-determination-de-la-masse-volumique-apres-tassement/fa168281/37170.

[258] Andrew W Jenike. “Storage and flow of solids”. In : *Bulletin No. 123, Utah State University* (1964).

[259] Jörg Schwedes. “Review on testers for measuring flow properties of bulk solids”. en. In : *GM* 5.1 (mai 2003), p. 1-43. ISSN : 1434-5021. DOI : 10.1007/s10035-002-0124-4. URL : https://doi.org/10.1007/s10035-002-0124-4.

[260] Chuan-Yu Wu, Brian Armstrong et Nikolaus Vlachos. “Characterization of Powder Flowability for Die Filling”. In : *Particulate Science and Technology* 30.4 (juill. 2012). Publisher : Taylor & Francis _eprint : https ://doi.org/10.1080/02726351.2011.588302, p. 378-389. ISSN : 0272-6351. DOI : 10.1080/02726351.2011.588302. URL : https://doi.org/10.1080/02726351.2011.588302.

[261] James Prescott et Roger A. Barnum. “On powder flowability”. In : *Pharmaceutical technology* 24 (2000), p. 60-84.

[262] Reg Freeman. “An insight into the flowability and characterization of powders”. In : *Am. lab. (Fairfield)* 33.16 (2001). Num Pages : 3 Place : Shelton, CT Publisher : International Scientific Communications, p. 13-16. ISSN : 0044-7749.

[263] D. Geldart. “Types of gas fluidization”. In : *Powder Technology* 7.5 (1973), p. 285-292. ISSN : 0032-5910. DOI : https://doi.org/10.1016/0032-5910(73)80037-3. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591073800373.

[264] Jacky Ruste. “Microscopie électronique à balayage Principe et équipement”. In : *Techniques de l’ingénieur Techniques d’analyse* base documentaire : TIP630WEB.ref. article : p865 (2013). Publisher : Editions T.I. Type : base documentaire _eprint : base documentaire : TIP630WEB. DOI : 10.51257/a-v3-p865. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microscopie-electronique-a-balayage-p865/.

[265] Raimond Castaing. “Application des sondes électroniques à une méthode d’analyse ponctuelle chimique et cristallographique”. Publisher : ONERA. Thèse de doct. 1952.

[266] Jacky Ruste. “Microanalyse X par sonde électronique Principe et instrumentation”. In : *Techniques de l’ingénieur Techniques d’analyse par imagerie* TIB387DUO.p885 (2009). Publisher : Editions T.I. Type : base documentaire _eprint : base documentaire : TIB387DUO. DOI : 10.51257/a-v3-p885. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/techniques-d-analyse-par-imagerie-42387210/microanalyse-x-par-sonde-electronique-p885/.

[267] Miroslav Karlík et Bernard Jouffrey. “Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) Formation des images”. In : *Techniques de l’ingénieur Étude et propriétés des métaux* base documentaire : TIP551WEB.ref. article : m4135 (2008). Publisher : Editions T.I. Type : base documentaire _eprint : base documentaire : TIP551WEB. DOI : 10.51257/a-v1-m4135. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-metallographiques-des-metaux-et-alliages-42343210/etude-des-metaux-par-microscopie-electronique-en-transmission-met-m4135/.

[268] Richard Portier, Philippe Vermaut et Bernard Jouffrey. “Diffraction électronique : illumination parallèle”. In : *Techniques de l’ingénieur Étude et propriétés des métaux* base documentaire : TIP551WEB.ref. article : m4127 (2008). Publisher : Editions T.I. Type : base documentaire _eprint : base documentaire : TIP551WEB. DOI : 10.51257/a-v1-m4127. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/essais-metallographiques-des-metaux-et-alliages-42343210/diffraction-electronique-illumination-parallele-m4127/.

[269] James Hillier et R. F. Baker. “Microanalysis by Means of Electrons”. In : *Journal of Applied Physics* 15.9 (sept. 1944), p. 663-675. ISSN : 0021-8979. DOI : 10.1063/1.1707491. URL : https://doi.org/10.1063/1.1707491.

[270] Jianyu Y. Huang, Hidehiro Yasuda et Hirotaro Mori. “HRTEM and EELS Studies on the Amorphization of Hexagonal Boron Nitride Induced by Ball Milling”. en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 83.2 (déc. 2004), p. 403-409. ISSN : 00027820, 15512916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01204.x. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01204.x.

[271] F. Krumeich et al. “Electron Microscopy Characterization of Silicon Dioxide Nanotubes”. en. In : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 630.7 (2004). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/zaac.200400078, p. 1054-1058. ISSN : 1521-3749. DOI : 10.1002/zaac.200400078. URL : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/zaac.200400078.

[272] Josianne Lefebvre et al. “Experimental methods in chemical engineering : X-ray photoelectron spectroscopy-XPS”. en. In : *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 97.10 (2019). _eprint : https ://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cjce.23530, p. 2588-2593. ISSN : 1939-019X. DOI : 10.1002/cjce.23530. URL : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.23530.

[273] O. Dugne et al. “AES, XPS AND TEM characterization of boron nitride deposited under chemical vapor infiltration (CVI) conditions”. In : *Journal de Physique Colloques* 50.C5 (1989), p. C5–333–C5-341. DOI : 10.1051/jphyscol:1989540. URL : https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00229563.

[274] G. Puyoo et al. “Boron carbonitride coatings synthesized by LPCVD, structure and properties”. en. In : *Carbon* 122 (oct. 2017), p. 19-46. ISSN : 00086223. DOI : 10.1016/j.carbon.2017.06.024. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622317305912.

[275] Jacques Cazaux. “Spectroscopie Auger Principes et performances en sonde fixe”. In : *Techniques de l'ingénieur Analyses de surface et de matériaux* base documentaire : TIB383DUO.ref. article : p2620 (2007). Publisher : Editions T.I. Type : base documentaire _eprint : base documentaire : TIB383DUO. DOI : 10.51257/a-v3-p2620. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/analyses-de-surface-et-de-materiaux-42383210/spectroscopie-auger-p2620/.

[276] Jacques Barbillat et al. “Spectrométrie Raman”. In : *Techniques de l'ingénieur CND : méthodes surfaciques* base documentaire : TIB586DUO.ref. article : p2865 (1999). Publisher : Editions T.I. Type : base documentaire _eprint : base documentaire : TIB586DUO. DOI : 10.51257/a-v2-p2865. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/cnd-methodes-surfaciques-42586210/spectrometrie-raman-p2865/.

[277] Douglas W. McKee. “Oxidation Protection of Carbon Materials”. In : *Chemistry and Physics of Carbon*. Num Pages : 60. CRC Press, 1991. ISBN : 978-1-00-321018-4.

[278] Anthony Desenfant. “Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de carbure de silicium (SiC) à partir de vinyltrichlorosilane (VTS) et de méthylsilane (MS)”. en. In : (), p. 251.

[279] Ellen S. Kline et al. “FTIR matrix isolation studies of the reactions of atomic and diatomic nickel with acetylene in solid argon.” en. In : *Journal of the American Chemical Society* 109.8 (avr. 1987), p. 2402-2409. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja00242a025. URL : https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00242a025.

[280] E. Groppo et al. “FTIR Investigation of the H_2, N_2, and C_2H_4 Molecular Complexes Formed on the Cr(II) Sites in the Phillips Catalyst : a Preliminary Step in the understanding of a Complex System”. en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.31 (août 2005), p. 15024-15031. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : 10.1021/jp051826w. URL : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp051826w.

[281] R. Brunetto et al. “Integrated Near-Infrared Band Strengths of Solid $CH_4$and Its Mixtures with N_2”. en. In : *The Astrophysical Journal* 686.2 (oct. 2008), p. 1480-1485. ISSN : 0004-637X, 1538-4357. DOI : 10.1086/591509. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.1086/591509.

[282] Perry A. Gerakines et Reggie L. Hudson. “Infrared spectra and optical constants of elusive amorphous methane”. en. In : *The Astrophysical Journal* 805.2 (juin 2015), p. L20. ISSN : 2041-8213. DOI : 10.1088/2041-8205/805/2/L20. URL : https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2041-8205/805/2/L20.

[283] A. E. Douglas et D. Sharma. “Rotation-Vibration Spectra of Diatomic and Simple Polyatomic Molecules with Long Absorbing Paths. IX.” en. In : *The Journal of Chemical Physics* 21.3 (mars 1953), p. 448-458. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.1698927. URL : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1698927.

[284] Sefik Süzer et Lester Andrews. “FTIR spectra of ammonia clusters in noble gas matrices”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 87.9 (nov. 1987), p. 5131-5140. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.453681. URL : http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.453681.

[285] Angela W. Mugenda et al. “FTIR Analysis of Triethylamine Borane and White Fuming Nitric Acid Gaseous Combustion Products”. en. In : *51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*. Orlando, FL : American Institute of Aeronautics et Astronautics, juill. 2015. ISBN : 978-1-62410-321-6. DOI : 10.2514/6.2015-3755. URL : http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2015-3755.

[286] Srinivasan Guruvenket et al. “Atmospheric Pressure Plasma CVD of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbonitride (a-SiCN :H) Films Using Triethylsilane and Nitrogen”. en. In : *Plasma Processes Polym.* 8.12 (déc. 2011), p. 1126-1136. ISSN : 16128850. DOI : 10.1002/ppap.201100035. URL : http://doi.wiley.com/10.1002/ppap.201100035.

[287] N. Saunders et A.P. Miodownik. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) : A Comprehensive Guide*. eng. T. 52. Publisher : Springer Nature B.V. New York : Elsevier, 1998. ISBN : 0-08-052843-0.

[288] P. J. Spencer. “A brief history of CALPHAD”. eng. In : *Calphad* 32.1 (2008). Place : OXFORD Publisher : Elsevier Ltd, p. 1-8. ISSN : 0364-5916. DOI : 10.1016/j.calphad.2007.10.001.

[289] J-O Andersson et al. “Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science”. en. In : *Calphad* 26.2 (juin 2002), p. 273-312. ISSN : 0364-5916. DOI : 10.1016/S0364-5916(02)00037-8. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0364591602000378.

[290] Thomas Da Calva Mouillevois et al. “Gaseous fluidization of short fibers and powders, influence of temperature and pressure”. en. In : *Chemical Engineering Journal* 453 (fév. 2023), p. 139612. ISSN : 1385-8947. DOI : 10.1016/j.cej.2022.139612. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894722050914.

[291] Thomas Da Calva Mouillevois et al. “Fluidization of variable short fiber/powder mixtures : Hydrodynamic investigation”. en. In : *Chemical Engineering Journal* (juill. 2023), p. 144846. ISSN : 1385-8947. DOI : 10.1016/j.cej.2023.144846. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894723035775.

[292] Salil D. Desai et al. “Cross-linking of poly (vinyl alcohol) films under acidic and thermal stress”. en. In : *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 152 (sept. 2020), p. 105429. ISSN : 09280987. DOI : 10.1016/j.ejps.2020.105429. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928098720302189.

[293] J. A. Hockey et Brian Anthony Pethica. “Surface hydration of silicas”. English (US). In : *Phys Chem Chem Phys* 57 (déc. 1961). Publisher : Royal Society of Chemistry, p. 2247-2262. ISSN : 0014-7672. DOI : 10.1039/TF9615702247. URL : https://collaborate.princeton.edu/en/publications/surface-hydration-of-silicas.

[294] L. R. Snyder et J. W. Ward. “The Surface Structure of Porous Silicas”. en. In : *J. Phys. Chem.* 70.12 (déc. 1966), p. 3941-3952. ISSN : 0022-3654, 1541-5740. DOI : 10.1021/j100884a034. URL : https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100884a034.

[295] John B. Lowe et Richard T. Baker. “Deformation of ordered mesoporous silica structures on exposure to high temperatures”. In : *J. Nanomaterials* 2014 (jan. 2014), 137 :137. ISSN : 1687-4110. DOI : 10.1155/2014/754076. URL : https://doi.org/10.1155/2014/754076.

[296] Arnaud Ndayishimiye et al. “Hydrothermal Sintering for Densification of Silica. Evidence for the Role of Water”. In : *Journal of the European Ceramic Society* 38.4 (avr. 2018), p. 1860-1870. ISSN : 0955-2219. DOI : 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.011. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221917306799.

[297] N. A. Kozulin. “Mixing of powdered materials in a fluidized bed”. In : *International Chemical Engineering* 5 (1965), p. 157-161.

[298] R. A_ Brekken, E. B. Lancaster et T. D. Wheelock. “Fluidization of flour in a stirred aerated bed. Part II—solid mixing and circulation”. In : *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* T. 66. Issue : 101. 1970, p. 277-284.

[299] Shuyan Wang et al. “Numerical simulation of flow behavior of particles in a gas-solid stirred fluidized bed”. en. In : *Powder Technology* 338 (oct. 2018), p. 119-128. ISSN : 0032-5910. DOI : 10.1016/j.powtec.2018.07.020. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591018305187.

[300] R. Chirone, L. Massimilla et S. Russo. “Bubble-free fluidization of a cohesive powder in an acoustic field”. In : *Chemical Engineering Science* 48.1 (1993). ISBN : 0009-2509 Publisher : Elsevier, p. 41-52.

[301] C. A. Herrera, E. K. Levy et J. Ochs. “Characteristics of acoustic standing waves in fluidized beds”. en. In : *AIChE Journal* 48.3 (2002). _eprint : https ://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.690480309, p. 503-513. ISSN : 1547-5905. DOI : 10.1002/aic.690480309. URL : http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690480309.

[302] Parimanan Cherntongchai et al. “Influence of standing wave characteristics on hydrodynamic behaviours in sound-assisted fluidization of Geldart group A powder”. en. In : *Powder Technology* 350 (mai 2019), p. 123-133. ISSN : 00325910. DOI : 10.1016/j.powtec.2019.01.031. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591019300324.

[303] J. M. Valverde, A. Castellanos et M. A. S. Quintanilla. “Effect of vibration on the stability of a gas-fluidized bed of fine powder”. en. In : *Phys. Rev. E* 64.2 (juill. 2001), p. 021302. ISSN : 1063-651X, 1095-3787. DOI : 10.1103/PhysRevE.64.021302. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.64.021302.

[304] Zhenfu Luo et al. “Density-dependent separation of dry fine coal in a vibrated fluidized bed”. en. In : *Powder Technology* 187.2 (oct. 2008), p. 119-123. ISSN : 0032-5910. DOI : 10.1016/j.powtec.2008.02.001. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591008000831.

[305] Milan Stakić et Tijana Urošević. “Experimental study and simulation of vibrated fluidized bed drying”. en. In : *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification* 50.4 (avr. 2011), p. 428-437. ISSN : 0255-2701. DOI : 10.1016/j.cep.2011.02.006. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270111000456.

[306] S. E. Lehmann et al. “Fluidization characteristics of cohesive powders in vibrated fluidized bed drying at low vibration frequencies”. en. In : *Powder Technology*. Expanding Boundaries in Particle Technology : A select collision of papers from the World Congress in Particle Technology VIII 357 (déc. 2019), p. 54-63. ISSN : 0032-5910. DOI : 10.1016/j.powtec.2019.08.105. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591019307041.

[307] E. Jaraiz-M., Octave Levenspiel et T. J. Fitzgerald. “The uses of magnetic fields in the processing of solids”. en. In : *Chemical Engineering Science* 38.1 (jan. 1983), p. 107-114. ISSN : 0009-2509. DOI : 10.1016/0009-2509(83)80139-0. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250983801390.

[308] J. Arnaldos et al. “Magnetically stabilized fluidization : modelling and application to mixtures”. en. In : *Powder Technology* 44.1 (jan. 1985), p. 57-62. ISSN : 0032-5910. DOI : 10.1016/0032-5910(85)85021-X. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003259108585021X.

[309] S. Mori. “Vibro-fluidization of group-c particles and its industrial application”. In : *AIChE Symp. Ser.* T. 86. Issue : 276. 1990, p. 88-94.

[310] A. Dutta et L. V. Dullea. “A comparative evaluation of negatively and positively charged submicron particles as flow conditioners for a cohesive powder”. In : *AIChE Symposium Series*. T. 86. Issue : 276. 1990, p. 26-40.

[311] E. W. Lemmon et R. T Jacobsen. “Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air”. en. In : *International Journal of Thermophysics* 25.1 (jan. 2004), p. 21-69. ISSN : 0195-928X. DOI : 10.1023/B:IJOT.0000022327.04529.f3. URL : http://link.springer.com/10.1023/B:IJOT.0000022327.04529.f3.

[312] Kenneth Levenberg. “A method for the solution of certain non-linear problems in least squares”. en. In : *Quart. Appl. Math.* 2.2 (1944), p. 164-168. ISSN : 0033-569X, 1552-4485. DOI : 10.1090/qam/10666. URL : https://www.ams.org/qam/1944-02-02/S0033-569X-1944-10666-0/.

[313] Donald W. Marquardt. “An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters”. In : *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11.2 (juin 1963). Publisher : Society for Industrial and Applied Mathematics, p. 431-441. ISSN : 0368-4245. DOI : 10.1137/0111030. URL : https://epubs.siam.org/doi/abs/10.1137/0111030.

[314] Carole Charles, Cédric Descamps et Gerard L. Vignoles. “Low pressure gas transfer in fibrous media with progressive infiltration : correlation between different transfer modes”. en. In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 182 (jan. 2022), p. 121954. ISSN : 00179310. DOI : 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121954. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0017931021010590.

[315] Hakon Wadell. “Volume, Shape, and Roundness of Rock Particles”. en. In : *The Journal of Geology* 40.5 (juill. 1932), p. 443-451. ISSN : 0022-1376, 1537-5269. DOI : 10.1086/623964. URL : https://www.journals.uchicago.edu/doi/10.1086/623964.

[316] Didier Lasseux, Tony Zaouter et Francisco J. Valdés-Parada. “Determination of Klinkenberg and higher-order correction tensors for slip flow in porous media”. In : *Phys. Rev. Fluids* 8.5 (mai 2023). Publisher : American Physical Society, p. 053401. DOI : 10.1103/PhysRevFluids.8.053401. URL : https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevFluids.8.053401.

[317] Didier Lasseux et al. “A macroscopic model for slightly compressible gas slip-flow in homogeneous porous media”. In : *Physics of Fluids* 26.5 (mai 2014), p. 053102. ISSN : 1070-6631. DOI : 10.1063/1.4875812. URL : https://doi.org/10.1063/1.4875812.

[318] Didier Lasseux. *Modélisation des écoulements de gaz raréfiés en milieux poreux*. Français. Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, jan. 2023.

[319] Lanka Dinushke Weerasiri et al. “Modelling the minimally fluidized state under reduced pressure”. In : *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 114 (oct. 2022), p. 483-498. ISSN : 1226-086X. DOI : 10.1016/j.jiec.2022.07.038. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X22004014.

[320] Emilien Buet, James Braun et Cédric Sauder. “Influence of Texture and Thickness of Pyrocarbon Coatings as Interphase on the Mechanical Behavior of Specific 2.5D SiC/SiC Composites Reinforced with Hi-Nicalon S Fibers”. en. In : *Coatings* 12.5 (avr. 2022), p. 573. ISSN : 2079-6412. DOI : 10.3390/coatings12050573. URL : https://www.mdpi.com/2079-6412/12/5/573.

[321] François Christin. “Les composites carbone-carbone-carbure de silicium : une nouvelle famille de matériaux destinés à des applications à haute température”. Thèse de doct. 1979.

[322] M Bruggert, Z Hu et K J Huttinger. “Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon VI. influence of temperature using methane as a carbon source”. en. In : (1999), p. 10.

[323] F Burgio et al. “Cf/C composites : correlation between CVI process parameters and Pyrolytic Carbon microstructure”. en. In : (2014), p. 8.

[324] Isabelle Ziegler, Rene Fournet et Paul-Marie Marquaire. “Influence of surface on chemical kinetic of pyrocarbon deposition obtained by propane pyrolysis”. en. In : *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2005), p. 9.

[325] Dong Geun Hwang. “Studies on the effects of the concentration in the preparation of C/C composites by the CVI process of propane”. en. In : *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2012), p. 5.

[326] A. Becker et K. J. Hüttinger. “Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — III pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime”. en. In : *Carbon* 36.3 (jan. 1998), p. 201-211. ISSN : 0008-6223. DOI : 10.1016/S0008-6223(97)00176-0. URL : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622397001760.

[327] Eddie López-Honorato, P.J. Meadows et Ping Xiao. “Fluidized bed chemical vapor deposition of pyrolytic carbon – I. Effect of deposition conditions on microstructure”. In : *Carbon* 47 (fév. 2009), p. 251-262. doi : 10.1016/j.carbon.2008.10.023.

[328] Cui-ying Lu et al. “Gas products and carbon deposition kinetics in chemical vapor deposition from propylene”. en. In : *New Carbon Materials* (2010), p. 5.

[329] A. Becker et K. J. Hüttinger. “Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon—II pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime”. en. In : *Carbon* 36.3 (jan. 1998), p. 177-199. issn : 0008-6223. doi : 10.1016/S0008-6223(97)00175-9. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622397001759.

[330] Dilip C Ghimire et al. “Effects of ethylene gas flow rate on optoelectrical properties of nitrogenated thin amorphous carbon films grown by microwave surface wave plasma CVD”. en. In : (2008), p. 4.

[331] Liang-Hsun Lai et al. “Effects of Ethylene/Nitrogen Mixtures on Thermal Chemical Vapor Deposition Rates and Microstructures of Carbon Films”. en. In : *Journal of The Electrochemical Society* (2012), p. 9.

[332] Olivier Feron. *CVD/CVI du pyrocarbone : analyse in situ de la phase gazeuse ; études cinétique et structurale*. 1998. url : https://www.theses.fr/1998BOR10540.

[333] Jerôme Lavenac. “CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane : Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure”. fr. Thèse de doct. Université Bordeaux 1, oct. 2000. url : https://hal.science/tel-03616566.

[334] Nicolas Reuge. “Modélisation globale de l’infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie du dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI”. fr. Thèse de doct. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, juill. 2002. url : https://theses.hal.science/tel-00003765.

[335] Sophie Delettrez. *Élaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure de silicium*. 2008. url : https://www.theses.fr/2008BOR13723.

[336] X Bourrat et al. “Regenerative laminar pyrocarbon”. en. In : *Carbon* 40.15 (jan. 2002), p. 2931-2945. issn : 0008-6223. doi : 10.1016/S0008-6223(02)00230-0. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622302002300.

[337] Arnaud Mouchon. “Mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures et dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI”. These de doctorat. Bordeaux 1, jan. 2004. url : https://www.theses.fr/2004BOR12916.

[338] Jean-Marie Vallerot. “Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique”. These de doctorat. Bordeaux 1, jan. 2004. url : https://www.theses.fr/2004BOR12875.

[339] Zachary Tobin et al. “Hi-NICALON™ Type S fiber tow surface desizing and decarburization via heat treatment”. en. In : *Ceramics International* 47.23 (déc. 2021), p. 33709-33717. issn : 0272-8842. doi : 10.1016/j.ceramint.2021.08.280. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884221026808.

[340] J. M. Grow et R. A. Levy. “Micromechanical characterization of chemically vapor deposited ceramic films”. en. In : *Journal of Materials Research* 9.8 (août 1994), p. 2072-2078. issn : 2044-5326. doi : 10.1557/JMR.1994.2072. url : https://doi.org/10.1557/JMR.1994.2072.

[341] T. Thamm et al. “Characterization of PECVD boron carbonitride layers”. en. In : *Applied Surface Science*. 13th Applied Surface Analysis Workshop 252.1 (sept. 2005), p. 223-226. issn : 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2005.02.041. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943320500293X.

[342] Olaf Baake et al. “Analytical characterization of BC_xN_y films generated by LPCVD with triethylamine borane”. en. In : *Anal Bioanal Chem* 398.2 (sept. 2010), p. 1077-1084. issn : 1618-2650. doi : 10.1007/s00216-010-3965-4. url : https://doi.org/10.1007/s00216-010-3965-4.

[343] Narahari Ramanuja. “Low pressure chemical vapor deposition of boron nitride thin films from triethylamine borane complex and ammonia”. In : *Theses* (jan. 1998). url : https://digitalcommons.njit.edu/theses/954.

[344] C Rohr, J.-H Boo et W Ho. “The growth of hexagonal boron nitride thin films on silicon using single source precursor”. en. In : *Thin Solid Films* 322.1-2 (juin 1998), p. 9-13. issn : 00406090. doi : 10.1016/S0040-6090(97)01007-9. url : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609097010079.

[345] I. S. Merenkov et al. “Vertically aligned layers of hexagonal boron nitride : PECVD synthesis from triethylaminoborane and structural features”. en. In : *J Struct Chem* 58.5 (sept. 2017), p. 1018-1024. issn : 1573-8779. doi : 10.1134/S0022476617050237. url : https://doi.org/10.1134/S0022476617050237.

[346] Frédéric Saugnac, Francis Teyssandier et André Marchand. “Characterization of C-B-N Solid Solutions Deposited from a Gaseous Phase between 900° and 1050°C”. en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 75.1 (1992). eprint : https ://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05459.x, p. 161-169. issn : 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05459.x. url : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05459.x.

[347] Philip Edward Batson. “Current trends for EELS studies in physics”. en. In : *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2.2-3 (1991), p. 395-402. issn : 1154-2799. doi : 10.1051/mmm:0199100202-3039500. url : http://www.edpsciences.org/10.1051/mmm:0199100202-3039500.

[348] E Pippel, J Woltersdorf et D Dietrich. “CVD-coated boron nitride on continuous silicon carbide ®bres : structure and nanocomposition”. en. In : *Journal of the European Ceramic Society* (2000).

[349] D. Dietrich, S. Stöckel et G. Marx. “XPS investigations on boron nitride fibre coatings prepared by chemical vapour deposition in comparison to their hydrolytic rate”. en. In : *Fresenius J Anal Chem* 361.6 (août 1998), p. 653-655. issn : 1432-1130. doi : 10.1007/s002160050982. url : https://doi.org/10.1007/s002160050982.

[350] J. Niemann et W. Bauhofer. “Properties of a-$Si_{1-x}C_x$:H thin films deposited from the organosilane Triethylsilane”. In : *Thin Solid Films* 352.1 (sept. 1999), p. 249-258. issn : 0040-6090. doi : 10.1016/S0040-6090(99)00320-X. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060909900320X.

[351] Y. Horiike, T. Ichihara et H. Sakaue. “Filling of Si oxide into a deep trench using digital CVD method”. In : *Applied Surface Science* 46.1 (déc. 1990), p. 168-174. issn : 0169-4332. doi : 10.1016/0169-4332(90)90138-P. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016943329090138P.

[352] Hiroyuki Sakaue et al. “Digital Chemical Vapor Deposition of SiO_2 Using a Repetitive Reaction of Triethylsilane/Hydrogen and Oxidation”. en. In : *Jpn. J. Appl. Phys.* 30.1B (jan. 1991). Publisher : IOP Publishing, p. L124. issn : 1347-4065. doi : 10.1143/JJAP.30.L124. url : http://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.30.L124/meta.

[353] Aleksander M. Wrobel et al. “Growth Mechanism and Chemical Structure of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbide (a-SiC :H) Films Formed by Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD From a Triethylsilane Precursor : Part 1”. In : *Chemical Vapor Deposition* 15.1-3 (mars 2009). Publisher : John Wiley & Sons, Ltd, p. 39-46. issn : 0948-1907. doi : 10.1002/cvde.200806726. url : https://doi.org/10.1002/cvde.200806726.

[354] Agnieszka Walkiewicz-Pietrzykowska, Aleksander M. Wrobel et Bartosz Glebocki. “Properties of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbide (a-SiC :H) Films Formed by Remote Hydrogen Microwave Plasma CVD From a Triethylsilane Precursor : Part 2”. en. In : *Chem. Vap. Deposition* 15.1-3 (mars 2009), p. 47-52. issn : 09481907, 15213862. doi : 10.1002/cvde.200806727. url : http://doi.wiley.com/10.1002/cvde.200806727.

[355] Katsumitsu Nakamura. “Preparation and Properties of Boron Nitride Films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition”. In : *Journal of The Electrochemical Society* 133.6 (juin 1986). Publisher : The Electrochemical Society, p. 1120-1123. issn : 0013-4651. doi : 10.1149/1.2108797. url : http://dx.doi.org/10.1149/1.2108797.

[356] Justin Henrie et al. “Electronic color charts for dielectric films on silicon”. EN. In : *Opt. Express, OE* 12.7 (avr. 2004). Publisher : Optica Publishing Group, p. 1464-1469. issn : 1094-4087. doi : 10.1364/OPEX.12.001464. url : https://opg.optica.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-12-7-1464.

[357] Takashi Kuzuba, Kazunori Kijima et Yoshio Bando. “Raman-active modes of alpha silicon nitride”. en. In : *J. Chem. Phys.* 69.1 (1978), p. 40. issn : 00219606. doi : 10.1063/1.436368. url : https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/69/1/40-42/532517.

RÉSUMÉ

Dépôts de céramiques sur poudre et fibres courtes par CVD à lit fluidisé

À l'horizon 2050, l'industrie aéronautique cherche à développer de nouveaux matériaux dans le but d'améliorer le rendement des turboréacteurs. Les composites à matrice céramique (CMC) à fibres longues tissées ne permettent pas de concevoir des pièces d'épaisseurs réduites et/ou de formes complexes. L'utilisation de renforts à fibres courtes pourrait contourner cette difficulté. Pour contrôler la liaison interfaciale fibre/matrice, une interphase de carbone pyrolytique (PyC) ou de nitrure de bore (BN) est appliquée sur les substrats par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ensuite, une couche protectrice de carbure ou de nitrure de silicium (SiC, Si_3N_4) protège le renfort lors de l'infiltration de la matrice SiC par le silicium liquide. Ces étapes de CVD sont réalisées industriellement à l'aide de précurseurs souvent chlorés, nuisibles pour les équipements et toxiques pour l'environnement. Dans un souci de respect des objectifs environnementaux, des précurseurs liquides à température ambiante et non-halogénés sont utilisés. Le procédé CVD à lit fluidisé (CVD-LF) a naturellement été choisi pour assurer un revêtement uniforme des fibres courtes. Dans la première partie de cette étude, la capacité de fluidisation des fibres courtes et des mélanges fibres/poudre est évaluée, et les lois de comportement hydrodynamiques sont décrites en se basant sur des études expérimentales. À partir de ces résultats, les conditions de fluidisation sont optimisées puis appliquées aux conditions du dépôt par CVD-LF. Dans la deuxième partie de l'étude, les dépôts d'interphase et prématriciels (PyC, BN, SiC et Si_3N_4) sont réalisés en utilisant des précurseurs liquides originaux. Leur décomposition est étudiée en phase gazeuse du point de vue théorique (thermodynamique) et expérimental (IRTF). Les revêtements obtenus sont caractérisés afin de déterminer leur composition élémentaire (EDS, Spectroscopie Auger, XPS), leur morphologie (MEB) et leur structure (MET, Raman). Enfin, les dépôts sont soumis à des tests afin de simuler leur élaboration et leur utilisation à haute température.

Mots-clés : *Lit fluidisé, Hydrodynamique, CVD, Caractérisations physicochimiques, Microstructure*

ABSTRACT

Ceramic coatings of powder and short fibers by a fluidized bed CVD

By 2050, the aerospace industry is looking to develop new materials to improve the efficiency of jet engines. Ceramic matrix composites (CMC) with long woven fibers cannot be used to design parts with reduced thicknesses and/or complex shapes. The use of short fiber reinforcements could overcome this difficulty. To control the interfacial bond between the fibers and the matrix, an interphase of pyrolytic carbon (PyC) or boron nitride (BN) is applied to the substrates by chemical vapor deposition (CVD). Then, a protective layer of silicon carbide or nitride (SiC, Si_3N_4) protects the reinforcement from infiltration of the SiC matrix by liquid silicon. These CVD steps are carried out industrially using precursors that are often chlorinated, harmful to equipment and toxic to the environment. To meet environmental objectives, non-halogenated room-temperature liquid precursors are used. The fluidized-bed CVD (FB-CVD) process was naturally chosen to ensure uniform coating of short fibers. In the first part of this study, the fluidization capacity of short fibers and fiber/powder blends is evaluated, and hydrodynamic behavior laws are described based on experimental studies. Based on these results, fluidization conditions are optimized and then applied to CVD-LF coating conditions. In the second part of the study, interphase and prematricial coatings (PyC, BN, SiC and Si_3N_4) are deposited using original liquid precursors. Their decomposition is studied in the gas phase from both theoretical (thermodynamic) and experimental (FTIR) perspectives. The resulting coatings are characterized to determine their elemental composition (EDS, Auger Spectroscopy, XPS), morphology (SEM) and structure (TEM, Raman). Finally, the coatings are tested to simulate their development and use at high temperatures.

Keywords: *Gas fluidization, Hydrodynamics, CVD, Physicochemical characterization, Microstructure*

Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS)
UMR 5801, Université de Bordeaux, SAFRAN, CEA, CNRS
3 Allée de la Boétie, 33600 Pessac, France.