



# Céramiques et carbones dans les composites : relations entre synthèse, composition/structure et propriétés

Georges Chollon

► **To cite this version:**

Georges Chollon. Céramiques et carbones dans les composites : relations entre synthèse, composition/structure et propriétés. Matériaux. Université de Bordeaux, 2015. <tel-01373926>

**HAL Id: tel-01373926**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01373926>**

Submitted on 29 Sep 2016

**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.

**Université de Bordeaux**

MEMOIRE PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DE  
**L'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

ECOLE DOCTORALE UB<sub>x</sub> SCIENCES CHIMIQUES

Céramiques et carbones dans les composites : relations entre  
synthèse, composition/structure et propriétés

Par

**Georges CHOLLON**

*Chargé de recherche CNRS*

*Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS)  
UMR 5801(CNRS - Safran Herakles - CEA - Université de Bordeaux)*

Soutenu le 2 septembre 2015

Jury

Mme Sylvie BONNAMY	DR CNRS, ICMN, Orléans	<i>Rapporteur</i>
M Patrick DAVID	Ingénieur CEA, Le Ripault	<i>Examineur</i>
M Stéphane GOUJARD	Ingénieur HERAKLES, Le Haillan	<i>Examineur</i>
M Jean-Marc HEINTZ	Pr. Université de Bordeaux	<i>Président</i>
M Francis MAURY	DR CNRS, ENSIACET, Toulouse	<i>Rapporteur</i>
M Patrick SIMON	DR CNRS, CEMHTI, Orléans	<i>Rapporteur</i>
M Francis TEYSSANDIER	DR CNRS, LCTS, Pessac	<i>Examineur</i>





## Préambule

Le titre de ce mémoire peut paraître ambitieux par l'envergure du domaine qu'il entend couvrir. Il est vrai que j'apprécie particulièrement de traiter l'ensemble de ces aspects de la science des matériaux : comprendre et maîtriser le procédé, élaborer et caractériser au moyen de techniques complémentaires, concevoir des dispositifs expérimentaux, tout cela dans le but d'analyser et d'expliquer le comportement chimique, mécanique, etc. Atteindre les propriétés escomptées a pour moi d'autant plus de valeur que les différentes étapes de synthèse ont été comprises et maîtrisées. J'ai eu la satisfaction de réaliser cela à quelques occasions.

Depuis ma thèse et jusqu'à présent, je me suis essentiellement intéressé aux matériaux pyrolytiques. Ces résidus de la décomposition thermique de polymères ou de gaz peuvent acquérir des formes régulières, denses, dépourvues de défauts et ainsi de hautes performances mécaniques. C'est suivant ce principe que sont élaborés la plupart des renforts des composites et les revêtements d'interphase et de matrice des composites céramiques (CMC) ou carbone/carbone (C/C). Je me suis principalement consacré à deux voies d'élaboration : l'une, dite « liquide », utilisant des polymères précéramiques et l'autre, dite « gazeuse », ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ce ne sont bien entendu pas les seules, mais elles sont considérées comme références en matière de contrôle des procédés industriels et de propriétés mécaniques des composites « thermostructuraux ». Je me suis presque toujours intéressé au matériau isolé et sous sa forme la plus simple, à l'état de monofilament ou de revêtement plan ou cylindrique. Je ne citerai simplement que deux exceptions à la fin de ce mémoire où il est question d'interface dans une bicouche plane ou un composite fibreux unidirectionnel.

Dès ma thèse, j'ai eu l'occasion de traiter un sujet vaste, allant de la synthèse des fibres (par filage, réticulation et pyrolyse) à leurs propriétés, et ce au moyen d'une grande variété de techniques expérimentales. Au fil des années postdoctorales, j'ai eu plusieurs occasions de poursuivre cette activité dans le domaine des fibres céramiques base SiC, mais appartenant cette fois-ci à une génération soit postérieure (fibres stœchiométriques), soit antérieure (fibres Si-O-C) à celle étudiée pendant ma thèse. Je ne me suis pas alors consacré à la synthèse de ces fibres commerciales japonaises, mais les connaissances acquises auparavant dans ce domaine m'ont permis de mieux appréhender leurs caractéristiques physicochimiques et leur comportement thermochimique.

Un tournant dans ma carrière a été le passage des céramiques ex-polymères ou PDC (polymer derived ceramics) aux céramiques et aux carbones issus de la CVD. Cette transition s'est amorcée de manière progressive. Je me suis intéressé tout d'abord aux propriétés des filaments commerciaux de carbure de silicium élaborés par CVD servant de renfort des composites à matrice titane. Suivant mon inclination, et grâce à des circonstances favorables que je préciserai plus loin, je me suis orienté vers la maîtrise et la compréhension du procédé lui-même. En 2002, mon collègue Francis Langlais m'a proposé d'encadrer avec lui une thèse expérimentale sur la CVD de céramiques B-C et Si-B-C utilisées dans les matrices des CMC. Ce fut donc pour moi à la fois une première expérience d'encadrement et une formation de choix aux aspects techniques et fondamentaux de la CVD. Le LCTS avait en effet acquis une expertise notoire dans ce domaine depuis sa création en 1988. J'ai exploré depuis d'autres sujets où la CVD a pris une large part. Je compte actuellement sept thèses co-encadrées pour le bénéfice d'Herakles (ex-SPS, ex-SEP) ou du CEA, sur la CVD du pyrocarbone, de SiC, de céramiques Si-B-C, B-C ou B-C-N. Celles-ci visaient à répondre à des problématiques toujours concrètes mais au moyen d'approches tantôt fondamentales, tantôt plus appliquées.

Outre ces deux procédés et ces deux grandes familles de matériaux, j'ai fait régulièrement usage de quelques techniques de prédilection. Je peux citer à titre d'exemple la spectroscopie IRTF pour l'analyse de gaz, la microsonde de Castaing pour l'analyse élémentaire des solides et divers essais mécaniques et thermomécaniques pour l'analyse du comportement à l'ambiante et à chaud. Parmi

ces techniques, la microspectroscopie Raman (MSR) a joué un rôle particulier. J'ai commencé à faire appel à elle pendant ma thèse grâce à Michel Couzi de l'ISM à Talence (ex-LPCM). Je me suis formé et j'en ai fait un plus grand usage lors de mon stage post-doctoral au NIMCR à Tsukuba au Japon en 1996-1998. J'y ai utilisé la MSR pour analyser l'état de contrainte local dans les composites C/C, en m'inspirant des travaux de R.J. Young et C. Galotis sur les composites à fibres de carbone et matrice organique. J'ai été recruté au LCTS en 1999 notamment pour mes compétences en MSR et plus spécialement pour évaluer l'état de contrainte local dans les composites. Pour cela, j'ai obtenu de la Région Aquitaine un financement pour l'acquisition d'un spectromètre, j'ai complété ma formation et j'ai mis au point des méthodologies spécifiques pour ces mesures particulièrement délicates. Jugeant ce sujet purement « mécanique » trop restreint, et compte tenu de mon implication croissante en physicochimie de l'élaboration, j'ai progressivement usé de la MSR comme d'un outil de caractérisation polyvalent, complémentaire à d'autres techniques de caractérisation et utile à la compréhension des procédés et des mécanismes de formation du solide.

Mon parcours professionnel en recherche étant déjà bien entamé (20 ans en incluant la thèse), je n'en ai extrait qu'une partie pour essayer de donner à ce mémoire une certaine cohérence. J'aimerais le retracer brièvement ici, d'une part pour avoir l'occasion de mentionner les expériences que je n'ai pas pu décrire, mais surtout afin de saluer toutes les personnes avec qui j'ai eu le privilège de travailler et particulièrement celles qui m'ont le plus aidé et inspiré.

Les personnalités de Roger Naslain et René Pailler, tous deux rencontrés au cours d'un premier stage, ont beaucoup compté dans ma décision d'effectuer ma thèse au LCTS en 1991. A leur contact, j'ai développé rigueur, curiosité scientifique et ingéniosité. Hassan Hannache de l'université de Casablanca et Marc Birot de l'ISM (ex-LPCM) m'ont apporté une aide précieuse pour réviser mes premières expériences. La thèse a aussi été pour moi l'occasion d'avoir de fréquents échanges avec Pierre Olry qui suivait mes travaux pour SEP. J'ai beaucoup appris au contact de cet ingénieur atypique, passionné par la recherche. Ses nombreuses relations m'ont ouvert l'accès aux grands instruments et à des experts de renom pour enrichir mon travail. J'ai été bien inspiré de choisir ce sujet stimulant, car alors très en vogue et qui m'a permis d'évoluer dans un cadre aussi favorable. Elaborer des fibres céramiques et apprécier leurs qualités est une chose qu'il est rare d'accomplir et qui m'a offert la considération de personnalités telles que A. Oberlin, A. Bunsell, R.E. Tressler, J.A. Di Carlo T. Ishikawa, K. Okamura. Je suis profondément reconnaissant à R. Naslain pour m'avoir encouragé à persévérer dans la voie de la recherche académique, de ma thèse en 1995 jusqu'à mon recrutement en 1999.

J'ai bénéficié d'un contrat de 6 mois en 1994-1995 pour terminer ma thèse et effectuer un bref stage post-doctoral sur le fluage de fibres et des composites modèles. Ce travail était suivi par Richard Tressler de l'Université de Pennsylvanie, qui était professeur invité à cette occasion au LCTS. Sa grande gentillesse et sa simplicité m'ont vite permis de profiter de ses nombreuses connaissances scientifiques. Il m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse et a continué de m'apporter son soutien pendant plusieurs années par la suite avant de prendre sa retraite.

J'ai vécu ma première expérience internationale lors d'un stage post-doctoral d'un an à l'EMPA à Zürich en Suisse, de 1995 à 1996. J'y ai été recruté pour mes compétences dans le domaine des fibres céramiques. L'objectif était de caractériser d'un point de vue physicochimique et mécanique des fibres à base d'oxynitride de silicium élaborées à haute température par un procédé mixte solide-gaz ( $\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{NH}_3$ ). Grâce à Karl Berroth et Ulrich Vogt, respectivement directeur du laboratoire des matériaux céramiques et responsable du projet fibres, ce séjour en Suisse a été à la fois agréable et très profitable scientifiquement. Ils m'ont fait confiance et m'ont donné tous les moyens pour faire une recherche de qualité dans un délai relativement restreint. Je n'ai pas décrit cette activité dans ce mémoire, car le sujet s'écarte un peu du domaine que je me suis fixé. Je l'évoque brièvement dans mes perspectives, car j'ai l'intention dès cette année d'explorer à nouveau ce système chimique par CVD. Ces travaux m'avaient en effet révélé l'excellente résistance

mécanique et à l'oxydation de ces céramiques qui pourraient avoir un réel intérêt en tant que couche matricielle dans les CMC.

Mon second séjour post-doctoral à l'étranger s'est déroulé au NIMCR à Tsukuba au Japon de 1996 à 1998. Le Ministère de l'Industrie (MITI) et l'AIST au Japon, ainsi que le CNRS en France, m'ont offert d'excellentes conditions matérielles pour ce séjour. Comme je l'ai dit plus haut, l'objectif principal était d'évaluer l'état de contrainte local dans les composites C/C, après élaboration ou *in situ* pendant un essai mécanique. Là encore, j'ai eu l'entière liberté de mener mes recherches dans les directions qui me paraissaient les plus pertinentes et tous mes collègues, du directeur du laboratoire aux étudiants de Master, se sont efforcés d'aplanir les rares obstacles qui se présentaient sur ma route. Je me suis consacré en parallèle à l'étude des propriétés mécaniques de composites C/C fournis par Nissan Motor, avec l'aide d'Olivier Siron, un autre ancien doctorant du LCTS qui m'avait rejoint en 1997. Jun Takahashi, le leader de mon groupe fut pour moi le plus complaisant des responsables. Ils sont plusieurs dans ce cas mais lui particulièrement, m'a fait grâce d'une amitié rare et sincère. A tous points de vue, cette expérience au Japon fut pour moi d'un bénéfice considérable.

Après ces deux expériences à l'étranger, je suis rentré en France avec pour objectif de concourir pour un poste académique. N'ayant eu aucune d'expérience d'enseignement pendant ma thèse ni après et étant plus attiré par la carrière de chercheur, je me suis naturellement orienté vers le concours pour être CR au CNRS. Ma première tentative en tant que candidat libre CR2 échoua en 1998. R. Naslain me proposa d'effectuer un séjour post-doctoral d'un an au LCTS pour me permettre de me préparer plus efficacement au concours de la session 1999. J'ai déjà évoqué les recherches que j'ai menées à cette occasion sur les filaments de SiC-CVD pour les composites à matrice titane. J'y reviendrai plus en détail au début du bilan de mes activités de recherche.

J'ai également mentionné mon action au LCTS pour une application croissante et plus approfondie de la microspectroscopie Raman à l'analyse des composites C/C et céramiques. Durant la période allant de 1999, l'année du concours et de mon recrutement comme CR1, au début des années 2000, je n'ai pas participé officiellement ni de façon suivie à l'encadrement de doctorants. J'ai néanmoins contribué à différents travaux menés au travers de thèses et de stages post-doctoraux que je vais ici brièvement rappeler.

J'ai notamment suivi le travail de Shaoming Dong, de l'Institut des Céramiques de Shanghai, qui était alors en post-doc au CeCaMa à Pessac. La caractérisation physicochimique systématique et détaillée de fibres commerciales à base de SiC quasi-stœchiométriques a révélé dans certains cas des gradients radiaux de composition et de structure liés au procédé de fabrication. Je n'ai pas développé ce travail ici mais il m'a permis la rédaction d'un article cité plus d'une cinquantaine de fois [Don01].

J'ai aussi commencé à m'intéresser à la caractérisation par MSR des matrices autocicatrisantes développées par Stéphane Goujard à SEP (thèse de Philippe Forio au LCTS et de Gaëlle Farizy au LERMAT à Caen). Cette étude préliminaire a été complétée par la suite à l'occasion des travaux de thèse de J. Berjonneau et C. Pallier, mais j'y reviendrai un peu plus loin.

J'ai également contribué à plusieurs études dans différents domaines par l'apport de la MSR : l'analyse d'interphases de nitrure de bore hexagonal (thèse de Sophie Le Gallet au LCTS), la caractérisation de brais et de cokes ex-brais mésophasiques (thèse de Mikaël Dumont au LCTS) et l'évaluation des effets de l'indentation, de l'irradiation par des ions et de sollicitations thermomécaniques sur la structure de matériaux à base de carbure de silicium. Même si ces recherches n'ont été que ponctuelles, ce qui explique que je ne les développe pas davantage ici, je me suis efforcé de les valoriser par la rédaction d'articles [Dum02, Leg04, Cho07].

Au milieu des années 2000, les travaux de Jean-Marie Vallerot sur la microtexture des pyrocarbones, auxquels j'ai eu l'occasion de participer, ont eu un certain retentissement dans la communauté spécialiste des carbones pyrolytiques. Ils ont débouché sur une méthode de contrôle par MSR des matrices de composites C/C industriels et la rédaction d'un article totalisant à ce jour plus de 60 citations [Val06]. Ces études font l'objet d'un chapitre de mon bilan scientifique.

Toutes ces recherches relatives à la spectroscopie Raman n'auraient pas pu être possibles sans l'aide de collègues de l'ISM (ex-LPCM) à Talence et notamment de Michel Couzi et Jean-Luc Bruneel, respectivement directeur de recherche (actuellement émérite) et ingénieur de recherche. Tous deux m'ont généreusement offert l'accès à leurs instruments avant l'installation du spectromètre du LCTS en 2001. Plus important encore, ils m'ont apporté un précieux support théorique et technique qui m'était indispensable, n'étant pas moi-même spectroscopiste de formation. M. Couzi m'a, avec beaucoup de patience, initié à la théorie des groupes et aux règles de sélection Raman des cristaux, ainsi qu'à l'analyse des carbones et aux premières interprétations des spectres par les phénomènes résonnants. J.-L. Bruneel et son collègue D. Talaga continuent, quant à eux, à me prodiguer généreusement leurs conseils et leur savoir faire.

Comme je l'ai dit plus haut, une étape importante de ma carrière est intervenue lorsque Francis Langlais m'a proposé d'encadrer avec lui ma première thèse sur la CVD de céramiques (Si)-B-C (thèse de Jérôme Berjonneau). Je lui suis profondément reconnaissant car ce fut pour moi l'occasion de travailler davantage en équipe et aussi d'envisager une recherche à plus long terme. Cette étape fut pour moi la chance d'une salutaire ouverture thématique et surtout de côtoyer une personne douée de précieuses compétences scientifiques et de grandes qualités humaines. Cette collaboration s'est poursuivie plusieurs années au travers des thèses de Maud Placide puis de Sophie Delettrez, jusqu'au départ de Francis en 2008. Les différents sujets visaient à répondre à des problématiques industrielles de SPS et du CEA. J'évoque ces différentes recherches –les deux dernières ayant un caractère un peu plus appliqué que la première– dans deux rubriques différentes de mon bilan scientifique : « revêtements et matrices » et « interfaces et interphases ».

J'ai volontiers rejoint l'équipe encadrante de la thèse de Géraldine Puyoo, lorsque F. Teyssandier et R. Pailler me l'ont proposé. C'était en effet pour moi l'occasion de renouer avec une problématique sur les fibres céramiques et de poursuivre mes recherches sur la CVD avec un système chimique nouveau pour moi. Grâce à l'énergie déployée par Géraldine, ces deux aspects ont été traités avec succès et de façon approfondie. Je les aborde tous les deux dans le bilan de mes recherches dans les rubriques « renforts céramique » et « interfaces et interphases ».

La thèse de Camille Pallier sur l'évolution structurale des céramiques (Si)-B-C a représenté pour moi une étape supérieure dans le rôle d'encadrant. J'ai eu l'initiative de ce sujet qui était inspiré de mes recherches précédentes (thèses de G. Farizy, P. Forio et J. Berjonneau). Je l'ai défendu pendant plusieurs années car qu'il consistait à résoudre un étrange paradoxe : le fait qu'un matériau élaboré à haute température soit malgré tout amorphe et plus dense qu'après cristallisation. Par ailleurs, il correspondait très précisément à mes aspirations en recherche, qui ont suscité le titre de ce mémoire. J'ai par chance bénéficié de plusieurs circonstances favorables qui m'ont permis de traiter ce sujet dans des conditions idéales : un cofinancement CNRS-Herakles et une grande liberté dans la conduite de ce projet, que je dois en grande partie à Francis Teyssandier le co-directeur de la thèse et Adrien Delcamp l'ingénieur de suivi Herakles. Je développe bien entendu cette partie de mon activité dans mon bilan scientifique.

Le sujet de la thèse de Patxi Drieux sur la synthèse et la caractérisation de tubes SiC-CVD répondait à une finalité très précise, avec une nature des recherches à mener plutôt appliquée. Bien que la problématique fût différente, ce travail présentait de nombreux points communs avec l'activité menée dix ans plus tôt sur les filaments de SiC-CVD. Pour cette raison j'ai également intégré ce travail dans mon bilan scientifique dans la partie « revêtements et matrices ». J'ai co-encadré la thèse de P. Drieux avec Sylvain Jacques, CR-CNRS au LCTS. Sylvain est comme moi un ancien doctorant du LCTS. Il s'est orienté plus tôt que moi vers les procédés par voie gazeuse, avec souvent comme objectif l'élaboration d'interphases et de composites à matrice céramique. C'est un chercheur de valeur avec qui les échanges sont toujours fructueux et agréables. Je me réjouis de renouveler bientôt cette collaboration.

J'aimerais pour terminer exprimer ma profonde gratitude à tous les doctorants et stagiaires sans qui presque rien de ce que je présente ici n'aurait pu voir le jour. Merci à Jérôme, Maud, Sophie, Géraldine, Camille, Patxi, Shaoming, Olivier, Marine, Jérôme, Frédéric, Raphaël, Yann, Magdala,

Maëva, Antoine, Mathieu, Stéphanie, Sophie, Kevin, Guillaume, Théo, Kevin et Lorie, pour l'aide précieuse que vous m'avez apportée. C'est une joie pour moi de suivre votre brillante carrière professionnelle. Je suis encore plus fier de vous voir nombreux à exercer dans la recherche, ou à vous y destiner pour les plus jeunes d'entre vous. Je remercie toutes celles et ceux qui me côtoient au quotidien dans cet univers qui occupe une grande place de ma vie et particulièrement les personnes qui m'ont encouragé, avec beaucoup de patience et de bienveillance, à rédiger ce mémoire. J'espère que vous en apprécierez la lecture.



## Sommaire

<b>I</b>	<b>CURRICULUM VITÆ</b>	9
<b>II</b>	<b>LISTE DES PUBLICATIONS</b>	11
<b>III</b>	<b>LISTE DES COMMUNICATIONS</b>	17
<b>IV</b>	<b>ENCADREMENT DOCTORAL ET SCIENTIFIQUE</b>	23
<b>V</b>	<b>IMPLICATION EN RECHERCHE ET EN ENSEIGNEMENT</b>	25
<b>VI</b>	<b>BILAN DES ACTIVITES DE RECHERCHE (2000-2014)</b>	27
<b>VII</b>	<b>PERSPECTIVES DE RECHERCHES</b>	141
<b>VIII</b>	<b>CONCLUSION</b>	159
<b>IX</b>	<b>REFERENCES</b>	161



# I CURRICULUM VITÆ

## Identité

Nom : CHOLLON

Prénoms : Georges, Christophe, Olivier, David

Date et lieu de naissance : 30 novembre 1967 à Barbezieux (16)

## Formation/Diplomes

1995 Docteur de l'Université de Bordeaux 1, spécialité Science des Matériaux

1990 Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux

1990 Diplôme d'Etude Approfondies, spécialité Science des Matériaux

1985 Baccalauréat C

## Carrière scientifique

Depuis 1999 : Chargé de recherche 1ère classe au CNRS, au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) UMR 5801, Pessac, France

1998-1999 (1 an) : Stage post-doctoral (CNRS-SNECMA) au LCTS

Evaluation de monofilaments SiC-CVD pour l'élaboration à HT de composites à matrice titane. Etude du mécanisme de dépôt par CVD à l'aide d'un réacteur instrumenté. Bourse cofinancée CNRS-Snecma Moteur. Collaboration avec le DERA, Farnborough, UK. Suivi : R. Naslain.

Caractérisations physicochimiques et thermomécaniques (dilatation, fluage) de filaments SiC-CVD. Conception et mise en œuvre d'un réacteur CVD avec suivi *in situ* de la vitesse de dépôt.

1996-1998 (1 an 1/2) : Stage post-doctoral au National Institute for Materials and Chemical Research (NIMCR), Tsukuba, Japon.

Application de la micro-spectroscopie Raman à la mesure des contraintes dans les composites C/C. Programme de recherche financé par l'AIST (bourse MITI). Suivi : J. Takahashi et K. Kemmochi. Collaboration avec Nissan Motor Co. Ltd.

Mesures Raman couplées à des essais mécaniques sur monofilaments de carbone et éprouvettes C/C ; Caractérisations mécaniques d'éprouvettes C/C (traction, flexion, cisaillement) avec mesures de l'émission acoustique. Caractérisation microstructurale des éprouvettes.

1995-1996 (1 an) : Stage post-doctoral à l'EMPA, Laboratoire Fédéral d'Essai des Matériaux et de Recherche, Zürich, Suisse.

Développement de fibres céramiques à base de nitrure de silicium pour applications à haute température. Programme Prioritaire Suisse pour les Matériaux. Suivi : K. Berroth, directeur du Département Céramiques Hautes Performances et U. Vogt.

Elaboration de fibres Si-N-O par réduction de la silice par  $\text{NH}_3$ . ; Etude du mécanisme de germination et croissance en phase gazeuse ; Caractérisations physicochimiques, structurales et thermomécaniques des fibres ; Application à l'élaboration de Composites à Matrices Céramiques ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ) par frittage-réaction.

1995 (4 mois) : Stage post-doctoral au LCTS.

Comportement au fluage de fibres SiC polycristallines et de microcomposites SiC/SiC. Projet de recherche franco-américain (CNRS-NSF). Suivi :. R.E. Tressler, du Dept. Mater Sci. & Eng. de l'U. de Pennsylvanie, R. Naslain et J. Lamon.

Elaboration de microcomposites SiC/C/SiC par CVD ; Mise en œuvre d'essais de fluage de fibres et de microcomposites.

1991-1995 (3 ans 1/2) : Thèse de doctorat au LCTS.

Développement de fibres céramiques base SiC pour matériaux composites à hautes performances. Evaluation de la stabilité thermique des fibres expérimentales et de concurrentes japonaises. Thèse BDI cofinancée CNRS-Société Européenne de Propulsion.

Elaboration de fibres céramiques par filage-réticulation par bombardement électronique et pyrolyse de précurseurs organosiliciés ; Caractérisation physicochimiques, structurales et thermomécaniques des fibres brutes et traitées thermiquement.

#### Statistiques de publication (02/2015)

	Articles	Actes de Conférence	Total	h-Index
Web of Knowledge	40	17	44	17
Elsevier Scopus	36	19	55	19

## II LISTE DES PUBLICATIONS

### **Publications dans des revues avec comité de lecture (\* auteur correspondant)**

- J1 D. Mocaer\*, G. Chollon, R. Pailler, L. Filipuzzi and R. Naslain "Si-C-N Ceramics with a High Microstructural Stability Elaborated from the Pyrolysis of New Polycarbosilazane Precursors, part V Oxidation Kinetics of Model Filaments", *J. Mat. Sci.*, 28 11 (1993) 3059-3068.
- J2 G. Chollon\*, M. Czerniak, R. Pailler, X. Bourrat, J.P. Pillot, R. Naslain and R. Cannet, "A model SiC-Based Fibre with a Low Oxygen Content Prepared from a Polycarbosilane Precursor", *J. Mat. Sci.*, 32 4 (1997) 893-911.
- J3 G. Chollon\*, R. Pailler, R. Naslain, F. Laanani, M. Monthieux and P. Olry, "Thermal Stability of a PCS-Derived SiC Fibre with a Low Oxygen Content (Hi-Nicalon)", *J. Mat. Sci.*, 32 2 (1997) 327-347.
- J4 G. Chollon\*, R. Pailler, R. Naslain, and P. Olry, "Correlation between Microstructure and Mechanical Behaviour at High Temperatures of a SiC Fibre with a Low Oxygen Content (Hi-Nicalon)", *J. Mat. Sci.*, 32 5 (1997) 1133-1147.
- J5 G. Chollon\*, B. Aldacourrou, L. Capes, R. Pailler and R. Naslain, "Thermal Behaviour of a PTCS-derived Fibre with a Low Oxygen Content: the Tyranno Lox-E Fiber", *J. Mat. Sci.*, 33 4 (1998) 901-911.
- J6 G. Chollon\*, U. Vogt and K. Berroth, "Processing and Characterization of an Amorphous Si-N-O Fibre", *J. Mat. Sci.*, 33 6 (1998) 1529-1540.
- J7 G. Chollon\*, R. Hany, U. Vogt and K. Berroth, "A Si-29 MAS-NMR Study of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Amorphous Si-N-O Fibres", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 535-541.
- J8 G. Chollon\*, R. Pailler, R. Cannet and P. Delhaès, "Correlation Between Microstructure and Electrical Properties of SiC-based Fibres Derived from Organosilicon Precursors", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 725-733.
- J9 G. Chollon\* and J. Takahashi, "Raman Microspectroscopy Study of a C/C Composite", *Composites Part A*, 30 4 (1999) 507-513.
- J10 O. Siron\*, G. Chollon, H. Tsuda, H. Yamauchi, K. Maeda and K. Kosaka, "Microstructural and Mechanical Properties of Filler-Added Coal-Tar Pitch-Based C/C Composites: the Damage and Fracture Process in Correlation with AE Waveform Parameters", *Carbon*, 37 (2000) 1369-1389.
- J11 G. Chollon\*, "Oxidation Kinetics of Various non-Stoichiometric Si-(C)-(N)-(O) Ceramic Fibers", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 [12] (2000) 1959-1974.
- J12 S. M. Dong, G. Chollon\*, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, J. L. Bruneel, M. Couzi, R. Naslain and D. L. Jiang, "Characterisation of Nearly Stoichiometric SiC Ceramic Fibres", *J. Mat. Sci.*, 36 [10] (2001) 2371-2381.
- J13 G. Chollon\*, O. Siron, J. Takahashi, H. Yamauchi, K. Maeda and K. Kosaka, "Microstructure and Mechanical Properties of Coal tar pitch-based 2D C/C Composites with a Filler Addition ", *Carbon*, 39 (2001) 2065-2075.
- J14 O. Féron, G. Chollon\*, F. Dartigues, F. Langlais and R. Naslain, "In-situ kinetic analysis of SiC filaments CVD", *Diamond and Related Materials*, 11 [3-6] (2002) 1234-1238.
- J15 M. Dumont, G. Chollon\*, M. A. Dourges, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain J.L. Bruneel and M. Couzi, "Chemical, Microstructural and Thermal Analyses of a Naphtalene-derived Mesophase Pitch", *Carbon*, 40 [9] (2002) 1475-1486.
- J16 X. Bourrat\*, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon and M. Brendlé, "Regenerative Laminar Pyrocarbon" *Carbon*, 40 (2002) 2931-2945.
- J17 S. Le Gallet, G. Chollon\*, F. Rebillat, A. Guette, X. Bourrat, R. Naslain, M. Couzi and J.L. Bruneel, "Microstructural and Microtextural investigations of Boron Nitride deposited from BCl<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> Gas mixtures", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 [1] (2004) 33-44.
- J18 A. Abourriche\*, M. Oumam, A. Mouhssim, M. Dahiri, H. Hannache, G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain, M. Birot and J.P. Pillot, "New Pitches with Enhanced Graphitization Ability obtained from Moroccan Oil Shales", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 935-944.

- J19 J.A. Montes de Oca Valero\*, Y. Le Petitcorps, J.P. Manaud, G. Chollon, F.J. Carillo Romo and A. Lopez M., "Low Temperature, Fast Deposition of Metallic Titanium Nitride Films using Plasma Activated Reactive Evaporation", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 23 [3] (2005) 394-400.
- J20 G. Chollon\*, R. Naslain, C. Prentice, R. Shatwell and P. May, "High Temperature Properties of SiC and Diamond CVD Monofilaments", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 1929-1942.
- J21 J.M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon and G. Chollon\*, "Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques", *Carbon*, 44 [9] (2006) 1833-1844.
- J22 J. Berjonneau, G. Chollon\* and F. Langlais, "Deposition Process of Amorphous Boron Carbide from CH<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> Precursor", *J. Electrochem. Soc.* 153 [12] (2006) C795-C800.
- J23 X. Bourrat\*, F. Langlais, G. Chollon and G. Vignoles, "Low Temperature Pyrocarbons: A Review", *J. Braz. Chem. Soc.* 17 [6] (2006) 1090-1095.
- J24 G. Chollon\*, J.M. Vallerot, D. Helary and S. Jouannigot "Structural and Textural Changes of CVD-SiC to Indentation, High Temperature Creep and Irradiation", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 [2-3] (2007) 1503-1511.
- J25 J. Berjonneau, F. Langlais\*, G. Chollon, "Understanding the CVD process of (Si)-B-C ceramics through FTIR spectroscopy gas phase analysis", *Surf. Coat. Technol.* 201 [16-17] (2007) 7273-7285.
- J26 J. Berjonneau, G. Chollon\* and F. Langlais, "Deposition process of Si-B-C ceramics from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> precursor", *Thin Solid Films*, 516 [10] (2008) 2848-2857.
- J27 G. Chollon\*, "Structural and textural analyses of SiC-based and carbon CVD coatings by Raman Microspectroscopy", *Thin Solid Films*, 516 [2-4] (2007) 388-396.
- J28 G.L. Vignoles\*, C. Gaborieau, S. Delettrez, G. Chollon and F. Langlais, "Reinforced Carbon Foams Prepared by Chemical Vapor Infiltration: A Process Modeling Approach", *Surf. Coat. Tech.*, 203 [5-7] (2008) 510-515.
- J29 G. Reinisch, J.-M. Leyssale, N. Bertrand, G. Chollon, F. Langlais and G. Vignoles\*, "Experimental and Theoretical Investigation of BCl<sub>3</sub> Decomposition in H<sub>2</sub>", *Surf. Coat. Tech.*, 203 [5-7] (2008) 643-647.
- J30 G. Chollon\*, F. Langlais, and M.Placide "Transient Stages in the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 11 [10] (2011) 8333-8336.
- J31 G. Reinisch, S. Patel, G. Chollon, J.-M. Leyssale, D. Alotta, N. Bertrand, and G. L. Vignoles\*, "Methyldichloroborane Evidenced as an Intermediate in the Chemical Vapour Deposition Synthesis of Boron Carbide", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 [10] (2011) 8323-8327.
- J32 G. Chollon\*, F. Langlais, and M. Placide "Transient stages during the chemical vapour deposition of silicon carbide from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>: Impact on the physicochemical and interfacial properties of the coatings", *Thin Solid Films* 520 [19] (2012) 6075-6087.
- J33 C. Pallier, G. Chollon\*, P. Weisbecker, F. Teyssandier, C. Gervais and F. Sirotti, "Structural changes of CVD-Si-B-C coatings under thermal annealing", *Surf. Coat. Technol.*, 215 (2013) 178-185.
- J34 P. Drieux\*, G. Chollon, S. Jacques, A. Allemand, D. Cavagnat, T. Buffeteau, "Experimental study of the chemical vapor deposition from CH<sub>3</sub>SiHCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: Application to the synthesis of monolithic SiC tubes", *Surf. Coat. Technol.* 230 (2013) 137-144.
- J35 C. Pallier, J.-M. Leyssale, L.A. Truflandier, A.T. Bui, P. Weisbecker, C. Gervais, H.E. Fischer, F. Sirotti, F. Teyssandier, G. Chollon\*, "Structure of an amorphous boron carbide film: An experimental and computational approach" *Chem. Mater.* 25 [13] (2013) 2618-2629.
- J36 G. Chollon\*, S. Delettrez, F. Langlais, "Chemical vapour infiltration and mechanical properties of carbon open-cell foams" *Carbon* 66 (2014) 18-30.
- J37 B. Farbos, P. Weisbecker, H.E. Fischer, J.-P. Da Costa, M. Lalanne, G. Chollon, C. Germain, G.L. Vignoles, J.-M. Leyssale\*, "Nanoscale structure and texture of highly anisotropic pyrocarbons revisited with transmission electron microscopy, image processing, neutron diffraction and atomistic modeling", *Carbon* 80 (2014) 472-489.

## Publications dans des actes de congrès internationaux (\* avec comité de lecture)

- C1\* G. Chollon, M. Czerniak, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain, P. Olry and S. Loison, "Silicon Carbide Fibers: Preparation and Characterization of SiC-Based Fibers with a Low Oxygen content" in "High Temperature Ceramic Matrix Composites", R. Naslain, J. Lamon and D. Doumeingts eds., Woodhead Publishing, (1993) 109-116.
- C2 R. Naslain, R. Pailler, G. Chollon, R. Bodet and H. Hannache, "Ceramic Fibers from Organosilicon Precursors", *Advanced Materials Research*, Vol. 1 (1994) 19-34.
- C3 R. Pailler, G. Chollon, H. Hannache, R. Naslain, J.P. Pillot, J. Dunoguès and M. Birot, "Influence of Different Curing Processes on the Thermal Stability of Ceramic Fibers Derived from Organosilicon Precursors", *Adv. Stuct. Fiber Comp. in Advances in Science and Technology 7*, P. Vincenzini ed., Techna Publishers, Faenza (1995) 69-76.
- C4\* G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain and P. Olry, "Structure, Composition and Mechanical Behavior at High Temperature of an Oxygen-free fiber", in "High Temperature Ceramic Matrix Composites II", *Ceramic Trans. vol. 58*, A.G. Evans and R. Naslain eds., The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, (1995) 299-304.
- C5\* G. Chollon, R. Bodet, R. Pailler, and X. Bourrat, "Structure and thermal evolution of SiC-based fibers with low oxygen content", *ibid.*, 305-310.
- C6\* G. Chollon, U. Vogt and K. Berroth, "Thermal Behavior of a Si-N-O Fiber", in "Advances in Ceramic-Matrix Composites III", *Ceramic Trans. vol. 74*, N.P. Bansal and J.P. Singh eds., The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, (1996) 49-60.
- C7 U. Vogt, G. Chollon and K. Berroth, "Silicon Nitride Fibers for High Temperature Applications" in "Success of Materials by Combination", *Proc. 17<sup>th</sup> International SAMPE Europe Conference in Basel, Switzerland*, U. Meier (ed.) and M.A. Erath, SAMPE Europe, Niederglatt-Zuerich, Switzerland (1996) 379-390.
- C8 U. Vogt, G. Chollon and K. Berroth, "A Novel Gas-Phase Reaction for the Synthesis of Silicon Nitride Fibers", *Proc. 5<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering in San-Diego, Vol. 4*, Am. Inst. of Chem. Eng., New York, (1996) 877-882.
- C9 G. Chollon, U. Vogt and K. Berroth, "Thermal Stability of a silicon nitride-based Fiber", *Key Engineering Materials, Vol. 127-131, Part I*, Trans. Tech. Publications, Uetikon-Zuerich, Switzerland, (1997) 185-192.
- C10 U. Vogt, G. Chollon and K. Berroth, "Synthesis, Composition and Ultra-High Temperature Characterization of Si-N-(O) Fibers and Initial Incorporation in CMC's", *Proc. 6<sup>th</sup> International Symposium on Ultra-High Temperature Materials in Tajimi, Japan* (1996) 36-51.
- C11\* U. Vogt, G. Chollon and K. Berroth, "Synthesis and Thermal Stability of a Si-N-(O) Fiber", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 18 (1997) 57-64.
- C12 U. Vogt, G. Chollon and K. Berroth, "Entwicklung und Charakterisierung einer hochtemperaturstabilen Si-N-O Faser", *Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Hefte, Reihe Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 1997.
- C13 G. Chollon, J. Takahashi and K. Kemmochi, "Raman Microspectroscopy Applied to C/C Composites" in *Proc. of International Workshop on Advanced Materials for Functional Manifestation of Frontier and Environmental Consciousness*, I. Kimpara and K. Kemmochi eds., JISTEC-RIMCOF-JITA, (1997) 39-47.
- C14 G. Chollon and J. Takahashi, "Raman Microspectroscopy Study of a C/C Composite" in "Challenging to Advanced Materials and Processing Technology Aiming for New Industrial Applications", *Proc. 5<sup>th</sup> Japan International SAMPE Symposium*, Y. Miyano and M. Yamabe eds., SAMPE Japan, (1997) 1567-1572.
- C15\* G. Chollon, "Oxidation Behavior of Ceramic Fibers from the Si-C-N-O System and Related Sub-systems", *Key Engineering Materials Vols. 164-165*, K. Niihara, K. Nakano, T. Sekino and E. Yasuda eds., (1998) 395-398.

- C16 H. Yamauchi, G. Chollon, K. Maeda, K. Kosaka and J. Takahashi, "Microstructural and Mechanical Properties of 2D Coal-Tar Pitch-Based C/C Composites with a Filler Addition", International Symposium on Carbon Science and Technology for New Carbons, the Carbon Society of Japan, Japan, (1998) 264-265.
- C17\* G. Chollon and R. Naslain, "Chemical and Thermo-mechanical Properties of SiC-based Reinforcements", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 21 [4] (2000) 339-345.
- C18 G. Chollon, S.M. Dong, M. Couzi and R. Naslain, "Composition and Structure of Nearly Stoichiometric SiC-based Ceramic Fibres: a Comparative study", *Composites from Fundamentals to Exploitation*, Proc. 9<sup>th</sup> European Conference on Composite materials (ECCM9), CD-ROM ©2000, IOM Communications Ltd.
- C19\* G. Chollon, R. Naslain C. Prentice, K.L. Dyos and R.A. Shatwell, "Structural Properties and Thermo-mechanical Behavior of New CVD-SiC Monofilaments", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 22 [3] (2001) 407-413.
- C20\* G. Chollon, S. Le Gallet, P. Forio, F. Rebillat, A. Guette, R. Naslain, J.L. Bruneel and M. Couzi, "Microstructural Investigations of Ceramic Matrix Composites by Raman Microspectroscopy", *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, W. Krenkel, R. Naslain and H. Schneider eds., Wiley-VCH, Weinheim, (2001) 504-510.
- C21 G. Chollon, R. Naslain, R.A. Shatwell and P.W. May, "High Temperature Properties of CVD-SiC and CVD-Diamond Monofilaments", *Advances in Science and Technology*, Vol. 40 "Advanced Inorganic Fibre Composites IV", P. Vicenzini and A. Lani eds., TECHNIA, Faenza, (2003) 29-38.
- C22 G. Chollon, R. Moreau, S. Fouquet, S. Jouannigot and R. Naslain, "Analysis of the Local Mechanical Behaviour of Ceramics and Composites through Nanoindentation/ Scratching and Raman Microspectroscopy", *Key Engineering Materials* 264-268 (2004) 937-940.
- C23 J.M. Vallerot, G. Chollon, M. Couzi and X. Bourrat, "UV Raman of Pyrocarbons, Interests in the Deconvolution of Visible Raman Spectra", *Proceedings Carbon'04*, CD-ROM, ACS editor, Omnipress publisher.
- C24\* G. Chollon, J.M. Vallerot, K. Grente, R.A. Shatwell and M. Couzi, "Local Texture Analyses of Ceramic and Carbon Composites through Raman Microspectroscopy Mappings", *High Temperature Ceramic Matrix Composites 5*, M. Singh, R.J. Kerans, E. Lara-Cursio and R. Naslain eds., the American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (2005) 557-562.
- C25\* J. Berjonneau, G. Chollon and F. Langlais, "Deposition Process of Amorphous Boron Carbide from CH<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> precursor", *EUROCVD-15*, *Proceedings of the International Symposium*, A. Devi, R. Fischer, H. Parala and M. Hitchman eds., Electrochemical Society Proceedings Vol. 2005-09, (2005) 189-197.
- C26 D. Jehl, M.A. Dourges, G. Chollon, P. Weisbecker, R. Pailler and A. Guette, "Measurement of the fracture shear strength at carbon fibre / carbon matrix interfaces using a single-fibre pull-out testing method", *Proceedings of the 12<sup>th</sup> European Conference on Composite materials*, CD-ROM, J. Lamon and A. Torres Marques eds., 2006.
- C27 M. Placide, F. Langlais and G. Chollon, "Interfaces in Silicon Carbide Multilayered Ceramics", *Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials*, CD-ROM, 2007.
- C28 G. Chollon, M. Lalanne, M Placide, F. Langlais, N. Capelle and H. Plaisantin, "The High Temperature Reaction of Ammonia with Carbon Materials and SiC+C Compounds", *Carbon 2008 Proceedings*, CD-ROM, Y. Kaburagi ed., 2008.
- C29 S. Delettrez, F. Langlais, G. Chollon, G. Vignoles, "Carbon Open-Cell Foams : CVD Processing and Characterization", *Carbon 2008 Proceedings*, CD-ROM, Y. Kaburagi ed., 2008.
- C30 G. Chollon, S. Delettrez, F. Langlais, G. Vignoles, D. Rochais, "Carbon Open Cell Foams with Tunable Properties", *Carbon 2009 Proceedings*, CD-ROM, GFEC & ECA 2009.

- C31 G. Vignoles, C. Mulat, C. Germain, O. Coindreau, S. Delettrez and G. Chollon, "Contribution of X-ray CMT image processing to the modelling of pyrocarbon Chemical Vapour Infiltration", Carbon 2009 Proceedings, CD-ROM, GFEC & ECA 2009.
- C32 G. Chollon, F. Langlais and J. Berjonneau, "Gas phase deposition and characterization of (Si)-B-C ceramics", Euro CVD 17 & CVD 17, M.T. Swihart, D. Barreca, R.A. Adomaitis and K. Wörhoff eds., ECS Transactions 25 [8] (2009) 15-21.
- C33\* G. Puyoo, G. Chollon, R. Pailler and F. Teyssandier, "Microstructure and Thermodynamic Descriptions Ceramic Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc., 31 [2] (2010) 159-172.
- C34 M. Brisebourg, S. Mazerat, G. Puyoo, H. Plaisantin, P. Dibandjo, G.D. Soraru and G. Chollon, "Si-C-O fibres in gas reactive atmospheres", Advances in Science and Technology [71] (2010) 86-91.
- C35 O. Szwedek, A. Allemand, Y. Le Petitcorps, G. Chollon, N. Teneze and P. David, "Hafnium Carbide Deposition on Silicon Carbide Substrate", High Temperature Ceramic Materials and Composites, W. Krenkel and J. Lamon eds., AVISO Verlagsgesellschaft mbH, Berlin, (2010) 888-894.
- C36\* O. Caty, F. Gaubert, G. Hauss and G. Chollon, "Characterisation of mechanical properties of cellular ceramic materials using X-Ray computed tomography", Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series, 5 (2011) 39-46.
- C37 C. Pallier, G. Chollon, P. Weisbecker, C. Gervais, H. Fischer and F. Teyssandier, "Structural changes of CVD-Si-B-C coatings under thermal/thermomechanical treatment", Proceedings of the 12th Conference of the European Ceramic Society, USB flash drive, the Eur. Ceram. Soc., 2011.
- C38\* F. Teyssandier, G. Puyoo, S. Mazerat, G. Chollon, R. Pailler, F. Babonneau, "Contribution to the understanding of the microstructure of first generation Si-C-O fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc. 33 [8] (2013) 1-10.
- C39\* G. Reinisch, J.-M. Leyssale, S. Patel, G. Chollon, N. Bertrand, C. Descamps, R. Méreau, G.L. Vignoles, "Studies of gas-phase reactivity during chemical vapor deposition of boron carbide", Ceram. Eng. Sci. Proc. 33 [10] (2013) 105-116.
- C40\* G.L. Vignoles, W. Ros, G. Chollon, F. Langlais, C. Germain, "Quantitative validation of a multi-scale model of pyrocarbon chemical vapor infiltration from propane", Ceram. Eng. Sci. Proc. 33 [8] (2013) 147-157.
- C41 P. Weisbecker, M. Lalanne, B. Farbos, G. Chollon, J.-M. Leyssale, G. Vignoles and H.E. Fischer, "A Pair Distribution Function approach to pyrocarbon structure using neutron diffraction", Carbon 2012 Proceedings, USB flash drive, the Polish Carbon Society, 2012.
- C42 P. Drieux, G. Chollon, A. Allemand, S. Jacques, "Chemical vapor deposition and characterization of thick silicon carbide tubes for nuclear applications", Ceram. Trans., 240 (2013) 87-98.
- C43\* C. Pallier, G. Chollon, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, F. Teyssandier, "Microstructural evolution of CVD amorphous B-C ceramics heat treated: Experimental characterization and atomistic simulation", Ceram. Eng. Sci. Proc., 34 [2] (2014) 79-87.
- C44 J.-M. Leyssale, B. Farbos, J.-P. Da Costa, P. Weisbecker, G. Chollon, G.L. Vignoles, "Analysis and molecular modeling of pyrolytic carbons nanotextures", Ceram. Trans. 248 (2014) 45-53.
- C45 S. Mazerat, G. Puyoo, G. Chollon, F. Teyssandier, R. Pailler, S. Loison, E. Philippe, "Composition and reactivity of various silicon carbide fibers", Ceram. Trans., 248 (2014) 113-123.

#### **Publication dans des actes de congrès nationaux (\* avec comité de lecture)**

- C21\*-G. Chollon and J. Takahashi, "La Microspectroscopie Raman Appliquée aux Composites C/C", Comptes-Rendus des 11<sup>èmes</sup> Journées Nationales sur les Composites (JNC-11), J. Lamon and D. Baptiste eds., AMAC, Paris, (1998) 777-785.

## **Chapitre d'ouvrage**

B1 G. Chollon, "Oxidation Behaviour of Polymer-Derived Ceramics", in chapter 4: "PDC properties", in "Polymer Derived Ceramics: from Nanostructure to Applications", editors: P.Colombo, R. Riedel, G. D. Sorarù and H.-J. Kleebe, DEStech Publications Inc., Lancaster, U.S.A., 2009, pp. 292-306.

## **Autres publications**

K.L. Rugg, R.E. Tressler, G. Chollon, J. Lamon and R. Naslain, "Creep Comparison of SiC Fibers", HiTemp Review, NASA Conf. Pub. 10178, Cleveland OH, NASA Lewis Center, 1995 5.1-55.10.

### III LISTE DES COMMUNICATIONS

#### **Communications internationales**

- G. Chollon, M. Czerniak, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain, P. Olry and S. Loison, International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Bordeaux France, September 20-23<sup>th</sup> 1993 (ref. C1).
- R. Naslain, R. Pailler, G. Chollon, R. Bodet and H. Hannache, 6<sup>th</sup> Intl. Seminar on the Physical Chemistry of Solid State Materials (REMCES VI), El Jadida, Morocco, October 28-30<sup>th</sup> 1993 (ref. C2).
- R. Pailler, G. Chollon, H. Hannache, R. Naslain, J.P. Pillot, J. Dunoguès and M. Birot, 8<sup>th</sup> CIMTEC World Ceramics Congress, Florence, Italy, June 29<sup>th</sup>-July 4<sup>th</sup> 1994 (ref. 3).
- G. Chollon, R. Pailler, R. Naslain and P. Olry, Second International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Santa Barbara, California, USA, August 21-24<sup>th</sup> 1995 (ref. C4).
- G. Chollon, R. Bodet, R. Pailler, and X. Bourrat, *ibid.* (ref. C5).
- G. Chollon, U. Vogt and K. Berroth, 98<sup>th</sup> Annual Meeting of the Amer. Ceram. Soc., Indianapolis, Indiana, USA, April 14-17<sup>th</sup>, 1996 (ref. C6).
- U. Vogt, G. Chollon and K. Berroth, 17<sup>th</sup> International SAMPE European Conference, Basel, Switzerland, May 28-30<sup>th</sup>, 1996 (ref. C7).
- U. Vogt, G. Chollon and K. Berroth, 5<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering, San-Diego, California, USA, July 14-18<sup>th</sup>, 1996 (ref. C8).
- G. Chollon, U. Vogt and K. Berroth, International Conference on Ceramic Matrix and Metal Composites, Donostia-San-Sebastiàn, Spain, September 9-12, 1996 (ref. C9).
- U. Vogt, G. Chollon and K. Berroth, the International Symposium on Ultra-High Temperature Materials, Tajimi, Japan, November 28-29<sup>th</sup> 1996 (ref. C10).
- U. Vogt, G. Chollon and K. Berroth, 21<sup>st</sup> Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures, Cocoa Beach, Florida, USA, January 12-16<sup>th</sup>, 1997 (ref. C11).
- G. Chollon and J. Takahashi, International Workshop on Advanced Materials for Functional Manifestation of Frontier and Environmental Consciousness, 8<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Materials, Tokyo, Japan, September 17-18<sup>th</sup>, 1997 (ref C13).
- G. Chollon, J. Takahashi and K. Kemmochi, 5<sup>th</sup> Japan International SAMPE Symposium and Exhibition, Tokyo, Japan, October 28<sup>th</sup>-31<sup>st</sup> 1997 (ref. C14).
- G. Chollon, Third International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites, Osaka, Japan, September 6-9<sup>th</sup> 1998 (ref C15).
- H. Yamauchi, G. Chollon, K. Maeda, K. Kosaka and J. Takahashi, International Symposium on Carbon Science and Technology for New Carbons, TANSO, Tokyo, Japan, November 8-12<sup>th</sup> 1998 (ref C16).
- G. Chollon and R. Naslain, 24<sup>th</sup> Annual Cocoa Beach Conference & Exhibition, International Conference on Engineering Ceramics and Structures, Cocoa Beach, Florida, USA, January 23-28<sup>th</sup> 2000 (ref C17)
- G. Chollon, S.M. Dong, M. Couzi and R. Naslain, 9<sup>th</sup> European Conference on Composite materials, Composites - from Fundamentals to Exploitation, Brighton, UK, June 4-7<sup>th</sup> 2000 (ref C18).

- G. Chollon, R. Naslain C. Prentice, K.L. Dyos and R.A. Shatwell, 25<sup>th</sup> Annual International Conference on Advanced Ceramics & Composites, Cocoa Beach, Florida, USA, January 21-26<sup>th</sup> 2001 (ref C19)
- G. Chollon, O. Féron, F. Dartigues, F. Langlais and R. Naslain, 12<sup>th</sup> European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, Budapest, Hungary, September 2-7<sup>th</sup> 2001 (ref J14).
- G. Chollon, S. Le Gallet, P. Forio, F. Rebillat, A. Guette, R. Naslain, J.L. Bruneel and M. Couzi, 4<sup>th</sup> International Conference High Temperature Ceramic Matrix Composites, Munich, Germany, October 1-3<sup>rd</sup> 2001 (ref C20).
- G. Chollon, R. Naslain, R.A. Shatwell and P.W. May, 10<sup>th</sup> International Conference on Materials and Technologies (CIMTEC), 3<sup>rd</sup> Forum on New Materials, Florence, Italy, July 14-18<sup>th</sup> 2002 (ref C21).
- R. Naslain, R. Pailler, A. Guette, G. Chollon, J. Dunogues, M. Birot, J.P. Pillot and P. Olry, "Fifteen years of Research at LCTS on Polymer-derived SiC-based Ceramic Fibers : an Overview", International Symposium on Advances in Development of SiC-based High Temperature Materials and its Applications", Kyoto, Japan, April 10<sup>th</sup> 2003.
- G. Chollon, R. Moreau, S. Fouquet, S. Jouannigot and R. Naslain, 8<sup>th</sup> Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Istanbul, Turkey, June 29<sup>th</sup>-July 3<sup>rd</sup> 2003 (ref C22).
- J.M. Vallerot, G. Chollon, M. Couzi and X. Bourrat, Carbon 2004, Brown University, Providence, Rhode Island, USA, July 11-16<sup>th</sup> 2004 (ref C23).
- G. Chollon, J.M. Vallerot, K. Grente, R.A. Shatwell and M. Couzi, High Temperature Ceramic Matrix Composites 5, Seattle, Washington, USA, September 12-18<sup>th</sup> 2004 (ref C24).
- G. Chollon, J.M. Vallerot, D. Helary and S. Jouannigot, 9<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Portoroz, Slovenia, June 19-23<sup>rd</sup> 2005 (ref J24).
- J. Berjonneau, G. Chollon and F. Langlais, EUROCVI-15, 15<sup>th</sup> European Conference on Chemical Vapor Deposition, Bochum, Germany, September 4-9<sup>th</sup> 2005 (ref J22, C25).
- X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon and G. Vignoles, III Brazilian Carbon Congress (CARBONO 2005), Rio de Janeiro, Brazil, November 7-11<sup>th</sup> 2005 (ref J23).
- D. Jehl, M.A. Dourges, G. Chollon, P. Weisbecker, R. Pailler and A. Guette, 12<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials, Biarritz, France, August 29<sup>th</sup> -September 1<sup>st</sup> 2006 (ref C26).
- G. Chollon, The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films ICMCTF, San Diego, California, USA, April 23-27<sup>th</sup>, 2007 (ref J27).
- M. Placide, F. Langlais and G. Chollon, 16<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, Kyoto, Japan, July 8-13<sup>th</sup> 2007 (ref C27).
- G.L. Vignoles, C. Gaborieau, S. Delettrez, G. Chollon and F. Langlais, The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films ICMCTF, San Diego, California, USA, April 28<sup>th</sup>-May 2<sup>nd</sup>, 2008 (ref J28).
- G. Reinisch, J.-M. Leyssale, N. Bertrand, G. Chollon, F. Langlais and G. Vignoles, The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films ICMCTF, San Diego, California, USA, April 28<sup>th</sup>-May 2<sup>nd</sup>, 2008 (ref J29).
- G. Chollon, M. Lalanne, M Placide, F. Langlais, N. Capelle and H. Plaisantin, Carbon'08, International Conference on Carbon, World Conference on Carbon, Nagano, Japan, July 13-18<sup>th</sup> 2008 (ref C28).
- S. Delettrez, F. Langlais, G. Chollon, G. Vignoles, *ibid* (ref C29).
- G. Chollon, S. Delettrez, F. Langlais, G. Vignoles, D. Rochais, Carbon'09, International Conference on Carbon, World Conference on Carbon, Biarritz, France, June 14-19<sup>th</sup> 2009 (ref C30).

- G. Vignoles, C. Mulat, C. Germain, O. Coindreau, S. Delettrez and G. Chollon, Carbon'09, International Conference on Carbon, World Conference on Carbon, Biarritz, France, June 14-19<sup>th</sup> 2009 (ref C31).
- G. Chollon, F. Langlais and J. Berjonneau, Euro CVD 17 & CVD 17, Vienna, Austria, October 4-9<sup>th</sup> 2009 (ref C32).
- G. Puyoo, G. Chollon, R. Pailler and F. Teyssandier, 34<sup>th</sup> International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC), Daytona Beach, USA, January 24-29<sup>th</sup> 2010 (ref C33).
- M. Brisebourg, S. Mazerat, G. Puyoo, H. Plaisantin, P. Dibandjo, G.D. Soraru and G. Chollon, 12<sup>th</sup> International Ceramic Congress (CIMTEC 2010), Florence, Italy, June 13-18<sup>th</sup> 2010 (ref C34).
- G. Chollon, S. Delettrez, F. Langlais, G. Vignoles, D. Rochais, "Carbon and SiC Open-Cell Foams with Tunable Properties", Shanghai Workshop on Ceramic Materials for Energy and Environmental Technologies (CMEET-Shanghai 2010), Shanghai, China, July 3<sup>rd</sup>-6<sup>th</sup>, 2010.
- O. Szwedek, A. Allemand, Y. Le Petitcorps, G. Chollon, N. Teneze and P. David, 7<sup>th</sup> International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 7), Bayreuth, Germany, September 20<sup>th</sup>-22<sup>nd</sup> 2010 (ref C35).
- O. Caty, F. Gaubert, G. Hauss and G. Chollon, Conference of the Society for Experimental Mechanics, SEM Conference and Exposition, Uncasville, Connecticut June 13-16<sup>th</sup>, 2011 (ref C36).
- C. Pallier, G. Chollon, P. Weisbecker, C. Gervais, H. Fischer and F. Teyssandier, ECerS XII, 12<sup>th</sup> Conference of the European Ceramic Society, Stockholm, Sweden, 19<sup>th</sup>-23<sup>rd</sup> June, 2011 (ref C37).
- G. Puyoo, G. Chollon, R. Pailler and F. Teyssandier, "Boron Carbonitride Coatings: Synthesis by LPCVD, Microstructure Characterization and Resistance against Oxidation", Euro CVD 18, Kinsale, Ireland, 4-9<sup>th</sup> September, 2011.
- G. Chollon, F. Langlais, and M. Placide, *ibid.* (ref J30).
- G. Reinisch, S. Patel, G. Chollon, J.-M. Leyssale, D. Alotta, N. Bertrand, and G. L. Vignoles, *ibid.* (ref J31).
- G. L. Vignoles, W. Ros, G. Chollon, F. Langlais, C. Germain, "Multi-scale Model for the Chemical Vapor Infiltration of Pyrocarbon", *ibid.*
- F. Teyssandier, G. Puyoo, S. Mazerat, G. Chollon, R. Pailler, F. Babonneau, 36<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites, (ICACC), Daytona Beach, USA, 22-27<sup>th</sup> January, 2012 (ref C38).
- G. Reinisch, J.-M. Leyssale, S. Patel, G. Chollon, N. Bertrand, C. Descamps, R. Méreau, G.L. Vignoles, *ibid.* (ref C39).
- G.L. Vignoles, W. Ros, G. Chollon, F. Langlais, C. Germain, *ibid.* (ref C40).
- C. Pallier, G. Chollon, P. Weisbecker, F. Teyssandier, C. Gervais and F. Sirotti, 40<sup>th</sup> International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), San Diego, California, USA, April 29<sup>th</sup>-May 3<sup>rd</sup>, 2012 (ref J33).
- J.-M. Leyssale, P. Weisbecker, M. Lalanne, B. Farbos, J.-P. Da Costa, C. Germain, G. Chollon, H. E. Fischer and G. L. Vignoles, "Nanostructure of laminar pyrocarbons from experiments and atomistic modeling", Carbon 2012 satellite workshop on Order/Disorder in Bulk Carbon, Krakow, Poland, 15-16<sup>th</sup> June, 2012.
- P. Weisbecker, M. Lalanne, B. Farbos, G. Chollon, J.-M. Leyssale, G. Vignoles and H.E. Fischer, Carbon 2012, World Conference on Carbon, Krakow, Poland, 17<sup>th</sup>-22<sup>nd</sup> June, 2012 (ref C41).
- P. Drieux, G. Chollon, A. Allemand, S. Jacques, Materials Science & Technology 2012 Conference & Exhibition, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 7<sup>th</sup>-11<sup>th</sup> October, 2012 (ref C42).
- C. Pallier, G. Chollon, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, F. Teyssandier, 37<sup>th</sup> International Conference on Advanced Ceramics and Composites, (ICACC), Daytona Beach, USA, 27<sup>th</sup> January-1<sup>st</sup> February, 2013 (ref C43).
- C. Pallier, J.-M. Leyssale, P. Weisbecker, F. Teyssandier, C. Gervais, H. Fischer, F. Sirotti, G. Chollon, "Structure and thermal stability of (Si)-B-C ceramics synthesized by chemical vapour

- deposition”, 12<sup>th</sup> International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM12), Riva del Garda, Italy, 7-12<sup>th</sup> July, 2013.
- J.-M. Leyssale, C. Pallier, P. Weisbecker, C. Gervais, H. Fisher, L. Truflandier, F. Teyssandier, G. Chollon, “Local structure of CVD boron Carbide as resolved By neutron diffraction, <sup>11</sup>B MAS NMR and Atomistic simulations”, 14<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC14), Bordeaux, France, 7-10<sup>th</sup> July, 2013.
- J.-M. Leyssale, B. Farbos, J.-P. Da Costa, P. Weisbecker, G. Chollon, G.L.Vignoles, 8<sup>th</sup> International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-8), Xi’an, China, 22-26<sup>th</sup> September, 2013 (ref C44).
- G. Reinisch, G. Chollon, J.-M. Leyssale, S. Patel, R. Méreau, G. Vignoles, “An Integrated Computational Chemistry Approach for the CVD of Boron Carbide”, *ibid.*
- S. Mazerat, G. Puyoo, G Chollon, F. Teyssandier, R. Pailler, S. Loison, E. Philippe, *ibid.* (ref C45).
- P. Drieux, T. Calais, G. Couégnat, S. Jacques, G. Chollon, "Synthesis by CVD and Characterization of Monolithic SiC Tubes for High Temperature Structural Applications”, 13<sup>th</sup> International Ceramic Congress (CIMTEC 2014), Montecatini Terme, Italy, 8-13<sup>rd</sup> June 2014.

### Communications nationales

- G. Chollon, R. Pailler, F. Laanani, M. Monthieux et P. Olry, "Fibres céramiques nouvelle génération”, Journées du Groupe Français d’Etude du Carbone, Forbach, 12-15 septembre 1994.
- G. Chollon, M. Czerniak, R. Pailler et R. Naslain, "Fibres de carbure de silicium: élaboration et caractérisation de fibres à faible taux d’oxygène”, III<sup>ème</sup> Journée Grand Sud-Ouest, Société Française de Chimie, Bordeaux, novembre 1993.
- G. Chollon, L. Capes, B. Aldacourrou, R. Pailler et P. Olry "Propriétés de fibres de carbure de silicium à faible taux d’oxygène”, IV<sup>ème</sup> Journée Grand Sud-Ouest, Société Française de Chimie, Toulouse, novembre 1994.
- G. Chollon et J. Takahashi, 11<sup>ème</sup> Journées Nationales sur les Matériaux Composites, Association pour les matériaux composites, Arcachon, 18-20 novembre 1998.
- G. Chollon, R. Pailler, F. Laanani, M. Monthieux et P. Olry, "Caractérisation de Composites Thermostructuraux par Spectroscopie Raman”, Journées scientifiques du Groupe Français d’Etude du Carbone, Saint-Avit, 13-17 septembre 1999.
- S. Fouquet, M. Dumont, G. Chollon, X. Bourrat, R. Pailler et R. Naslain, "Densification de Composites Carbone/Carbone utilisant des Charges de Haute Densité (Diamant)”, Journées scientifiques du Groupe Français d’Etude du Carbone, 18 septembre 2001.
- J.M. Vallerot, G. Chollon, M. Couzi et X. Bourrat, “Spectres Raman des Pyrocarbones dans l’UV, intérêts pour la Déconvolution du Spectre dans le visible”, Journées scientifiques du Groupe Français d’Etude du Carbone, Nieuwpoort, Belgique, 15-18 mars 2004.
- S. Jouannigot, G. Chollon et J. Lamon, “Essais de nanorayure sur du pyrocarbone: effet de l’orientation des plans de graphène sur le comportement sous sollicitations de contact”, Premières journées de la fédération Française de Matériaux, Limoges 26-28 octobre 2004.
- J. Berjonneau, F. Langlais et G. Chollon, “Mécanisme de dépôt par voie gazeuse de céramiques base Si-B-C”, Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramiques, Toulouse, 14-16 mars 2006.
- E. Garitte, M-A. Dourges, M-P. Kovacs, G. Chollon, R. Pailler, F. Nony et P. Buvat, “Carbonisation d’une résine issue d’un polymère hybride polyarylacétylénique contenant du silicium”, Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramiques, Toulouse, 14-16 mars 2006.
- G. Chollon et J.M. Vallerot, “Analyse structurale et texturale des pyrocarbones laminaires par microspectroscopie Raman”, Journées scientifiques du Groupe Français d’Etude des Carbones, Carcans Maubuisson, 19-22 mars 2007.

- S. Delettrez, F. Langlais, G. Chollon et G. Vignoles “Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone”, Journées scientifiques du Groupe Français d'Etude des Carbones, Carcans Maubuisson, 19-22 mars 2007.
- S. Delettrez, C. Gaborieau, F. Langlais, G. Chollon et G. Vignoles, “Elaboration par voie gazeuse de céramiques alvéolaires base pyrocarbone”, 8ièmes journées d'Etude sur les Milieux Poreux, Lyon, 24-25 octobre 2007.
- G. Puyoo, G. Chollon, R. Pailler et F. Teyssandier, “Description thermodynamique de la phase oxycarbure de silicium, Si-C-O”, Matériaux 2010, Nantes, 18-22 octobre 2010.
- C. Pallier, G. Chollon, P. Weisbecker, C. Gervais et F. Teyssandier, “Evolution structurale des céramiques (Si)-B-C sous sollicitations thermomécaniques”, Journées du Groupe Français de la Céramiques, Limoges, 21-23 mars 2011.
- G. Vignoles, W. Ros, G. Chollon, F. Langlais, C. Germain “Modélisation multi-échelle de l'infiltration chimique de pyrocarbones: validation sur mousses et milieux fibreux”, Journées scientifiques du Groupe Français d'Etude des Carbones, Orbey, 4-7 avril 2011 (conférence invitée).
- G. Chollon, “Matériaux composites C/C: apport de la spectroscopie Raman”, Ecole thématique CNRS CarboRaman, Nouan le Fuzelier, 12-17 octobre 2014 (cours invité).
- C. Pallier, J.-M. Leyssale, L.A. Truflandier, A.T. Bui, P. Weisbecker, C. Gervais, H.E. Fischer, F. Sirotti, F. Teyssandier, G. Chollon “Evolution structurale à haute température de céramiques (Si)-B-C élaborées par CVD”, Matériaux 2014, Montpellier 24-28 novembre 2014 (conférence invitée).
- P. Drieux, G. Chollon, S. Jacques, “Caractérisation thermomécanique de tubes de SiC monolithiques élaborés par CVD”, Matériaux 2014, Montpellier 24-28 novembre 2014.



## IV ENCADREMENT DOCTORAL ET SCIENTIFIQUE

### Thèses

**Jérôme Berjonneau** 2002-2006, thèse de l'université de Bordeaux 1 N°3146, soutenue le 22/03/2006 (50% avec F. Langlais) : « Mécanisme de dépôt par voie gazeuse de céramiques base Si-B-C »

**Maud Placide** 2004-2007, thèse de l'université de Bordeaux 1 N°3442, soutenue le 30/10/2007 (50% avec F. Langlais) : « Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium »

**Sophie Delettrez** 2005-2008, soutenue le 4/12/2008 (50% avec F. Langlais) : « Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure de silicium »

**Géraldine Puyoo** 2009-2012, soutenue le 9/03/2012 (33% avec F. Teyssandier et R. Pailler) : « Augmentation de la durée de vie de composites à matrice céramique : rôle des fibres Si-C-O et des interphases B-C-N »

**Camille Pallier** 2009-2012, thèse de l'université de Bordeaux 1 N°4615, soutenue le 13/11/2012 (50% avec F. Teyssandier) : « Evolution structurale de céramiques (Si)-B-C sous sollicitation thermomécaniques »

**Patxi Drieux** 2010-2013, thèse de l'université de Bordeaux 1, soutenue le 19/12/2013 (50% avec S. Jacques) : « Elaboration par CVD caractérisation de tubes épais de SiC pour applications thermostructurales »

**Guillaume Laduye** 2012-2015, soutenance prévue fin 2015 (50% avec G. Vignoles) : « Elaboration de Carbure de Silicium par CVD à partir du système  $\text{SiHCl}_3/\text{C}_x\text{H}_y/\text{H}_2$  »

### Post-Doc

**Shaoming Dong** 2000-2001 (33% avec R. Naslain et A. Guette) : « Caractérisation de fibres de carbure de silicium quasi-stœchiométriques »

**Olivier Féron** 2000-2001 (33% avec R. Naslain et F. Langlais) : « Filaments CVD de SiC de composition et microstructure adaptées au procédé SNECMA d'enduction par le titane liquide »

### Stages Ingénieur

**Marine Clauzet** (ISMRA) 2000 (100%) : « Etude de filaments SiC-CVD pour applications dans les composites à matrice titane »

**Jérôme Schmidt** (DESS-IMACSEN) 2000-2001 (100%) : « Caractérisation physicochimique et mécanique locale de composites à matrice céramique par microspectroscopie Raman »

**Raphaël Moreau** (ENSCP) 2002 (100%) : « Analyses structurale et mécanique locales de matériaux par microspectroscopie Raman »

**Magdala Poteau** (ENSIL) 2005 (50% avec F. Langlais) : « Caractérisation physicochimique de céramiques base Si-B-C élaborées par CVD »

**Antoine Malinge** (ENSIACET) 2008 (50% avec F. Langlais) : « Elaboration et caractérisation de mousses de carbone densifiées par le pyrocarbone et le carbure de silicium »

**Sophie Leriverain** (ENSIL) 2010 (50% avec H. Plaisantin) : « Influence de la composition et de la structure des céramiques Si-O-C sur la réactivité avec l'ammoniac »

**Guillaume Laduye** (ENSCPB) 2011 (30% avec F. Teyssandier and R. Pailler) : « Elaboration par CVD et caractérisation de microcomposites »

**Théo Calais** (ENSIACET) 2013 (50% avec S. Jacques) : « Corrélation entre les caractéristiques physicochimiques et les propriétés mécaniques de tubes épais de SiC élaborés par CVD »

### **Stages DEA/Master 2**

**Frédéric Dartigues** 2000-2001 (100%) : « Elaboration de filaments de carbure de silicium par dépôt chimique en phase vapeur : étude cinétique »

**Yann Thivolle-Morand** (DEA-PCMC) 2002-2003 (100%) : « Etude du comportement sous sollicitation de contact de céramiques base Si-C et de composites C/SiC(Si) »

**Maëva Lalanne** (Master 1-SPMI) 2005-2006 (50% avec H. Plaisantin) : « Modification de surface de fibres base SiC : de l'élaboration à la caractérisation »

**Maëva Lalanne** (Master 2-SPMI) 2006-2007 (50% avec F. Langlais) : « Etude de l'attaque chimique en phase gazeuse de co-dépôts CVD SiC/C »

**Mathieu Brisebourg** (INSA Rennes-Master 2 Chimie des solides et Matériaux) 2009 (50% avec H. Plaisantin) : « Etude de la réactivité des matériaux Si-O-C à haute température »

**Stéphanie Patel** (Master 2-SPMI) 2009 (50% avec N. Bertrand) : « Etude théorique et expérimentale du procédé CVD lors de l'élaboration de céramiques à base de bore, carbone et silicium »

**Kevin Chapon** (Master 2-Master 2 Chimie Analytique et Qualité) 2011 (100%) : « Evolution structurale et comportement thermomécanique de céramiques (Si)-B-C »

**Kevin Arnaud** 2014 (ENSCBP-Master 2 Chimie) (50% avec S. Jacques) : « Elaboration et caractérisation de céramiques poreuses biomorphiques »

**Lorie David** 2014 (Master 2-CPCM) (100%) : « Matériaux composites pour l'aéronautique : élaboration de carbure de silicium par CVD »

## **V IMPLICATION EN RECHERCHE ET EN ENSEIGNEMENT**

### **Activités éditoriales**

Rapporteur de 47 articles en 10 ans pour les revues scientifiques : J. Mat. Sci., Mater. Sci. Eng., J. Mater. Res., J. Mat. Proc. Technol., J. Mater. Proc. J. Sol. State Chem., J. Eur. Ceram. Soc., J. Am. Ceram. Soc., Ceram. Internat., Appl. Ceram. Technol., J. Electrochem. Soc., Surf Coat. Technol., Thin Solid Films, Carbon, Phys Let. A.

### **Conférences invités**

G. Chollon et J.M. Vallerot, “Analyse structurale et texturale des pyrocarbones laminaires par microspectroscopie Raman”, Journées scientifiques du Groupe Français d'Etude des Carbones, Carcans Maubuisson, 19-22 mars 2007.

G. Chollon, S. Delettrez, F. Langlais, G. Vignoles, D. Rochais, “Carbon and SiC Open-Cell Foams with Tunable Properties”, Shanghai Workshop on Ceramic Materials for Energy and Environmental Technologies (CMEET-Shanghai 2010), Shanghai, China, 3-6 July, 2010.

C. Pallier, J.-M. Leyssale, L.A. Truflandier, A.T. Bui, P. Weisbecker, C. Gervais, H.E. Fischer, F. Sirotti, F. Teyssandier, G. Chollon, “Evolution structurale à haute température de céramiques (Si)-B-C élaborées par CVD”, Matériaux 2014, Montpellier, 24-28 novembre 2014.

### **Projets ANR**

AAP générique 2014, défi 3 « Stimuler le renouveau industriel » : dépôt de la pré-proposition « Céramiques Covalentes Désordonnées pour Applications à Haute Température » (porteur du projet). Non retenu.

AAP générique 2015, défi 3 « Stimuler le renouveau industriel » : dépôt de la pré-proposition « Céramiques Cellulaires Bioinspirées Biosourcées » (porteur du projet). Retenu en premier examen.

### **Projets TGIR**

Projet SOLEIL N°20110047: « Short Range Order Assessment in Si-O-C and Si-B-C Nanostructured ceramics », demande d'accès aux lignes TEMPO (XANES : B<sub>1s</sub>, C<sub>1s</sub>) et LUCIA (XANES : Si<sub>2p</sub> et EXAFS) (porteur du projet). Projet retenu (9 shifts TEMPO et 6 shifts LUCIA).

### **Activités de consultance**

Pour Mersen SA : Contre-expertise technique suite à un litige avec un client au sujet de revêtements de SiC par CVD (activité rémunérée).

### **Enseignement**

Cours à l'école thématique CNRS CarboRaman, Nouan le Fuzelier, 12-17 octobre 2014, sur le thème : “Matériaux composites C/C: apport de la spectroscopie Raman ».

### **Responsabilités collectives**

Membre élu du conseil de laboratoire.

Co-responsable du thème : élaboration et procédés au LCTS (8 permanents, ≈10 doctorants + post-doctorants + CDD).

Responsable de l'approvisionnement, la formation et l'utilisation des gaz pour la recherche au laboratoire.

## **VI BILAN DES ACTIVITES DE RECHERCHE (2000-2014)**

### **Céramiques et carbones dans les composites : relations entre synthèse, composition/structure et propriétés**

#### **Les renforts céramiques**

1 Fibres Si-O-C : structure et réactivité chimique	29
2 Filaments de SiC : dépôt par voie gazeuse (CVD), caractérisation physicochimiques et thermomécaniques	39
3 Filaments de SiC : caractérisations structurales et texturales par micro-spectroscopie Raman	53

#### **Revêtements et matrices**

4 Matrices de pyrocarbone : caractérisations structurales et texturales par micro-spectroscopie Raman	67
5 Matrices de pyrocarbone : infiltration par voie gazeuse (CVD/CVI) et caractérisations de matériaux alvéolaires	79
6 Revêtements épais de SiC : synthèse de tubes monolithiques par CVD et caractérisations	91
7 Céramiques B-C et Si-B-C : mécanisme de dépôt par CVD	99
8 Céramiques (Si)-B-C : évolution structurale et propriétés thermomécaniques	109

#### **Interfaces et interphases**

9 Interfaces dans les multicouches à base de SiC : phénomènes transitoires en CVD	121
10 Interphases h-B-C-N-CVD : élaboration et caractérisations physicochimiques et mécaniques	133



## **Les renforts céramiques**



# 1 Fibres Si-O-C : structure et réactivité chimique

## Contexte

Les recherches décrites dans cette partie ont été menées dans le cadre du stage de Mathieu Brisebourg (ingénieur INSA Rennes), de la thèse de Géraldine Puyoo (ingénieur ENSCPB et boursière BDI CNRS-Snecma Propulsion Solide) et de celle de Stéphane Mazerat (ingénieur EEIGM et boursier BDI CNRS-Snecma Propulsion Solide). J'ai co-encadré le stage de M. Brisebourg avec H. Plaisantin (ingénieur Herakles) de février à juillet 2009 et la thèse de G. Puyoo avec F. Teyssandier (DR-CNRS) et R. Pailler (IR-CNRS) d'octobre 2008 à septembre 2011 (soutenance le 9 mars 2012). J'ai suivi la thèse de S. Mazerat (soutenance le 20 juillet 2012) avec intérêt, mais je n'ai pas participé officiellement à son encadrement.

Les thèses de G. Puyoo et S. Mazerat s'inscrivaient dans le cadre du programme ArCoCe, mis en place par Snecma Propulsion Solide (SPS, maintenant Herakles), visant à l'utilisation de composites à matrice céramique dans les arrière-corps des moteurs aéronautiques civils. L'objectif de ces deux thèses était l'amélioration de la durée de vie des fibres Si-O-C sous charge et à température modérée ( $\approx 600^\circ\text{C}$ ). Parmi les voies envisagées, l'une visait à modifier leur surface grâce à un traitement chimique. Avant d'aborder cet aspect, une partie de la thèse de G. Puyoo a été consacrée à une étude détaillée des caractéristiques physicochimiques de fibres Si-O-C susceptibles d'être utilisées dans le cadre du programme, ainsi qu'à une simulation thermodynamique de la phase oxycarbonitride de silicium. L'étape de modification de la surface de la fibre n'a pas pu être abordée au cours de la thèse G. Puyoo mais elle l'a été lors de la thèse de S. Mazerat.

Le traitement des fibres Si-O-C par le dichlore a été développé de longue date par Y. Gogotsi à l'Université Drexel (USA). C'était une des étapes d'élaboration d'un revêtement protecteur des fibres Si-O-C, envisagée tout d'abord dans le cadre de la thèse d'A. Delcamp de 2005 à 2008 (soutenance le 19 décembre 2008), puis dans celle de S. Mazerat, de 2008 à 2012. Jugeant ce sujet en soi particulièrement intéressant, j'ai proposé avec H. Plaisantin un stage sur la réactivité des fibres Si-O-C vis-à-vis de  $\text{Cl}_2$  (M. Brisebourg en 2009), mené en parallèle de la caractérisation approfondie des fibres par G. Puyoo (en collaboration avec C. Babonneau du LCMCP-UPMC). Je présente ici une synthèse de ces travaux. Ce travail déjà ancien fait l'objet de plusieurs actes de conférence mais il n'est hélas pas encore publié dans une revue internationale (cela est prévu prochainement).

## 1-1 Introduction

La volonté d'introduire des composites à matrice céramique (CMC) dans les moteurs aéronautiques civils a suscité un regain d'intérêt pour les fibres à base de SiC de première génération. Ces fibres dites Si-O-C, du fait de leur taux d'oxygène élevé consécutif à la réticulation par  $\text{O}_2$ , sont en effet beaucoup moins coûteuses que les fibres sans oxygène de deuxième et troisième génération [Bun06, Oka06]. Elles sont par ailleurs suffisamment stables pour supporter des températures modérées ( $500\text{-}700^\circ\text{C}$ ) pendant des durées prolongées sous atmosphère inerte ou en milieu confiné. Elles sont néanmoins sujettes à une rupture différée sous contrainte [For04]. Ce phénomène, activé par l'oxydation, est directement contrôlé par la composition de surface des fibres.

Ce travail s'intéresse à la réactivité de fibres et de verres Si-O-C vis-à-vis du dichlore ( $\text{Cl}_2$ ) à pression atmosphérique. Des travaux antérieurs sur les fibres Tyranno ZMI et Nicalon 202 ont montré que la réaction conduit à la formation d'une couche superficielle de carbone et de  $\text{SiCl}_4$  gazeux [Che03, Del10]. Les propriétés de cette couche nanoporeuse à grande surface spécifique pourrait déboucher sur de nombreuses applications [Yus06]. Pendant le traitement par  $\text{Cl}_2$ , l'épaisseur de la couche croît linéairement en fonction du temps. La vitesse suit une loi d'Arrhenius et semble dépendre du taux d'oxygène dans les fibres [Del10]. Une étude plus récente menée sur d'autres fibres Si-O-C a montré que ce seul facteur n'explique pas les disparités de réactivité. L'objectif de ce travail est d'estimer l'influence des particularités chimiques et structurales des fibres sur la cinétique de réaction avec  $\text{Cl}_2$ . Cela est rendu possible par la prise en compte d'une

grande variété de fibres et de matériaux modèles, tels que des verres Si-O-C et une caractérisation physicochimique et structurale approfondie, notamment par résonance magnétique nucléaire (NMR) du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{13}\text{C}$ .

## 1-2 Analyse des fibres et des verres Si-O-C

Les fibres analysées sont produites par les sociétés Nippon Carbon (NC) ou UBE Industries. Les fibres NC appartiennent à différentes générations de fibres Nicalon (NL) [Bun06, Oka06]. Elles sont obtenues à partir de fibres de polycarbosilane (PCS). Les fibres standard (« standard grade » : NL101 ou NL102) ont été remplacées par des fibres de qualité supérieure (« ceramic grade » : NL202 ou ici NL207, le dernier chiffre définissant le type d'ensimage). Elles sont toutes deux réticulées par des traitements d'oxydation ménagée, la seconde contenant au final moins d'oxygène que la première (Tableau 1-1). La fibre Hi-Nicalon de deuxième génération, réticulée par bombardement électronique (BE), ne contient pratiquement pas d'oxygène mais du carbone libre. La fibre Hi-Nicalon S de troisième génération, qui est également réticulée par BE mais pyrolysée sous  $\text{H}_2$  est, elle, quasi-stœchiométrique. Différentes générations de fibres Tyranno (fabriquées par UBE Ind.) ont également été étudiées. Les fibres Tyranno S et Lox-M sont préparées par filage et oxydation de polytitanocarbosilane. Elles contiennent environ 2 % mass. de Ti mais la Tyranno S contient beaucoup plus d'oxygène que la Lox-M (Table 1). La Tyranno ZMI est similaire à la Tyranno Lox-M mais le titane du précurseur est remplacé par le zirconium ( $\approx 1$  % mass. dans la fibre). La Tyranno AM n'est pas commerciale. C'est une fibre Si-O-C réticulée par oxydation et contenant une faible quantité d'Al ( $< 1$  % mass. dans la fibre). Cette fibre est post-traitée thermiquement pour produire la fibre de troisième génération quasi-stœchiométrique Tyranno SA (Al jouant le rôle d'agent de frittage).

Outre les fibres, deux verres Si-O-C d'oxycarbure de silicium ont été étudiés. Le polyhydridomethylsiloxane (PHMS) a été réticulé par addition de deux quantités distinctes de divinylbenzene (DVB), conduisant aux polymères PHMS-10 et PHMS-200 [Dib10] et ceux-ci ont été pyrolysés et traités à  $1200^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte [Dib10].

La composition élémentaire des fibres (dosage de Si, C, O et H) a été déterminée au centre d'analyse du CNRS à Solaize. La teneur en H étant toujours proche ou inférieure à la limite de détection, celle-ci a été négligée dans le calcul des concentrations atomiques (Tableau 1-1).

	Si (% mass./at.)	C (% mass./at.)	O (% mass./at.)	X (% mass./at.)	H (% mass.)
Tyranno S	47,4 / 31,8	30,5 / 48,0	16,5 / 19,5	Ti: 1,9 / 0,75	0,34
Tyranno Lox-M	52,9 / 35,4	34,1 / 53,3	8,9 / 10,4	Ti: 2,3 / 0,88	$< 0,30$
Tyranno ZMI	53,1 / 35,4	34,8 / 54,4	8,6 / 10,0	Zr: 1,1 / 0,22	0,33
Tyranno AM	49,9 / 32,9	34,1 / 52,5	12,3 / 14,2	Al: 0,6 / 0,43	$< 0,30$
NL101	54,7 / 36,4	30,1 / 46,9	14,3 / 16,7	-	$< 0,30$
NL207	55,9 / 38,4	29,5 / 47,3	12,0 / 14,4	-	$< 0,30$
Hi-Nicalon	62,7 / 41,9	36,8 / 57,5	0,5 / 0,6	-	$< 0,30$
Hi-Nicalon S	68,8 / 48,5	31,0 / 51,2	0,2 / 0,2	-	$< 0,30$
PHMS-10	42,2 / 28,9	18,6 / 29,8	34,4 / 41,3	-	-
PHMS-200	31,1 / 17,7	44,2 / 58,9	23,4 / 23,4	-	-

Tableau 1-1: Composition élémentaire des fibres et des verres Si-O-C. Ici X désigne l'hétéroélément. L'hydrogène n'est pas pris en compte dans le calcul des concentrations atomiques.

Les fibres Tyranno S et Nicalon NL101 sont les plus riches en oxygène (respectivement 19,5 and 16,7 % at.) et les Tyranno Lox-M et ZMI sont les fibres de première génération qui en contiennent le moins (10,4 et 10,0 % at.). Les hétéroéléments métalliques (Ti, Zr, Al) sont présents en faible

quantité (< 1 % at.) dans les fibres Tyranno et le taux de Ti dans celles qui sont issues du PTCS est plus élevé que celui de Zr ou d'Al dans les autres fibres. Les deux verres d'oxycarbure ont des compositions très différentes de celles des fibres (Tableau 1-1, Fig. 1-1). Comme attendu, la quantité plus élevée de divinylbenzène dans le précurseur PHMS-200 mène à une concentration très supérieure en carbone (58,9 contre 29,8 % at. pour PHMS-10) et à des teneurs en silicium et en oxygène plus faibles.

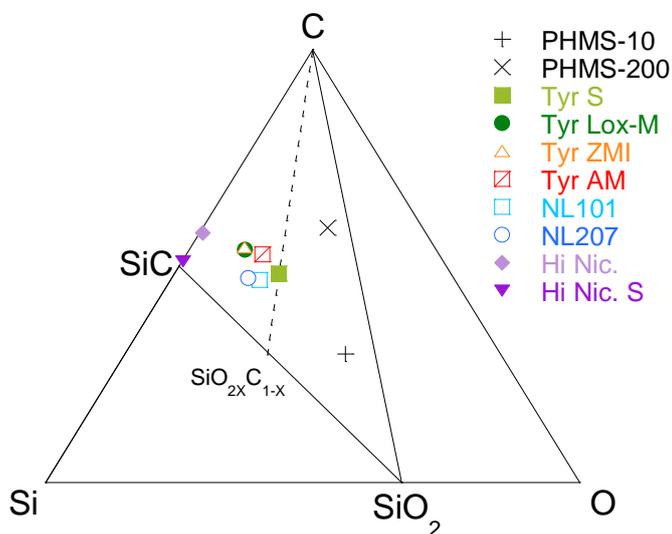


Figure 1-1 : Diagramme ternaire Si-O-C montrant la composition des fibres et des verres Si-O-C

La structure des échantillons a été évaluée par diffraction des RX (XRD), microscopie en transmission (TEM et spectroscopie Raman). L'ordre local a été caractérisé par NMR du solide du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{13}\text{C}$ , avec rotation à l'angle magique (MAS), en collaboration avec F. Babonneau du LCMCP-UPMC. Toutes les fibres contiennent la phase  $\text{SiC}_\beta$  nanométrique (révélée par DRX), mais également du carbone libre aromatique  $\text{sp}^2$  (identifiable par spectroscopie Raman et  $^{13}\text{C}$  MAS NMR), sous la forme d'unités structurales de base (BSU) visibles en MET à haute résolution. Elles renferment également une phase amorphe d'oxycarbure de silicium, clairement mise évidence par  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR et par spectroscopie photoélectronique (XPS) [Por89, Laf89]. Cette dernière phase est chimiquement liée aux cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  pour former un continuum de tétraèdres  $\text{SiO}_n\text{C}_{4-n}$  [Por89, Laf89]. Les deux verres Si-O-C contiennent du carbone libre aromatique et un oxycarbure de silicium amorphe, mais pas de phase  $\text{SiC}$  cristallisée.

La nature de l'interaction entre le continuum et le carbone libre est toujours sujette à débat. Il n'y a pas d'évidence directe de liaison chimique entre les bords des BSU et les atomes de silicium du continuum. Des auteurs suggèrent que les BSU sont saturées d'hydrogène dans la fibre Nicalon, le carbone libre et le continuum étant alors supposés disjoints [Laf89, Cos93]. Par ailleurs, P. Kroll a modélisé la structure de verres Si-O-C contenant différentes proportions de carbone libre, par dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) [Kro05, Kro10, Nim14]. Ces derniers travaux concluent que les bords des domaines carbonés ne sont probablement pas connectés à l'oxycarbure de silicium amorphe et que les sites  $\text{SiO}_n\text{C}_{4-n}$ , les plus riches en oxygène et les plus flexibles, se concentrent au voisinage de l'interface avec la phase carbone libre [Kro10]. La présence d'hydrogènes liés aux bords des BSU, limitant ainsi les liaisons pendantes, stabiliserait d'autant plus une telle structure. L'hypothèse de l'absence de liaisons covalentes entre les phases carbone libre  $\text{sp}^2$  et les sites  $\text{SiO}_n\text{C}_{4-n}$  de l'oxycarbure a été confortée par une étude récente associant modélisation structurale et  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR [Nim14].

La séparation entre le carbone libre et l'oxycarbure amorphe dans les verres Si-O-C, ou le continuum dans les fibres, facilite le calcul de la concentration atomique (ou massique) de carbone libre. La projection de la composition globale sur le quasi-binaire SiC-SiO<sub>2</sub>, à partir du point C (C pur), définit la composition du continuum ( $\text{SiO}_{2X}\text{C}_{1-X}$ , avec  $0 < X < 1$  (X majuscule) et la

proportion entre carbone libre et continuum (longueurs des segments respectifs, Figure 1-1). Si  $x_{Si}$ ,  $x_C$  et  $x_O$  sont respectivement les concentrations atomiques de silicium, de carbone et d'oxygène ( $x_{Si} + x_C + x_O = 1$ ), on montre ainsi que la composition du continuum  $SiO_{2x}C_{1-x}$  est définie par  $X = x_O/2x_{Si}$  et que la concentration atomique en carbone libre est égale à  $x_{C_{libre}} = 1 - 2x_{Si} - x_O/2$  (Tableau 1-2). Les hétéroéléments n'étant pas présents sous forme cristallisée dans les fibres Tyranno, ils sont supposés engagés dans l'oxycarbure amorphe. Ti et Zr étant tétravalents, ils sont simplement traités comme le Si dans le calcul de  $x_{C_{libre}}$ . L'aluminium est, lui, supposé uniquement sous la forme  $Al_2O_3$  dans la Tyranno AM.

Dans le cas des fibres, la composition de l'oxycarbure de silicium amorphe est également située sur le quasi binaire (soit  $SiO_{2x}C_{1-x}$ , avec  $0 < X < x < 1$ ) mais sa position ( $x$  minuscule), qui définit la proportion entre les phases  $SiC_\beta$  et l'oxycarbure  $SiO_{2x}C_{1-x}$  dans le continuum, est *a priori* inconnue. Afin de l'apprécier, la concentration massique de  $SiC_\beta$  a été évaluée par XRD en appliquant la méthode de l'étalon interne [Sah07]. Les fractions massiques de carbone libre et d'oxycarbure de silicium amorphe ( $SiO_{2x}C_{1-x}$ ) ont été déduites par la suite (Tableau 1-2). Les fibres Si-O-C contiennent des proportions variables de carbone libre et d'oxygène qui dépendent essentiellement de la nature du précurseur polymérique et de la méthode de réticulation. La taille et la fraction massique des cristallites de  $SiC_\beta$  sont directement corrélées à la concentration en oxygène ou la proportion d'oxycarbure de silicium. Un taux d'oxygène élevé se traduit par une faible proportion de SiC et une taille de cristallites faible. L'oxycarbure amorphe est également d'autant plus riche en oxygène (c.-à-d. que  $x$  est élevé) que la concentration atomique d'oxygène est élevée. En réalité, il peut être discutable de considérer  $SiC_\beta$  et  $SiO_{2x}C_{1-x}$  comme deux phases distinctes au sein du continuum des fibres, puisque celles-ci sont interpénétrées et chimiquement liées. La question se pose notamment pour les faibles taux d'oxygène ou l'oxycarbure pourrait alors se limiter à un tétraèdre mixte  $SiO_nC_{4-n}$ , voire à de simples ponts Si-O-Si aux joints des grains de  $SiC_\beta$ .

Il en va différemment pour les verres Si-O-C qui ne contiennent pas de SiC cristallisé mais uniquement un oxycarbure amorphe qu'on peut assimiler à une phase unique et du carbone libre. Le verre issu du PHMS-200 contient beaucoup plus de carbone libre et moins d'oxycarbure que celui provenant du PHMS-10 (Tableau 1-2). La phase  $SiO_{2x}C_{1-x}$  est considérablement plus riche en oxygène ( $1,3 < x < 1,5$ ) que celle contenue dans les fibres ( $0,25 < x < 0,65$ ) et se rapproche davantage de la silice.

	$SiC_\beta$ (% mass.)	$D_{SiC}$ (nm)	$C_{libre}$ (% mass.)	$SiO_{2x}C_{1-x}$ (% mass.)	$x$
Tyranno S	35,1	1,2	17,4	47,5	0,61
Tyranno Lox-M	71,7	1,9	15,4	12,9	0,29
Tyranno ZMI	74,8	2,2	15,9	9,3	0,28
Tyranno AM	51,5	2,2	18,0	30,5	0,43
NL101	42,3	1,7	12,2	45,5	0,45
NL207	62,9	1,9	10,3	26,8	0,38
Hi-Nicalon	88,7	5	10,4	0,9	-
Hi-Nicalon S	98,1	50	1,5	0,4	-
PHMS-10	-	-	14,2	85,8	1,43
PHMS-200	-	-	40,3	59,7	1,32

Tableau 1-2: Fraction massique des différentes phases et taille des cristallites dans les fibres. Les propriétés de  $SiC_\beta$  sont déduites de la XRD et la fraction massique de  $C_{libre}$  de la composition élémentaire (Tableau 1-1)

L'analyse  $^{29}Si$  MAS NMR (mode d'impulsion directe, en conditions garantissant une analyse quantitative) permet de préciser la nature du continuum (c.-à-d. de SiC, de l'oxycarbure et de leur interface). Les différents environnements tétrahédriques  $SiC_nO_{4-n}$  dans les fibres Si-O-C peuvent

aisément être identifiés (Fig. 1-2) [Lip91, Hur93, Boi95, Pan99, Bre04]. Les spectres ont été simulés afin de déterminer les déplacements chimiques et les proportions des différents sites (Tableau 1-3). Les analyses  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR sont globalement cohérentes avec les compositions élémentaires et du continuum (X), ainsi que la proportion de  $\text{SiC}_\beta$  déduite par XRD. Les fibres Si-O-C contenant le plus de  $\text{SiC}_\beta$  (Tyranno ZMI, Lox-M et NL207) comportent une grande proportion de sites  $\underline{\text{SiC}}_4$  et une plus faible d'environnements  $\underline{\text{SiC}}_n\text{O}_{4-n}$  ( $n \leq 3$ ). Même dans les fibres les plus riches en oxygène, les distributions de sites traduisent la coexistence de deux phases au sein du continuum :  $\text{SiC}_\beta$  et l'oxycarbure amorphe. Ces signatures se distinguent de celles des verres Si-O-C excédentaires en carbone et traités en dessous de  $1200^\circ\text{C}$ . Les spectres présentent en effet dans ce cas un maximum de sites  $\underline{\text{SiO}}_4$  et des proportions décroissantes de sites  $\underline{\text{SiC}}_n\text{O}_{4-n}$  avec  $n = 1, 2, 3$  et  $4$  [Hur93, Boi95, Bre04]. Comme dans les verres, les sites  $\underline{\text{SiC}}_3\text{O}$  sont peu nombreux (épaulement vers 7 ppm), ce qui semble indiquer que les interfaces  $\text{SiC}_\beta$  - oxycarbure ne favorisent pas ce type de sites dans les fibres. Les fibres riches en oxygène (Tyranno S, NL101, NL207, Tyranno AM) comportent une grande proportion de sites  $\underline{\text{SiO}}_4$  (jusqu'à 11%). Ceci suggère que, dans les fibres, l'oxycarbure occupe un certain volume (supérieur à un tétraèdre) entre les cristallites de SiC. La proportion de sites riches en oxygène (notamment  $\underline{\text{SiO}}_4$ ) chute radicalement avec la concentration moyenne d'oxygène dans les fibres (Tyranno ZMI, Lox-M). Cela tend à valider l'hypothèse précédente selon laquelle l'oxycarbure serait dans ce cas limité à des ponts siloxanes entre les grains de SiC.

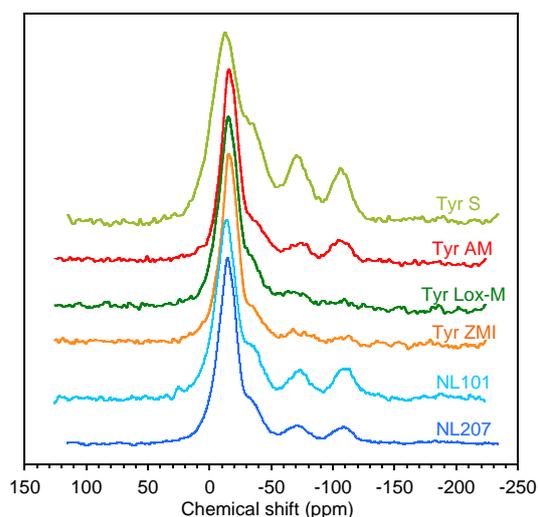


Figure 1-2: Spectres  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de fibres Si-O-C (mode d'impulsion directe)

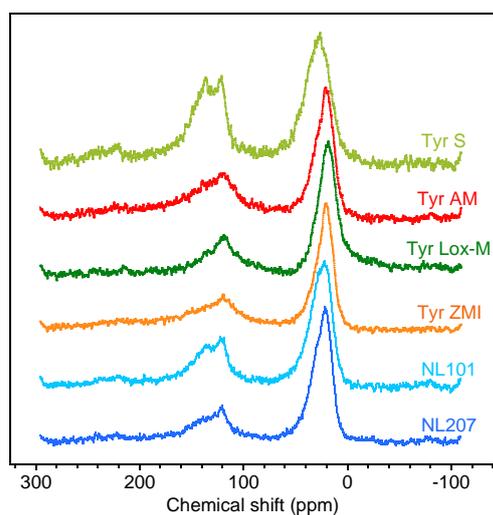


Figure 1-3: Spectres  $^{13}\text{C}$  MAS NMR de fibres Si-O-C (mode d'impulsion directe)

Les spectres  $^{13}\text{C}$  MAS NMR (mode direct) des fibres présentent deux composantes larges autour de 20 et 120 ppm (Fig. 1-3). Le premier correspond au  $\text{C-sp}^3$  engagé dans la phase SiC, c.-à-d. aux environnements  $\underline{\text{CSi}}_4$ , et le second au  $\text{C-sp}^2$  dans le carbone libre [Lip91, Pan99]. Des expériences ont permis de montrer que les noyaux des  $\text{C-sp}^3$  ont des temps de relaxation plus longs que ceux des  $\text{C-sp}^2$ , ce qui pourrait être dû à la présence de radicaux dans la phase carbone libre [Cha90, Cho98]. Il y a une bonne corrélation entre les rapports  $\text{C-sp}^2/\text{C-sp}^3$  déduits de la composition élémentaire et des spectres  $^{13}\text{C}$  MAS NMR (Tableau 1-4). Le fait que les rapports d'aire de pics soient systématiquement plus faibles que prévus et avec un écart variable selon les fibres pourrait provenir d'un temps de recyclage insuffisant. Même si les spectres ont été acquis avec un délai de recyclage relativement élevé (60 s), il est possible qu'ils ne soient pas pour autant quantitatifs : la nature du carbone libre, et donc celle des radicaux, est susceptible de varier selon les fibres. Le pic  $\text{sp}^3$  est plus large et son déplacement chimique plus élevé dans le cas des fibres riches en oxygène (cf. Tyranno S, Tableau 1-4). Il s'agit probablement d'un effet de la faible taille des cristallites de SiC : les sites  $\underline{\text{CSi}}_4$  au voisinage de l'interface SiC -  $\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$  sont en effet moins réguliers que ceux

dans le volume des grains. La contribution de ces sites désordonnés augmente quand la taille des grains diminue. Une seconde composante  $sp^2$  apparaît à 140 ppm pour les fibres riches en oxygène (Tyranno S and NL101), à faible taille de grains et à taux d'hydrogène élevé. Une analyse en mode polarisation croisée (non présentée ici) n'a pas permis de préciser la nature des liaisons entre les atomes de carbone et les protons.

	$\underline{\text{SiC}}_4$	$\underline{\text{SiOC}}_3$	$\underline{\text{SiO}_2\text{C}}_2$	$\underline{\text{SiO}_3\text{C}}$	$\underline{\text{SiO}}_4$	X ( $\text{SiO}_{2X}\text{C}_{1-X}$ )
Tyranno S	-11,9 (47)	10 (5)	-36,3 (20)	-70,6 (17)	-105,9 (11)	0,35
Tyranno Lox-M	-15,0 (81)	7 (1)	-36,6 (8)	-65,1 (7)	-105,5 (3)	0,10
Tyranno ZMI	-15,8 (83)	7 (3)	-37,8 (7)	-71,4 (5)	-109,0 (2)	0,13
Tyranno AM	-15,9 (68)	7 (3)	-38,1 (13)	-71,5 (8)	-105,9 (8)	0,21
NL101	-13,4 (58)	7 (7)	-36,6 (14)	-71,9 (10)	-109,5 (11)	0,27
NL207	-14,8 (78)	7 (2)	-37,3 (7)	-70,5 (7)	-107,8 (6)	0,15

Tableau 1-3: Déplacement chimique  $\delta$  en ppm et pourcentages (entre parenthèses) des différents sites  $\underline{\text{SiC}}_n\text{O}_{4-n}$  dans les fibres Si-O-C (simulation des spectres  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, Figure 1-2)

	C- $sp^2$	C- $sp^3$	$A_{C-sp^2}/A_{C-sp^3}$	
			$^{13}\text{C}$ MAS NMR	Comp. elem.
Tyranno S	122/138 (35,3)	29 (27,6)	0,91	1,10-1,17
Tyranno Lox-M	119/137 (28,5)	19 (19,6)	0,52	0,72-0,77
Tyranno ZMI	144/144 (35,3)	22 (17,8)	0,71	0,77-0,85
Tyranno AM	119/142 (38,4)	22 (19,7)	0,86	1,00-1,04
NL101	121/138 (31,9)	24 (23,6)	0,59	0,7
NL207	121/139 (29,4)	23 (20,6)	0,51	0,52

Tableau 1-4: Déplacements chimiques  $\delta$ , largeurs (entre parenthèses) en ppm, rapports d'aires des deux composantes  $sp^2/sp^3$  du spectre  $^{13}\text{C}$  MAS NMR (mode d'impulsion direct, Figure 1-3) des fibres Si-O-C et rapport du nombre de sites  $sp^2$ (carbone libre)/ $sp^3$ (continuum), directement déduit de la composition élémentaire (Tableau 1-1)

### 1-3 Traitement des céramiques Si-O-C par $\text{Cl}_2$

Le réacteur utilisé est constitué d'un tube de silice chauffé dans sa partie centrale par un four résistif. Des particules de verre Si-O-C (inférieures à 1 mm) et des faisceaux de fibres ont été insérés dans des creusets de  $\text{SiO}_2$  et placés dans la zone isotherme ( $L \approx 40$  cm). Après une purge, le flux de  $\text{Cl}_2$  a été établi ( $P = 100$  kPa) à température ambiante et la rampe de chauffe démarrée immédiatement après. Le début de l'expérience ( $t = 0$ ) est défini par le début du palier de traitement isotherme ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ). Les échantillons ont donc déjà partiellement réagi à  $t = 0$ .

Après réaction avec le chlore, la section transversale des échantillons (fibres fracturées et coupes transversales polies de particules de verre) a été examinée par microscopie électronique à balayage et cartographie élémentaire (SEM et EDS) afin d'observer la couche de carbone nanoporeuse et mesurer son épaisseur  $e$  (Fig. 1-4). Celle-ci est homogène le long des fibres. Une couche de carbone nanoporeuse est également formée à la surface des particules de verre Si-O-C. Elle est nettement

plus épaisse et fissurée, visiblement du fait d'un retrait lors la réaction. La couche de carbone est dénuée de silicium et d'oxygène et ne contient que des traces de chlore résiduel (Fig. 1-4). La faible influence du débit de  $\text{Cl}_2$  ( $Q = 30\text{-}400$  sccm ) sur l'épaisseur formée a tout d'abord été vérifiée. L'objectif était de s'assurer que, quels que soient les matériaux Si-O-C et y compris à haute température, la vitesse de croissance de la couche n'est pas limitée par les échanges de matière en phase gazeuse.

L'étude de l'influence du temps de réaction a ensuite permis de déterminer les lois cinétiques  $e = f(t)$  pour les différents échantillons et à plusieurs températures. La couche de carbone croît linéairement avec le temps pour l'ensemble des fibres Si-O-C (Fig. 1-5), signe que la cinétique est plutôt contrôlée par la réaction à l'interface entre la céramique n'ayant pas réagi et la couche de carbone en formation. Le carbone nanoporeux permet la diffusion rapide de  $\text{Cl}_2$  vers l'interface et des produits gazeux ( $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2\dots$ ) vers l'extérieur, pour des épaisseurs allant jusqu'à  $1,5\ \mu\text{m}$  [Che06, Del10]. La réaction ayant déjà débuté avant d'atteindre le palier isotherme, une loi de type  $e = e_0 + Kt$  a été considérée pour déterminer la constante cinétique  $K$  (Fig. 1-5).  $K$  varie considérablement selon le type de fibres à une température donnée et obéit à une loi d'Arrhenius pour l'ensemble du domaine de température (Fig. 1-6). La fibre Tyranno S est entièrement convertie en carbone pour  $t = 60$  min. et  $T > 500^\circ\text{C}$ , tandis que les fibres sans oxygène n'ont pratiquement pas réagi à  $700^\circ\text{C}$  pendant la même durée. Les énergies d'activation apparentes  $E_a$  sont relativement proches pour la plupart des fibres, suggérant un mécanisme chimique commun.  $E_a$  varie toutefois selon les catégories de fibres :  $E_a = 110\text{-}120\ \text{kJmol}^{-1}$  pour les fibres riches en oxygène (Tyranno S et NL101) et  $E_a = 300\ \text{kJmol}^{-1}$  pour les matériaux sans oxygène (Tableau 1-5).

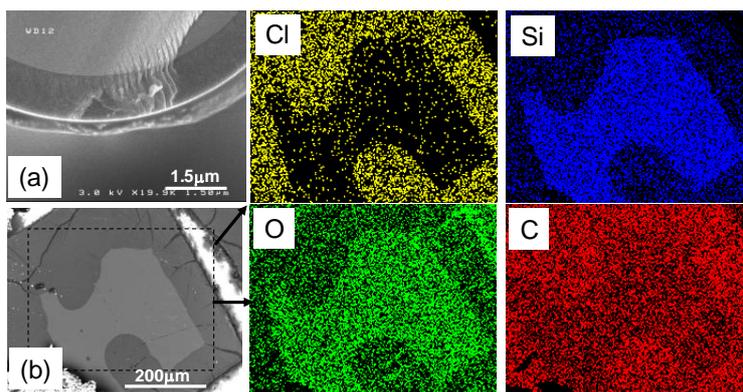


Figure 1-4: Sections d'échantillons (SEM) après traitement d'1h à  $600^\circ\text{C}$  sous balayage de  $\text{Cl}_2$ : (a) Tyranno Lox-M, (b) particule de verre ex-PHMS-200 (cartographie EDS à droite)

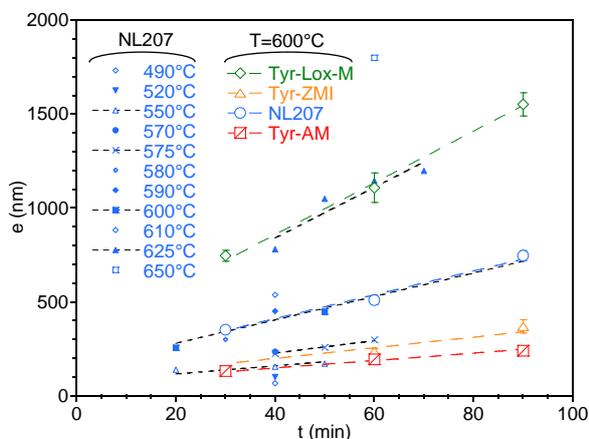


Figure 1-5 : Epaisseur de la couche carbone en fonction du temps de la température et du type de fibres Si-O-C

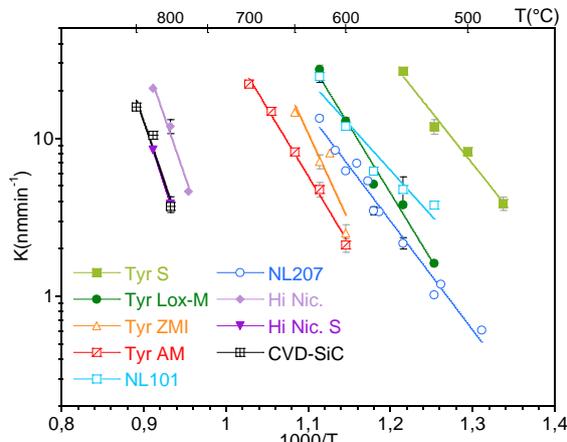


Figure 1-6 : constante cinétique de croissance ( $K$ ) de la couche de carbone pour les différents types de fibres Si-O-C

La réactivité des verres Si-O-C a été comparée à celle des fibres. Pratiquement aucune couche de carbone nanoporeux n'est observée à la surface du verre ex-PHMS-10 après 60 min de traitement à 600°C. En revanche, le verre ex-PHMS-200 réagit fortement avec Cl<sub>2</sub> dans les mêmes conditions. A 600°C, l'épaisseur de carbone est d'environ 25-35 µm pour t = 30 min et 55-60 µm pour t = 60min traduisant une légère limitation par la diffusion des gaz au travers de la couche. *e* diminue avec T (45-50 µm à 575°C et 17-25 µm à 550°C), *K* étant dix fois plus élevée pour une même température que pour la fibre Tyranno S (300-400 nm min<sup>-1</sup> at 550°C) alors que E<sub>a</sub> reste comparable (105-120 kJmol<sup>-1</sup>).

	Tyranno				Nicalon				CVD-SiC
	S	Lox-M	ZMI	AM	101	207	Hi	Hi S	
E <sub>a</sub> (kJmol <sup>-1</sup> )	126 (13)	164 (14)	216 (61)	166 (9)	111 (19)	133 (7)	289 (40)	312 (-)	292 (68)

Tableau 1-5: Energie d'activation apparente (E<sub>a</sub>) de la constante cinétique de croissance de la couche de carbone (*K*) pour les différents types de fibres Si-O-C (écart type entre parenthèses)

Dans leurs travaux sur les fibres NL-202 et Tyranno ZMI, Delcamp et coll. ont conclu qu'une teneur en oxygène élevée dans le continuum SiO<sub>2x</sub>C<sub>1-x</sub> conduisait à une réactivité plus élevée (c.-à-d. une valeur de *K* plus élevée). Ceci reste vrai pour l'ensemble des fibres étudiées qui couvre une large gamme de taux d'oxygène (de la Tyranno S à la Hi-Nicalon). En revanche, cela n'est pas du tout le cas pour le verre ex-PHMS-10, dont la vitesse de réaction est pratiquement nulle et qui contient pourtant beaucoup d'oxygène, ni évidemment pour la silice pure qui est totalement inerte vis-à-vis de Cl<sub>2</sub>. Ceci suggère qu'il existe une concentration donnée d'oxygène dans le continuum aboutissant à une réactivité maximale et que la phase carbone libre joue un rôle très important dans la réactivité avec Cl<sub>2</sub> (le verre ex-PHMS-200, qui contient beaucoup plus de carbone libre que ex-PHMS-10 est aussi beaucoup plus réactif). Cl<sub>2</sub> pourrait en effet percoler au travers d'un réseau continu de carbone libre, favorisant ainsi l'accessibilité du Cl<sub>2</sub> vers le continuum. Cette réactivité maximale du continuum pourrait être associée à un taux de mixité élevé des environnements tétraédriques SiO<sub>n</sub>C<sub>4-n</sub> (typiquement SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, correspondant à la composition SiO<sub>1</sub>C<sub>0.5</sub>), par opposition aux sites SiC<sub>4</sub> (SiC étant peu réactif) ou SiO<sub>4</sub> (SiO<sub>2</sub> étant totalement inerte). Cette hypothèse est validée par la faible valeur d'énergie d'activation obtenue pour les fibres riches en oxygène et la valeur commune et élevée de E<sub>a</sub>, associée aux matériaux exempts d'oxygène. Les légères différences de valeur de *K* sont pour ces derniers plutôt liées aux différentes tailles de grains et/ou teneurs en carbone libre (cf. Hi Nicalon et Hi Nicalon S, Tableau 1-2). L'électronégativité élevée des atomes d'oxygène liés au silicium des environnements tétraédriques facilite probablement la scission des liaisons Si-C et la formation successive de liaisons Si-Cl nécessaires à la formation de SiCl<sub>4</sub>.

La différence de réactivité des fibres Tyranno ZMI, AM et Lox-M ne peut pas s'expliquer simplement sur la base de la composition ou de la proportion des phases principales. La continuité de la phase carbone libre (dont on peut juger par la valeur de la conductivité électrique  $\sigma$  [Cha90, Cho98]), la taille moyenne des cristallites de SiC et la présence d'hétéroéléments, même à faible concentration, sont autant de facteurs susceptibles de jouer un rôle. La fibre Tyranno AM contient moins de SiC et plus de carbone libre et d'oxycarbure de silicium que les deux autres fibres. Elle est pourtant moins réactive que la fibre Tyranno Lox-M, peut-être du fait d'une architecture discontinue du carbone libre ( $\sigma_{AM} \approx 10^{-4} \ll \sigma_{Lox-M} = 2,8 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). En revanche, la fibre Tyranno ZMI est moins réactive que la Lox-M bien qu'elle soit meilleure conductrice du courant ( $\sigma_{ZMI} = 1,9 \cdot 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). Si l'architecture de la phase carbone libre n'est pas le seul facteur contrôlant la réactivité des ces trois fibres, il est probable que la nature de l'hétéroélément joue alors un rôle important. Indépendamment du taux d'oxygène, toutes les fibres contenant du titane (Tyranno S et Lox-M) sont en effet plus réactives que les autres fibres. La présence de titane

pourrait accroître la réactivité de l'oxycarbure vis-à-vis de  $\text{Cl}_2$  alors que celle d'aluminium pourrait le rendre plus stable.

#### 1-4 Conclusion

La composition et la structure d'une grande variété de fibres Si-O-C ont été analysées en détail. La XRD et la NMR du solide ont notamment permis de préciser la nature et les proportions des différentes phases :  $\text{SiC}_\beta$ , oxycarbure de silicium amorphe  $\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$  et carbone libre aromatique. La contribution de l'interface  $\text{SiC}_\beta/\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$  à ces caractéristiques globales mériterait néanmoins d'être précisée par modélisation AIMD.

L'étude cinétique de la réaction entre différents matériaux Si-O-C (verres et fibres) et le dichlore a montré que le mécanisme reste essentiellement le même, mais que la constante cinétique  $K$  varie de plusieurs ordres de grandeur selon la composition élémentaire, et plus précisément la structure locale et la microstructure de la céramique. Les matériaux riches en oxycarbure de silicium  $\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$  amorphe et de composition équidistante entre SiC and  $\text{SiO}_2$  sont plus réactifs vis-à-vis de  $\text{Cl}_2$  que ceux qui sont riches en SiC ou d'une composition voisine de  $\text{SiO}_2$ . Les environnements mixtes  $\text{SiO}_n\text{C}_{4-n}$  ( $n = 1, 2, \text{ ou } 3$ ) sont moins stables et réagissent plus promptement avec  $\text{Cl}_2$ . Par rapport à  $\text{SiC}_4$  (dans SiC), l'électronégativité de l'oxygène facilite la rupture de liaison Si-C et la formation successive de quatre liaisons Si-Cl pour former  $\text{SiCl}_4$ . Les sites  $\text{SiO}_4$  de la silice, ou qui sont abondants dans certains verres Si-O-C, sont, eux, complètement inertes. La présence d'un réseau continu de carbone libre peut également accroître la réactivité de la céramique en facilitant l'accès de  $\text{Cl}_2$  au continuum  $\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$ . Enfin, la présence d'une faible quantité d'hétéroélément ( $X = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Al} \dots$ ) semble également influencer sur la réactivité des fibres vis-à-vis de  $\text{Cl}_2$ . L'aluminium paraît stabiliser la phase oxycarbure alors que le titane accroît sa réactivité.

#### Publications issues du travail

G. Puyoo, « Augmentation de la durée de vie composites à matrice céramique : rôle des fibres Si-O-C et des interphases B-C-N », thèse de L'université de Bordeaux 1 N°4497, 2012

(<http://www.theses.fr/2012BOR14497>).

G. Puyoo, G. Chollon, R. Pailler, F. Teyssandier, "Microstructure and Thermodynamic Descriptions Ceramic Fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc., 31 [2] (2010) 159-172.

M. Brisebourg, S. Mazerat, G. Puyoo, H. Plaisantin, P. Dibandjo, G.D. Soraru, G. Chollon, "Si-C-O fibres in gas reactive atmospheres", Adv. Sci. Technol. [71] (2010) 86-91.

F. Teyssandier, G. Puyoo, S. Mazerat, G. Chollon, R. Pailler, F. Babonneau, "Contribution to the understanding of the microstructure of first generation Si-C-O fibers", Ceram. Eng. Sci. Proc. 33 [8] (2013) 1-10.

S. Mazerat, G. Puyoo, G Chollon, F. Teyssandier, R. Pailler, S. Loison, E. Philippe, "Composition and reactivity of various silicon carbide fibers", Ceram. Trans., 248 (2014) 113-123.



## 2 Filaments de SiC : dépôt par voie gazeuse (CVD), caractérisations physicochimiques et thermomécaniques

### Contexte

*Les recherches relatives à cette partie ont été menées au cours de mon stage post-doctoral au LCTS en 1998-1999, puis après mon recrutement en octobre 1999 et jusqu'à 2002. J'ai également profité de l'appui du post-doc d'O. Féron et de deux stages, l'un ingénieur (M. Clauzet) et l'autre DEA (F. Dartigues), que j'ai co-encadrés en 2000-2001. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Snecma Villaroche et DERA (puis QinetiQ, maintenant TISICS, Farnborough, UK). Il comprenait d'une part, la caractérisation détaillée de monofilaments de SiC destinés au procédé d'enduction à grande vitesse (EGV) et d'autre part, une étude expérimentale et fondamentale du procédé d'élaboration des filaments par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dans un réacteur à parois froides. Cette thématique à laquelle je consacrais une partie importante de mon temps était alors nouvelle au laboratoire et ne faisait l'objet d'aucun sujet de thèse. J'en étais l'animateur principal et m'appuyais sur des collaborations à la fois internes, notamment avec F. Langlais (CRI-CNRS), pour l'étude du procédé CVD et externes, avec K. Prentice et R. Shatwell (ingénieurs chez QinetiQ), pour l'élaboration et la caractérisation des filaments de SiC-CVD industriels ou produits à l'aide d'un réacteur pilote. Dans un but évidemment plus prospectif, mais toujours dans le but de renforcer les composites à matrice Ti, j'ai saisi l'occasion d'étendre cette étude à des filaments de diamant polycristallin. Une collaboration a été entamée avec P. May de l'Université de Bristol, qui élaborait des filaments de diamant par CVD assistée par un filament chaud. Deux articles dans des revues et trois actes de conférence ont été publiés à partir de ces travaux.*

### 2-1 Introduction

Les matériaux composites à filaments de SiC/CVD et à matrice de titane (CMT) ont d'excellentes propriétés mécaniques spécifiques pour des températures d'utilisation de 600-650°C. L'introduction des CMT dans les pièces tournantes des moteurs aéronautiques peut par conséquent conduire à une amélioration sensible de leurs performances (rendement, vitesse de rotation, poids) [War00]. Mais de telles applications ne sont viables que si les coûts de production actuels des CMT sont réduits de façon très significative. L'enduction à grande vitesse (EGV) est un procédé original qui permet la réalisation d'un demi-produit (un monofilament continu de SiC revêtu d'une gaine de matrice d'alliage de titane) facilitant la mise en forme et la consolidation des composites et conduisant ainsi à des matériaux moins coûteux que ceux issus des procédés habituels (par ex. voie fibres/feuillards) [Dam01].

SNECMA moteur a engagé en 1999 un programme d'étude visant à démontrer la faisabilité d'un tel procédé. Le principe de l'EGV, mis au point à l'EPM-MADYLAM à Grenoble, consiste à déposer sur un filament de SiC continu un revêtement matriciel, en le faisant défiler à grande vitesse dans un bain d'alliage de titane fondu ( $T_f \approx 1700^\circ\text{C}$ ) et maintenu en lévitation magnétique dans un creuset froid. Même si le temps de séjour du filament dans le bain n'excède pas quelques dixièmes de seconde, les monofilaments doivent être suffisamment stables à haute température. Les filaments envisagés initialement, de type SM1140+, provenaient du DERA, le fournisseur missionné pour ce programme. Ces filaments se sont rompus prématurément pendant l'EGV car ils sont largement excédentaires en silicium ( $T_{f(\text{Si})} = 1410^\circ\text{C}$ ). Les filaments concurrents SCS-6 de Specialty Materials inc. (précédemment Textron), beaucoup moins riches en silicium libre, ont eux été enduits avec succès. Des recherches ont donc été menées au DERA (puis QinetiQ), visant à mettre au point des filaments stœchiométriques plus réfractaires.

Le LCTS se consacrait dans ce programme aux filaments de SiC-CVD destinés au procédé d'EGV. Le travail réalisé et présenté ici concerne tout d'abord une caractérisation détaillée des filaments disponibles de diverses origines, d'un point de vue physicochimique et thermomécanique. Deux études à caractère fondamental du procédé d'élaboration des filaments par CVD sont ensuite menées en parallèle, l'une numérique (une modélisation par O. Féron du réacteur à parois froides), l'autre purement expérimentale (cinétique de croissance *in situ* et caractérisation des dépôts).

## 2-2 Caractérisation des filaments de SiC-CVD

Des corrélations entre les propriétés physicochimiques et thermomécaniques des filaments ont été établies. Les filaments initialement testés par EGV étaient de deux types, l'un est américain, le filament SCS-6 (Textron Speciality Materials, Lowell, USA) [Nin90, Nin91] et l'autre britannique, le filament SM1140+ (Defense Evaluation and Research Agency, DERA, Farnborough, UK) [Che99]. Les essais d'enduction du filament SCS-6 se sont avérés concluants. L'enduction du filament SM1140+ s'est par contre révélée impossible, du fait de sa rupture instantanée au contact de l'alliage de titane en fusion. La fusion du silicium libre présent dans le dépôt de SiC-CVD est à l'origine d'une décomposition du filament et d'une chute catastrophique de sa contrainte à rupture.

Suite à ces essais préliminaires, il est apparu absolument nécessaire de substituer au filament SM1140+ un filament de SiC-CVD dépourvu de silicium libre. Une collaboration entre le LCTS et le DERA (R.A. Shatwell) a été engagée afin d'optimiser les propriétés de filaments spécifiquement dédiés à l'EGV, c.-à-d. constitués de SiC stœchiométrique, voire excédentaires en carbone.

Les filaments analysés dans cette étude sont d'une part les filaments SCS-6 et SCS Ultra (filament de dernière génération) de Textron, formés d'un dépôt de SiC-CVD sur une âme de carbone de 33 $\mu$ m (préalablement revêtue d'une interphase de pyrocarbone de 1,5 $\mu$ m) et munis d'un revêtement de pyrocarbone de 3 $\mu$ m partiellement dopé en SiC. Ce sont d'autre part les filaments de SiC-CVD (à âme de tungstène de 15 $\mu$ m) commerciaux et expérimentaux du DERA. Le premier filament du DERA est le filament commercial SM1140+ de 100 $\mu$ m. Le second filament (SF187) est obtenu en additionnant du propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) au mélange précurseur de SiC (dichlorométhylsilane, DCMS et H<sub>2</sub>) lors du dépôt de SiC-CVD, afin de diminuer le taux de silicium libre.

### 2-2-1 Analyses physicochimiques

Afin d'évaluer la composition chimique élémentaire du SiC-CVD déposé dans les filaments, des analyses EPMA ont été réalisées le long de l'épaisseur du dépôt, sur des sections transverses polies (Fig. 2-1a). Le filament SCS-6 présente un excès de carbone par rapport à la stœchiométrie (C/Si=1) à proximité de l'âme de carbone (Fig. 2-1a). Cet excès de carbone est à peu près constant sur une épaisseur d'environ 20 $\mu$ m (environ 5% at. de carbone libre) puis chute brutalement pour se stabiliser, sur une épaisseur d'environ 25 $\mu$ m jusqu'à la surface, à une composition proche de la stœchiométrie [Nin90, Nin91, Cho00].

Le profil de concentration du filament SCS Ultra est radicalement différent du précédent. La teneur en carbone libre du filament SCS Ultra est considérablement plus élevée à proximité de l'âme de carbone (environ 60% at. de carbone soit 20% at. de carbone libre) que pour le filament SCS-6 (Fig. 2-1b) [Cho01]. Elle diminue progressivement en s'éloignant du centre du filament pour atteindre une valeur proche de la stœchiométrie vers le milieu du dépôt (de 35 à 60 $\mu$ m du centre).

A l'opposé des filaments de Textron, le filament SM1140+ est stœchiométrique à l'interface avec l'âme de tungstène (Fig. 2-1c). La composition s'enrichit régulièrement en silicium en s'éloignant du centre jusqu'à 20 $\mu$ m de l'interface W/SiC (C/Si<sub>at</sub>=48/52), puis beaucoup plus brutalement de 20 à 25 $\mu$ m [Cho00]. Elle se stabilise ensuite sur une épaisseur de 16 $\mu$ m jusqu'à la surface, à une valeur d'environ C/Si<sub>at</sub>=45/55, soit un excès de silicium d'environ 10% at [Cho00]. Le filament SF187 est lui pratiquement stœchiométrique (aux incertitudes de mesure près, c.-à-d. +/-0,5% at.) sur toute l'épaisseur du dépôt (Fig. 2-1d) [Cho01].

Des analyses en ligne par Microspectroscopie Raman ont été réalisées (en collaboration avec le LPCM (UMR5803)) afin d'évaluer la répartition des phases présentes le long du rayon des différents échantillons.

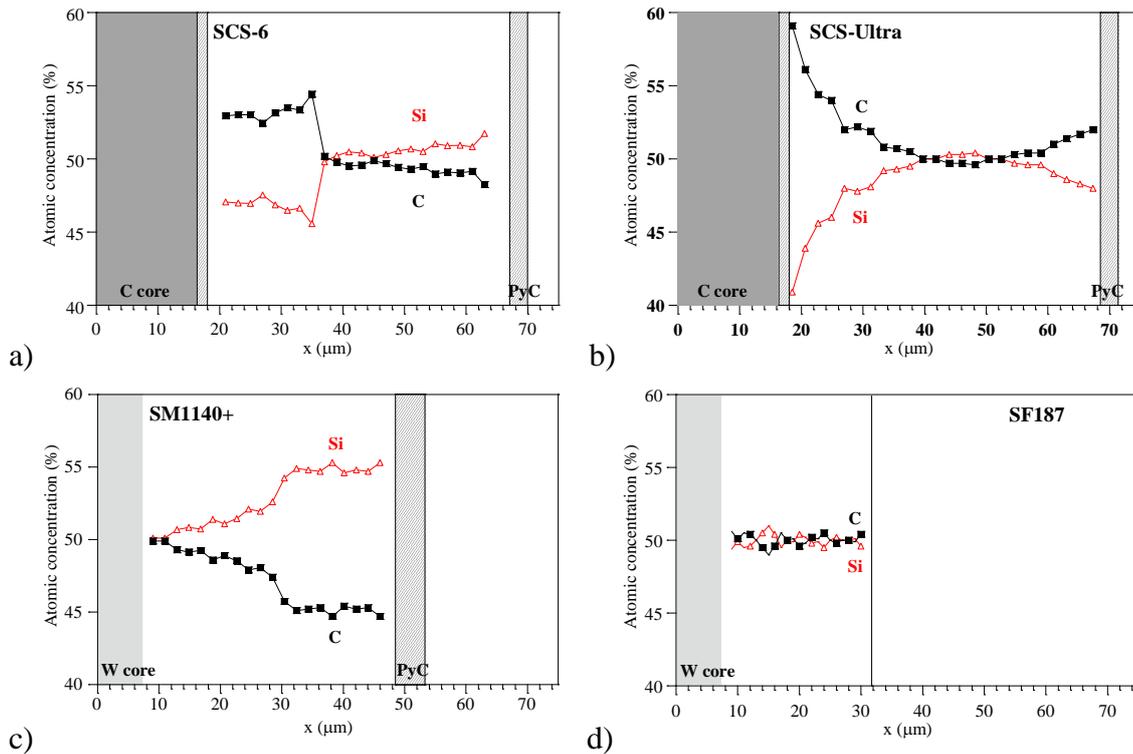


Fig. 2-1: profil radial EPMA des filaments SiC-CVD (a : SCS-6, b : SCS-Ultra, c : SM1140+, d : SF187)

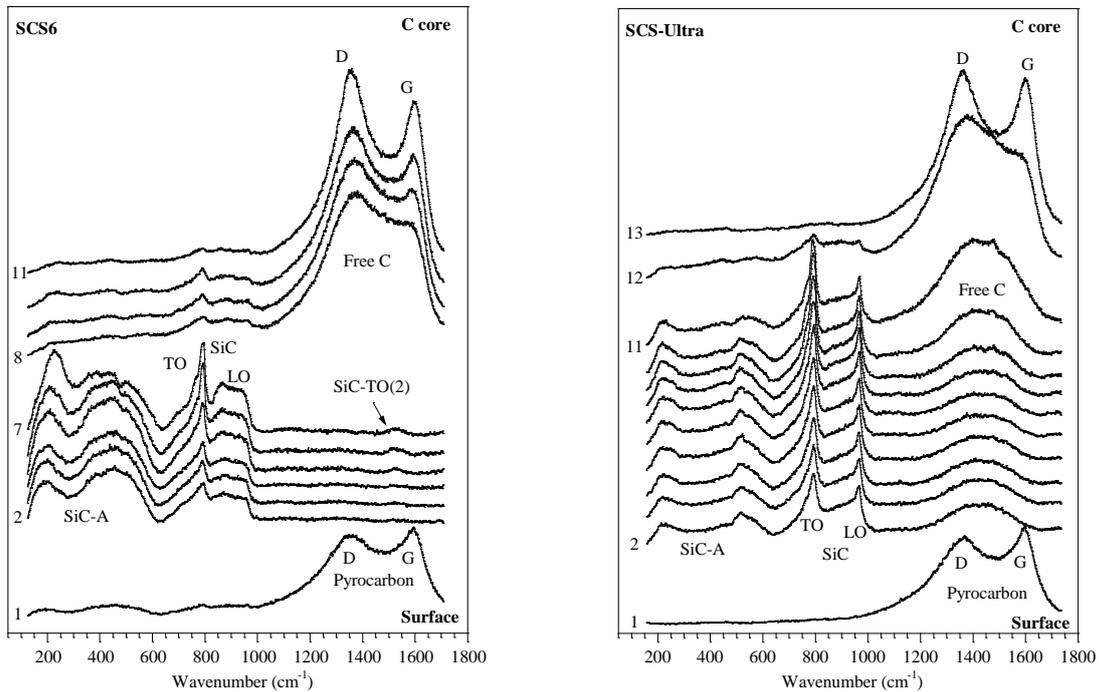


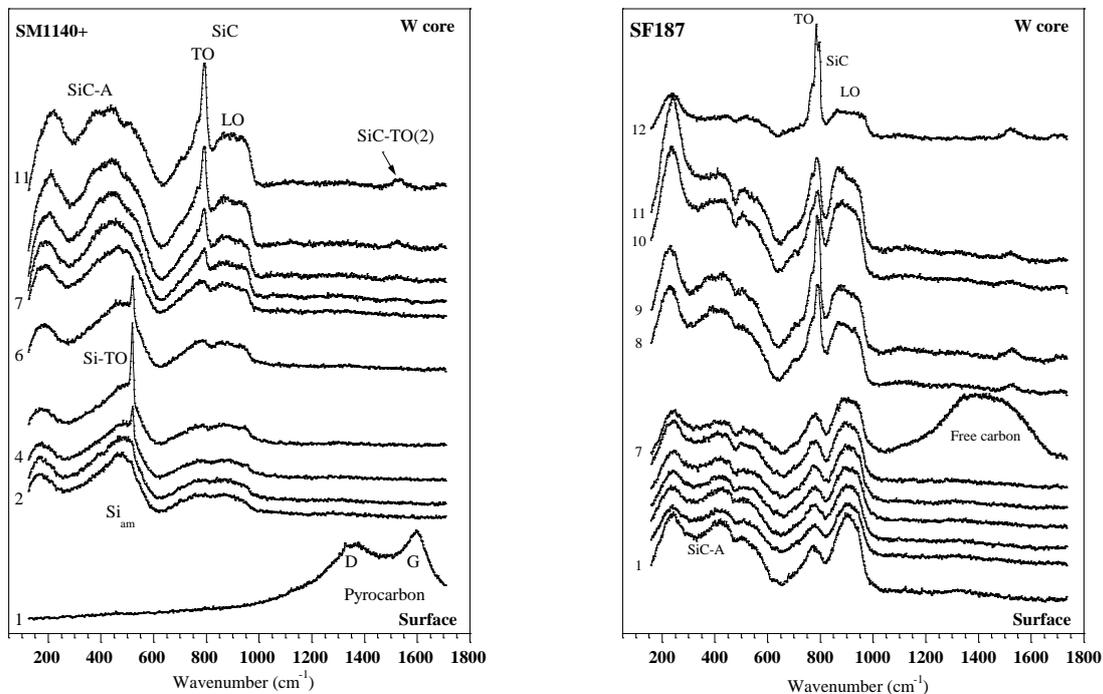
Fig. 2-2a-b : spectres Raman enregistrés le long d'un rayon des filaments SiC-CVD (a : SCS-6, b : SCS Ultra)

Seule une phase de SiC polycristalline peut être mise en évidence dans la gaine de SiC du filament SCS-6 située immédiatement en dessous de l'interphase et jusqu'à une profondeur d'environ  $25\mu\text{m}$  (modes acoustiques  $<650\text{cm}^{-1}$ , pic TO fin à  $796\text{cm}^{-1}$  et composantes larges à  $650-1000\text{cm}^{-1}$ ) [Cho00, Fel68, War01]. De telles caractéristiques traduisent les imperfections de la structure du

SiC-CVD par rapport au  $\text{SiC}_\beta$  (taille de cristallites, joints de grains, polytypisme). L'intensité du pic TO du  $\text{SiC}_\beta$  augmente progressivement de l'extérieur vers l'intérieur du filament, traduisant une augmentation de la taille moyenne des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  (Fig. 2-2a spectres 2 à 7). L'apparition de bandes D et G relatives au carbone dans la partie interne du filament (sur environ  $20\mu\text{m}$ ) est révélatrice d'un excès de carbone libre très significatif (Fig. 2-2a spectres 8 à 11) [Cho00, Fel68, War01].

La phase  $\text{SiC}_\beta$  est nettement discernable en dessous de l'interphase de pyrocarbone du filament SCS Ultra, avec deux pics intenses et étroits à  $793\text{cm}^{-1}$  (mode TO) et à  $967\text{cm}^{-1}$  (mode LO) [Cho01, War01]. Les modes acoustiques du SiC ( $300\text{-}650\text{cm}^{-1}$ ) sont beaucoup moins intenses que pour le filament SCS-6. Ces caractéristiques suggèrent une meilleure perfection cristalline du dépôt de SiC-CVD. La présence des bandes D et G intenses dans la partie interne du filament, près de l'âme de carbone, est révélatrice d'un excès de carbone libre très significatif (Fig. 2-2b spectres 10 à 13). Conformément aux profils EPMA, l'intensité des bandes relatives au carbone chute rapidement en s'éloignant du centre du filament. Elles ne forment plus qu'une seule bande très large et très peu intense vers le milieu du dépôt, caractéristique d'un carbone amorphe.

Les spectres de la gaine de SiC du filament SM1140+, située immédiatement en dessous de l'interphase, sont sensiblement différents de ceux enregistrés pour le filament SCS-6. Le  $\text{SiC}_\beta$  est bien mis en évidence au niveau de la gaine de SiC située immédiatement en dessous de l'interphase, mais l'absence d'un pic TO bien défini et la présence de bandes acoustiques et optiques particulièrement larges traduisent une forme beaucoup moins cristallisée (vraisemblablement nanocristallisée) [Cho00]. En outre, une nouvelle composante large et intense attribuée à du silicium amorphe est visible à  $400\text{-}550\text{cm}^{-1}$ . Un pic intense et très étroit apparaît à  $520\text{cm}^{-1}$  à partir d'environ  $5\text{-}10\mu\text{m}$  de l'interface SiC/pyrocarbone (Fig. 2-2c spectres 4 à 6), caractéristique du silicium cristallisé (mode TO). Le pic TO du SiC s'affine et son intensité augmente régulièrement de la périphérie vers le centre du filament, traduisant une augmentation de la taille moyenne des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  (Fig. 2-2c spectres 7 à 11) [Che99, Cho00]. Contrairement au filament SCS-6 et SCS Ultra, aucune trace de carbone libre n'est décelable dans toute l'épaisseur du dépôt de SiC.



c) d)  
Fig. 2-2c-d : spectres Raman enregistrés le long d'un rayon des filaments SiC-CVD  
(c : SM1140+, d : SF187)

L'absence de bandes caractéristiques du silicium et la quasi-absence de bandes relatives au carbone confirment la composition stœchiométrique du filament SF187 (Fig. 2-2d). Il faut toutefois signaler l'existence, très localement (sur environ  $2\mu\text{m}$ ), d'une très faible quantité de carbone libre vers le milieu du dépôt, (Fig. 2-2d, spectres 7). Le pic TO du SiC s'affine et son intensité augmente de l'extérieur vers le centre du filament. Cette évolution n'est pas régulière mais abrupte, avec une microstructure du SiC très bien cristallisée vers la partie centrale du dépôt (Fig. 2-2d, spectres 8 à 12), une autre nettement moins organisée vers l'extérieur (Fig. 2-2d, spectres 1-6), les deux parties étant séparées par la zone de transition étroite de SiC-CVD riche en carbone (spectres 7).

### 2-2-2 Analyses thermomécaniques

Les différents filaments ont été caractérisés d'un point de vue thermomécanique à l'aide d'analyses dilatométriques à haute température. Le comportement thermomécanique des filaments a été discuté à la lumière des caractéristiques physicochimiques décrites précédemment. Une méthode originale de mesure dilatométrique sur filament unitaire en tension a été développée et utilisée dans le cadre de cette étude. L'appareillage utilisé est un analyseur thermomécanique permettant de faire des mesures jusqu'à  $2400^\circ\text{C}$ , sous atmosphère inerte [Cho05].

La déformation du filament SCS-6 augmente de façon linéaire de l'ambiante à  $1600^\circ\text{C}$ , avec un coefficient de dilatation stable aux alentours de  $5.10^{-6}\text{K}^{-1}$  (Fig. 2-3a). Une légère chute de la déformation intervient à environ  $1350\text{-}1420^\circ\text{C}$  ( $\Delta\varepsilon=-0,06\%$ ), réversible mais formant une boucle d'hystérésis au cours du refroidissement ( $1350\text{-}1380^\circ\text{C}$ ). Ce phénomène déjà décrit par d'autres auteurs est attribué à la fusion du silicium libre qui serait présent en faible quantité dans le filament SCS-6 [Lar93] et en particulier dans sa partie externe, comme semble l'indiquer l'analyse EPMA. La fusion du silicium ( $1410^\circ\text{C}$ ), qui s'accompagne d'une contraction, provoquerait un retrait sensible du filament, discernable par TMA. Le décalage de la température de solidification pourrait être attribuable à l'existence de contraintes résiduelles d'origine thermique (coefficients de dilatation différentiels :  $\alpha_{\text{SiC}}=5,2.10^{-6}\text{K}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{Si}}=3.10^{-6}\text{K}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  et/ou changement d'état :  $\Delta V/V_{\text{Si}}=9\%$  à la solidification).

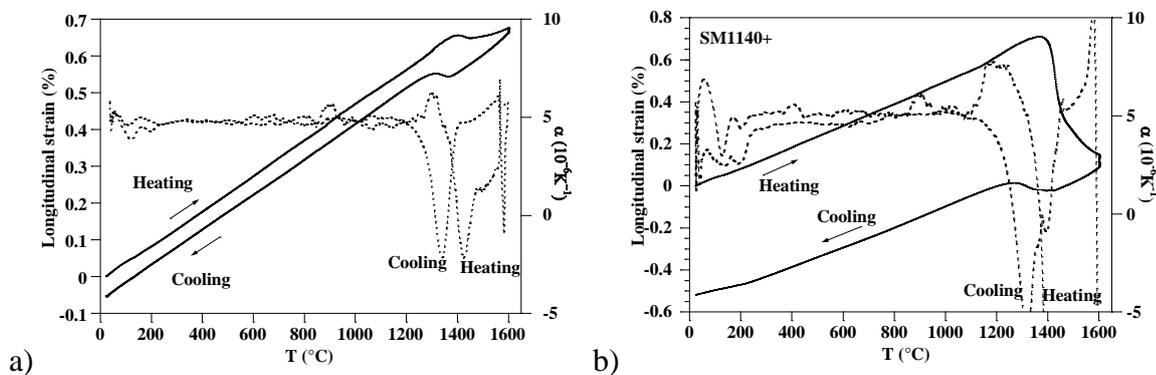


Fig. 2-3a-b : Dilatation thermique longitudinale des filaments SiC-CVD (a : SCS-6, b : SM1140+)

Le comportement thermique du filament SM1140+ se distingue notablement de celui du filament SCS-6 (Fig. 2-3b-3c). Le même phénomène de contraction est observé aux alentours de  $1350\text{-}1420^\circ\text{C}$  mais avec une amplitude considérablement plus grande. Un phénomène analogue d'hystérésis est observé, mais la contraction/dilatation est cette fois-ci largement irréversible. Le coefficient de dilatation des deux filaments demeure voisin de celui du filament SCS-6 pour des températures inférieures à  $1200^\circ\text{C}$ , aussi bien à température croissante que décroissante ( $\alpha_1 \approx 5.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ). Après retour à l'ambiante, la déformation résiduelle est de  $\Delta\varepsilon=-0,5\%$  pour le filament SM1140+. Là encore, un tel comportement est consécutif à la présence de silicium libre mise en évidence par EPMA et RMS. L'amplitude du retrait aux alentours de  $1400^\circ\text{C}$  est due à la quantité de silicium libre particulièrement grande dans le filament SM1140+ (10% at. à la périphérie du dépôt).

Les filaments SCS-Ultra et SF187 se comportent de façon similaire. Aucun phénomène de contraction-dilatation n'est observé vers 1400°C, confirmant l'absence de silicium libre, comme l'ont montré les analyses physicochimiques. Le coefficient de dilatation longitudinale reste proche de  $\alpha_l \approx 5.10^{-6} \text{K}^{-1}$ , valeur cohérente avec celle de SiC.

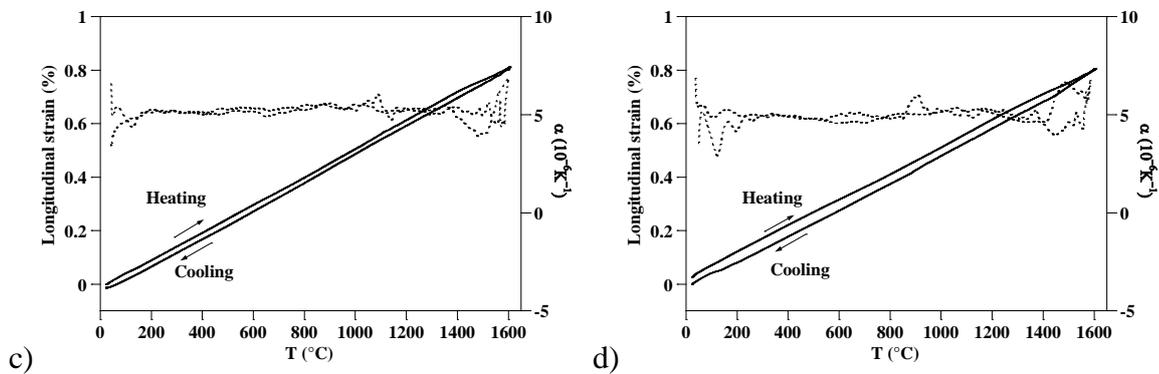


Fig. 2-3c-d : Dilatation thermique longitudinale des filaments SiC-CVD (c : SCS-Ultra, d : SF187)

### 2-2-3 Conclusion

Les filaments SM1140+ contiennent une quantité de silicium libre considérablement plus élevée que le filament SCS-6. Cet excès de silicium ne présente aucun inconvénient tant que la température d'utilisation des filaments est limitée à 800-900°C, température de densification des CMT. Au contraire, il est souvent associé à une microstructure très fine et sans défauts du SiC-CVD et par conséquent à une résistance à la rupture à l'ambiante élevée. Il se traduit tout au plus par une diminution sensible du module d'Young des filaments ( $E_{SM1140+} = 380 \text{ GPa}$  contre  $E_{SiC} = 420 \text{ GPa}$  et  $E_{Si} = 170 \text{ GPa}$ ) mais qui ne compromet pas leur utilisation comme renfort des CMT.

Il en va tout autrement pour une application à très haute température telle que le procédé d'EGV. En effet, la fusion du silicium à 1410°C induit un comportement thermomécanique et physicochimique très pénalisant. Outre une grande sensibilité au fluage dès 1000°C et une chute du module d'Young, la déformation et le coefficient de dilatation sont fortement altérés par la fusion du silicium. Les filaments subissent un important retrait, irréversible dans les conditions de mesure par TMA, qui est lié à une décomposition du filament par fusion et réaction avec l'interphase de pyrocarbone.

L'instabilité du filament SM1140+, liée à la présence de silicium libre, s'est avérée incompatible avec le procédé d'EGV. Pour s'affranchir de ce phénomène, un moyen consiste à remplacer les filaments SM1140+ par des filaments stables d'un point de vue thermodynamique, c.-à-d. constitués de SiC-CVD stoechiométrique ou excédentaires en carbone. Ces travaux menés au DERA par R.A. Shatwell ont donné lieu à la réalisation de divers filaments expérimentaux décrits ici. Certains d'entre eux, dont le filament SF187, sont effectivement dépourvus de silicium libre et présentent une stabilité thermique largement accrue. Par ailleurs, le LCTS a engagé, en relation avec l'ICMCB (UPR9048), un programme de recherche visant à mieux comprendre les mécanismes conduisant au co-dépôt de silicium ou de carbone lors de l'élaboration de SiC-CVD (stage post-doctoral d'O. Feron). Ce travail est consacré à l'élaboration de filaments modèles de SiC-CVD et aux relations entre les conditions de synthèse (température, gaz précurseurs), la cinétique, la composition, la microstructure et les propriétés mécaniques.

### 2-3 Elaboration de filaments de SiC par CVD : modélisation d'un réacteur de dépôt sur filament

Cette partie décrit des résultats sur la modélisation du procédé de dépôt de SiC en réacteur à parois froides. Ce travail de modélisation/simulation a été réalisé en quelques mois fin 1999-début 2000

par O. Féron, dans le cadre d'un post-doctoral cofinancé SNECMA/CNRS (O. Féron a démissionné à mi-contrat). N'y ayant pas directement contribué, je ne décris que très brièvement les conditions et hypothèses de travail et les principaux résultats utiles à la compréhension du procédé. Les calculs ont été effectués à l'aide des logiciels Gambit (génération du maillage) et Fluent 4.51 (calculs d'aérothermochimie).

La géométrie utilisée pour les premières simulations consiste en un réacteur tubulaire de diamètre intérieur  $\varnothing=16\text{mm}$  et de longueur  $L=480\text{mm}$  enfermant, le long de l'axe central, un filament de  $140\mu\text{m}$  de diamètre. Cette géométrie correspond en fait à celle du réacteur employé pour réaliser les dépôts de SiC-CVD sur monofilaments (voir partie suivante) et est proche de celle du réacteur S. Boiteau-Auvray pendant sa thèse [Boi97]. Le maillage correspondant (2D axi-symétrique) comporte en tout plus de 4200 cellules. Il est raffiné dans les régions proches de l'entrée, de la sortie et des parois (surface du filament et paroi interne du tube).

Dans la plupart des cas, la vitesse d'entrée du gaz a été fixée à  $0,05\text{ms}^{-1}$  ce qui correspond à un débit total ( $\text{H}_2+\text{DCMS}$ ) de  $500\text{cm}^3/\text{min}$ , classique pour ce genre d'expérience [Boi97]. Pour tous les calculs, les fractions molaires d'hydrogène et de DCMS à l'entrée du réacteur ont été fixées à 0,7 et 0,3 respectivement et la température du mélange a été prise égale à 300K. La pression a toujours été fixée à 101,3kPa.

Les constantes physiques nécessaires à l'établissement du modèle ont été identifiées ou calculées. Les capacités calorifiques des gaz ( $C_p$ ) en fonction de la température (de 300 à 1600K) ont été représentées par des lois polynomiales établies à partir de données expérimentales ou théoriques [Cha98-Gur89]. Ce travail a été fait pour les diverses espèces gazeuses susceptibles d'intervenir dans le modèle, à savoir DCMS,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ .

Un travail important a été réalisé pour la détermination des paramètres de Lennard-Jones servant à la définition des propriétés de transport des gaz, c.-à-d. viscosités, conductivités thermiques et coefficients de diffusion. Ces paramètres ont été déterminés à partir de la température d'ébullition et du volume molaire du liquide  $T_b$  et  $V_b$  [Rei87]., en vérifiant que les valeurs étaient cohérentes avec celles trouvées à l'aide d'autres méthodes [Chem].

Les différents phénomènes physiques et chimiques ont été pris en compte de façon progressive, depuis de simples calculs de l'écoulement d'un mélange gazeux bicomposant, jusqu'à des simulations incluant diffusion thermique et multicomposante, réaction homogène et transfert thermique par conduction/convection et radiation au niveau des parois.

### 2-3-1 Températures fixées aux parois

Dans un premier temps, les phénomènes de transfert thermique n'ont été pris en compte que depuis les parois vers le gaz (températures des parois fixées comme conditions aux limites). La température du filament a été fixée à 1400K ( $1127^\circ\text{C}$ ), la température des pièces maintenant le filament à 300K et la température de la paroi en verre suit un profil longitudinal déterminé à partir des résultats de Kassemi et coll. [Kas93]. La température maximale atteinte sur la paroi est supposée être de 600K.

Les champs de vitesse, de fraction molaire de DCMS et de température ont été calculés à trois différents niveaux de sophistication : (1) seule la convection et la diffusion massique des espèces ont été prises en compte, (2) = (1) + diffusion thermique et (3) = (2) + effet de la gravité.

En raison du fort gradient thermique radial (cas (2)), l'espèce lourde (le DCMS) est repoussée contre la paroi froide alors que le gaz proche du filament s'enrichit en hydrogène. Le gradient radial de densité du gaz, déjà affecté par le gradient radial de température, se trouve donc largement modifié. Sous l'effet de la gravité (cas (3)), la partie dense du gaz, proche de la paroi du réacteur, « tombe », contraignant la partie peu dense du gaz à remonter le long du filament (Fig. 2-4a). Le phénomène de convection est très accentué par l'effet de la thermodiffusion. Il se crée une boucle de recirculation sur toute la longueur du réacteur, qui accentue la modification du champ de la fraction molaire de DCMS et surtout altère le champ de température. L'effet combiné de la thermodiffusion et de la gravité est important, surtout lorsque la vitesse d'entrée du gaz est faible. Il

ne peut être négligé dans ce problème où il existe un fort gradient thermique radial et une grande différence dans les masses molaires des espèces introduites dans le réacteur ( $H_2$  et DCMS).

### 2-3-2 Réaction chimique homogène

Afin d'aborder le phénomène de la chimie homogène, la décomposition (d'ordre 1) du DCMS, avec formation de méthane et de  $SiCl_2$ , a été introduite dans le modèle :



Cette réaction introduit deux espèces supplémentaires dans notre modèle, mais elle ne prétend pas représenter correctement la chimie du système. D'autre part, aucune réaction hétérogène n'a été prise en compte. Les paramètres cinétiques utilisés sont issus de la thèse de S. Puntambekar ( $E_a=136 \text{ kJmol}^{-1}$  et  $k_0=1,258 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ) [Pun95].

La simulation montre la décomposition progressive du DCMS, au fur et à mesure que le gaz progresse dans le réacteur, en même temps que la formation de  $CH_4$  et de  $SiCl_2$ . Un effet de dilution lié à la réaction (1) (deux moles de gaz produites pour une mole de DCMS consommée) se traduit par une diminution de la fraction molaire d'hydrogène le long du réacteur.  $CH_4$  a tendance à s'accumuler davantage que  $SiCl_2$  près du filament, sous l'effet de la diffusion thermique.

### 2-3-3 Effet de la vitesse d'entrée des gaz

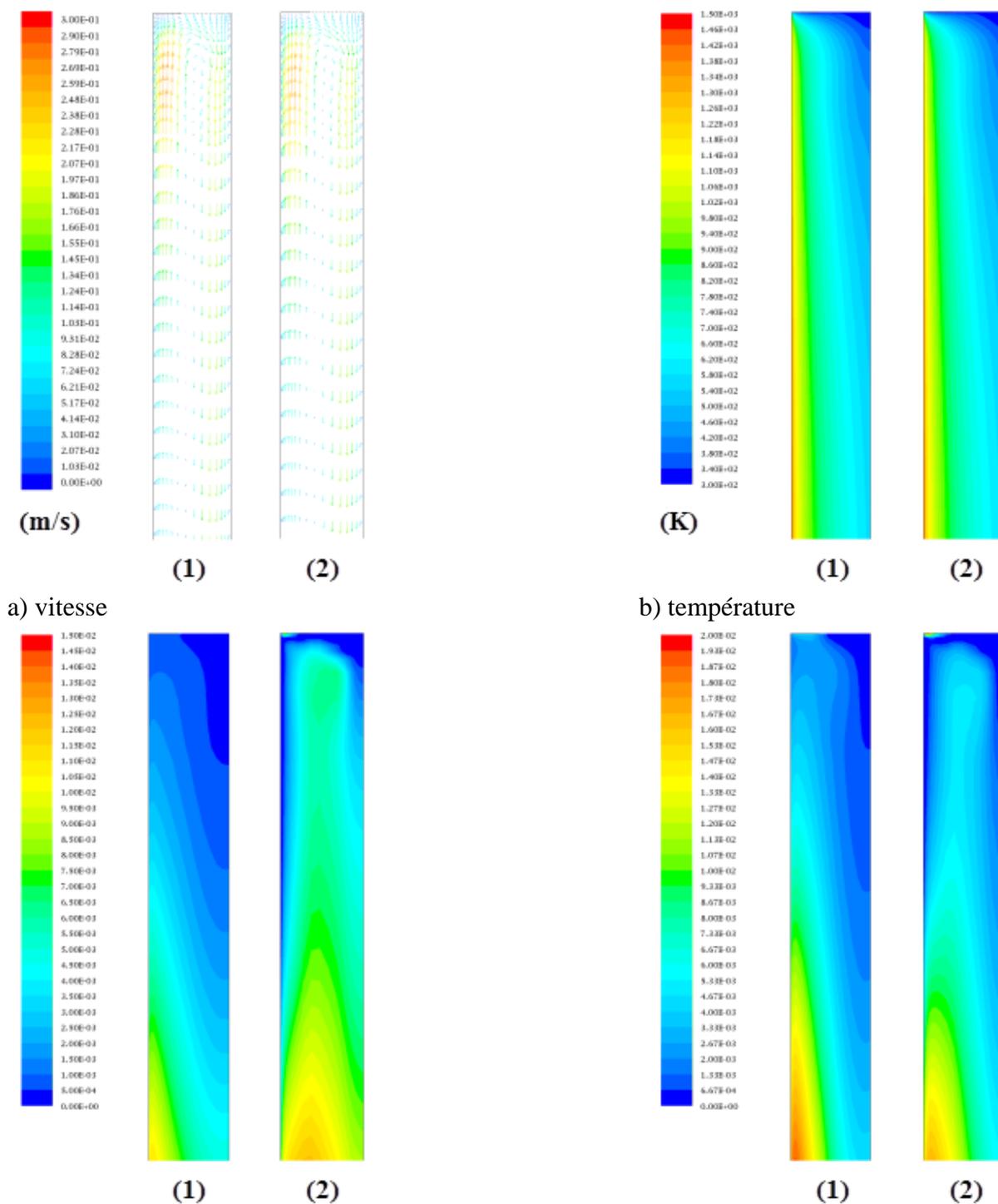
L'effet de la vitesse d'entrée du gaz sur le champ de vitesse dans le réacteur modèle a été étudié ( $v=0,05, 1$  et  $5 \text{ ms}^{-1}$ ). En effet, pour le réacteur industriel, elle est beaucoup plus élevée que pour le réacteur employé dans la précédente partie.

Pour la valeur référence de  $5 \text{ cm/s}$ , on observe des vitesses "positives" dans la partie du volume proche de la paroi du réacteur et des vitesses "négatives" dans la partie proche du filament. Pour les vitesses d'entrée supérieures à  $0,05 \text{ ms}^{-1}$ , le profil radial de vitesse devient parabolique, mais reste déformé sous l'effet de la gravité, avec des vitesses plus importantes dans la partie proche de la paroi froide. Une boucle de recirculation subsiste très localement à la jonction entre le filament et l'électrode. De telles boucles de recirculation sont susceptibles d'apparaître très localement dans le réacteur industriel, notamment au niveau des liaisons entre les portions cylindriques.

### 2-3-4 Prise en compte du transfert de chaleur au niveau des parois et des coefficients de diffusion multicomposant

Dans ce cas de figure, les conditions aux limites fixées pour les calculs n'étaient plus des températures mais des flux de chaleur. Le gaz est donc désormais chauffé par un flux de chaleur à la surface du filament ( $6 \cdot 10^5 \text{ W/m}^2$ ). La paroi du réacteur est supposée être uniquement chauffée par conduction à travers le gaz et l'effet du rayonnement depuis le filament a donc été négligé. Convection et rayonnement ont été pris en compte pour le refroidissement du tube avec, comme paramètres, un coefficient de transfert convectif  $h_{\text{conv}}$  de  $10 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$  (évalué d'après la loi empirique de Kassemi et coll. [Kas93]) et une émissivité de la paroi externe prise à  $0,8$  (typique pour un verre borosilicaté à  $500\text{K}$ ). D'autre part, la paroi a été supposée isotherme (c.-à-d. pas de gradient de température dans l'épaisseur de la paroi). Cette approximation a été justifiée par la comparaison des résistances à la conduction thermique du gaz et de la paroi du réacteur.

Les résultats présentés à la Figure 2-4 correspondent à des simulations qui associent un traitement plus élaboré de la thermique du réacteur, l'effet d'une réaction homogène, la prise en compte de la diffusion thermique et de la diffusion massique multicomposant. Pour le calcul des coefficients de diffusion multicomposant, deux options de calcul, « approché » ou « complet » ont été utilisées. Les simulations ont été effectuées avec les deux options et la Figure 2-4 permet d'apprécier les différences liées à l'utilisation de l'une ou l'autre (la diffusion multicomposante traitée de façon complète étant très coûteuse en termes de temps de calcul).



a) vitesse b) température  
 c) fraction molaire de CH<sub>4</sub> b) fraction molaire de CH<sub>4</sub>  
 Figure 2-4 : Champs de vitesse (a), de température (b) et des fractions molaires de CH<sub>4</sub> (c) et SiCl<sub>2</sub> (d) à l'entrée du réacteur. Diffusion multicomposante approchée (1) et complète (2)

Il n'existe que peu de différences entre les deux simulations pour les champs de température et de vitesse (Fig. 2-4a-4b). Ceci est dû à des modifications locales de la composition et donc de la conductivité thermique du gaz. Les différences les plus notables sont celles des champs de fractions molaires des espèces produites (CH<sub>4</sub> et SiCl<sub>2</sub>), en particulier au voisinage du filament. Les figures 4c et 4d montrent, qu'à l'entrée du réacteur, ces deux espèces sont davantage rejetées du filament dans le cas du calcul complet. Il en va de même pour SiCl<sub>2</sub> dans le reste du réacteur, mais pas pour CH<sub>4</sub> qui a, au contraire, une légère tendance à s'accumuler davantage près du filament (Fig. 2-4c). Cependant, les différences entre les fractions molaires d'intermédiaires réactionnels au voisinage du

filament calculées avec les deux options restent relativement faibles. L'erreur n'est que de l'ordre de quelques pour cent avec le calcul approché et il est donc raisonnable d'utiliser cette option pour le calcul des coefficients de diffusion multicomposants.

### 2-3-5 Conclusion

Une modélisation de la thermique d'un réacteur de dépôt de SiC sur monofilament a été effectuée, en utilisant un modèle chimique homogène simplifié de la décomposition du DCMS ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$ ) en  $\text{CH}_4$  et  $\text{SiCl}_2$ . Le gradient thermique radial du réacteur génère un phénomène important de thermodiffusion, c.-à-d. les espèces lourdes (DCMS  $\text{SiCl}_2$  et dérivés) sont repoussées vers la paroi externe alors que les espèces légères ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) se concentrent près de la surface du filament. Il apparaît également une boucle de recirculation qui altère les champs de concentrations et de température. Ces données, et notamment les profils de concentration, seront particulièrement utiles pour expliquer la composition chimique des dépôts de SiC-CVD à partir du mélange DCMS+ $\text{H}_2$ , ainsi que l'influence de l'addition de propylène dans la phase gazeuse.

### 2-4 Elaboration de filaments de SiC par CVD : étude cinétique et caractérisation

Ce travail avait pour but d'accompagner d'un point de vue fondamental les travaux menés au DERA sur la réalisation d'un nouveau filament de SiC-CVD de composition proche de la stoechiométrie et donc adapté à l'enduction à grande vitesse [Cho01]. L'objectif était d'évaluer les gradients de température et des caractéristiques de la phase gazeuse (concentration, vitesse) afin de les corréliser avec la nature du solide déposé. Cette étude consistait en une utilisation comparée du DCMS pur dilué dans l'hydrogène et de DCMS/ $\text{H}_2$  additionné de propylène  $\text{C}_3\text{H}_6$ , comme précurseur de SiC. Elle comprend une étude cinétique du dépôt de SiC sur substrat filamentaire fixe et la caractérisation des matériaux déposés (composition, microstructure).

L'appareillage de CVD permettant d'obtenir les dépôts filamentaires est schématisé à la Figure 2-5 [Fer02]. Le précurseur utilisé pour le dépôt de SiC est le dichlorométhylsilane (DCMS). Le DCMS est porté à  $21^\circ\text{C}$  à l'aide d'un bain thermostaté et entraîné par un gaz vecteur ( $\text{H}_2$ ). La pression partielle de DCMS à la sortie du bulleur est supposée égale à la tension de vapeur saturante à  $21^\circ\text{C}$ , soit 49kPa. Deux mélanges gazeux différents ont été considérés comme précurseurs de SiC. Leurs compositions volumiques étaient (1) 30% DCMS + 70%  $\text{H}_2$  et (2) 30% DCMS + 12%  $\text{C}_3\text{H}_6$  + 58%  $\text{H}_2$ . Le débit total et la pression totale étaient fixés dans tous les cas respectivement à  $600\text{cm}^3/\text{min}$  et 101,3kPa.

Une vanne 4-voies est placée à l'entrée du réacteur de façon à chauffer le filament sous atmosphère inerte (mélange  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) avant d'introduire le mélange réactif. Le rapport  $\text{H}_2/\text{Ar}$  est ajusté afin d'obtenir une conductivité thermique similaire au mélange réactif pour garder la température du filament constante. Ce système permet ainsi une introduction rapide du mélange réactif de composition stabilisée dans un réacteur où les gradients thermiques sont préétablis.

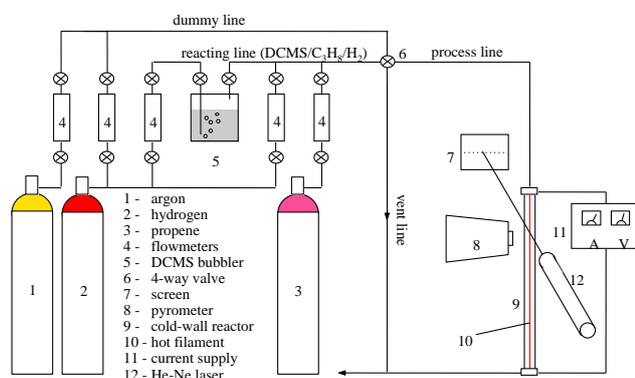


Figure 2-5: Appareillage de CVD sur substrat monofilamentaire

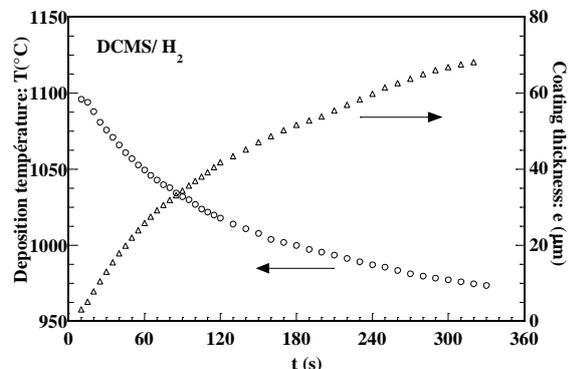


Figure 2-6: Mesures *in situ* de la température (T) et de l'épaisseur du dépôt (e)

Les dépôts sont réalisés dans un réacteur à paroi froide constitué d'un tube de verre (L=480mm; Ø=16mm) en position verticale. Le mélange gazeux est injecté en haut du réacteur et évacué par le bas. Le dépôt s'effectue sur un filament fixe (filaments SCS-6, Textron), chauffé par effet Joule à l'aide d'une alimentation opérant à courant constant.

Le réacteur a été instrumenté de façon à pouvoir suivre in-situ la température et le diamètre du filament au cours du dépôt. L'évolution de la température est suivie à l'aide d'un pyromètre optique bichromatique. L'augmentation du diamètre du filament, donc de l'épaisseur du dépôt, est suivie par mesure interférométrique. Un laser He-Ne et un écran sont disposés de part et d'autre du réacteur, perpendiculairement au filament. L'interaction entre le faisceau laser et le filament produit une Figure 2-d'interférence sur l'écran. Le diamètre du filament ( $\varnothing$ ) est déduit à partir de la largeur des interférences  $i$  par la formule :  $\varnothing = 2\lambda D/i$ , où  $\lambda$  est le diamètre du filament,  $\lambda$  la longueur d'onde du laser (632,8nm),  $D$  la distance entre l'écran et le filament (0,3m). La Figure 2-d'interférence est enregistrée à l'aide d'une caméra vidéo. L'enregistrement du film permet l'analyse précise des données  $\varnothing=f(t)$ . Les mesures de température et de diamètre sont effectuées à des positions voisines, à environ 10cm de l'entrée du réacteur. Les échantillons destinés aux analyses physicochimiques sont prélevés dans cette même zone. Cet appareillage permet d'enregistrer en temps réel en fonction du temps la température de surface du filament ( $T$ ), son diamètre et donc l'épaisseur du dépôt ( $e$ ) (Fig. 2-6). La vitesse de dépôt ( $k_D$ ) est déterminée en dérivant l'épaisseur en fonction du temps.

### 2-4-1 Etude cinétique

Un exemple de mesures *in situ* de  $T$  et  $e$  lors d'un dépôt est présenté Figure 2-6. L'augmentation du diamètre du filament conduit à une chute de la température de surface du filament (Figure 2-7). Ce phénomène est consécutif à une augmentation des pertes d'énergie thermique par rayonnement et conduction/convection (due à l'augmentation de la surface du filament), la puissance apportée par effet Joule demeurant quasiment constante.

La vitesse de dépôt ( $k_D$ ) est reportée en fonction de l'inverse de la température absolue dans un diagramme d'Arrhénius (Fig. 2-8).

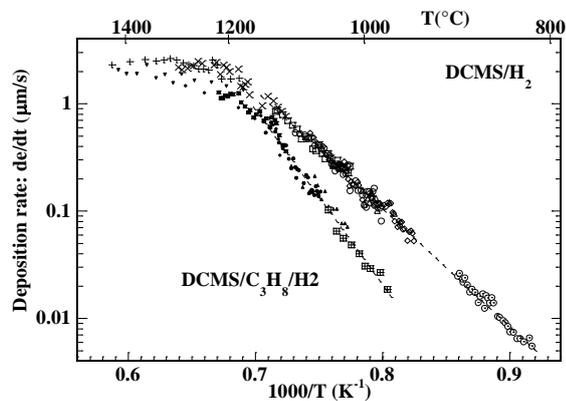
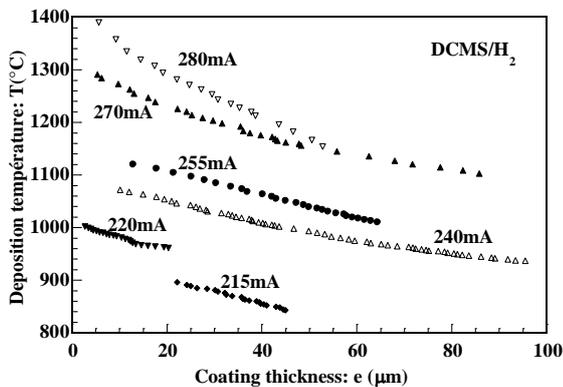


Figure 2-7: Relation température/épaisseur lors de la CVD sur monofilament (mélange DCMS/H<sub>2</sub>)

Figure 2-8: Constantes de vitesses de dépôt ( $k_D$ ) lors de la CVD sur monofilament

Pour  $T < 1150^\circ\text{C}$  et pour les deux mélanges réactifs, la vitesse de dépôt dépend fortement de la température. Par contre, pour  $T > 1150^\circ\text{C}$ , la cinétique présente une très faible énergie d'activation (Fig. 2-8). A basse température ( $T < 1150^\circ\text{C}$ ) les vitesses de dépôt obtenues à partir du mélange DCMS/H<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> sont globalement inférieures et l'énergie d'activation est supérieure aux valeurs obtenues à partir de DCMS/H<sub>2</sub>. L'écart entre les valeurs de  $k_D$  diminue lorsque la température augmente. Les valeurs des énergies d'activation et des facteurs pré-exponentiels sont reportées dans le Tableau 2-1.

### 2-4-2 Caractérisation

La composition chimique élémentaire des dépôts a été évaluée à l'aide d'analyse par EPMA. Les analyses ont été réalisées le long de l'épaisseur du dépôt, sur des sections transverses polies. En couplant ces données avec les mesures locales de température, l'évolution du rapport atomique C/Si en fonction de la température peut être déduites pour chaque condition (Fig. 2-9).

		T<1150°C	T>1150°C
DCMS/H <sub>2</sub>	E <sub>a</sub> (kJmol <sup>-1</sup> )	205±5	20±5
	k <sub>0</sub> (µms <sup>-1</sup> )	5 10 <sup>7</sup>	13
DCMS/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /H <sub>2</sub>	E <sub>a</sub> (kJmol <sup>-1</sup> )	315±10	25±10
	k <sub>0</sub> (µms <sup>-1</sup> )	3 10 <sup>11</sup>	30

Tableau 2-1: Energie d'activation apparente et facteur pré-exponentiel des constantes de vitesses de dépôt (k<sub>D</sub>) pour la CVD sur monofilament.

D'une manière générale les dépôts issus du mélange DCMS/H<sub>2</sub> présentent un rapport C/Si atomique très inférieur à 1 (C/Si<sub>at</sub>=0,45-0,70), suggérant la présence de silicium libre. C/Si<sub>at</sub> augmente sensiblement lorsque la température augmente de 850°C à environ 1150°C, pour atteindre une valeur proche de 0,7, puis diminue à nouveau de 1150°C à 1400°C.

Les dépôts issus du mélange DCMS/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/H<sub>2</sub> présentent un rapport atomique beaucoup plus élevé (C/Si<sub>at</sub>=0,80-1,05). Il est inférieur à 1 à basse température (1000°C) et proche, voire supérieur à 1 à haute température.

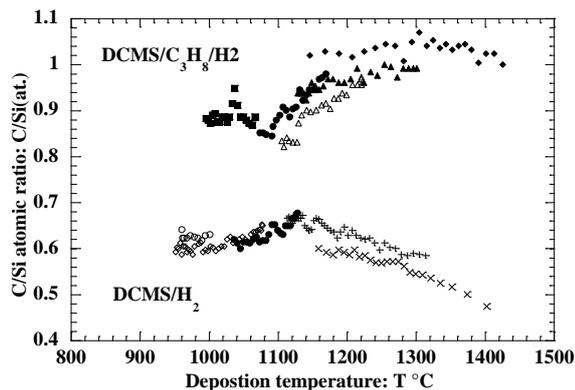


Figure 2-9: Profils radiaux EPMA des dépôts CVD

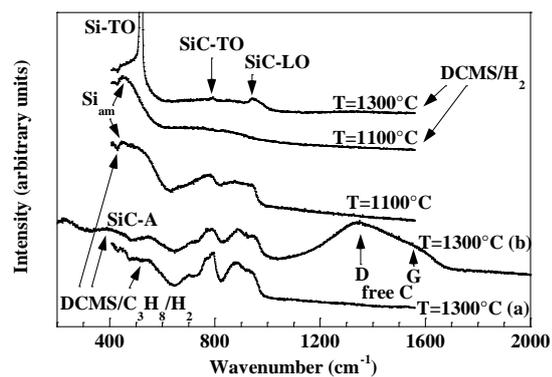


Figure 2-10: Profils radiaux RMS des dépôts CVD

Des analyses par MSR ont été réalisées le long de l'épaisseur des dépôts. Les spectres caractéristiques des conditions d'élaboration (mélange réactif, température) sont représentés à la Figure 2-10. Tous les spectres Raman des dépôts issus du mélange DCMS/H<sub>2</sub> présentent la même dépendance vis-à-vis de la température. Un pic étroit à 520cm<sup>-1</sup> caractéristique du silicium cubique est observé à haute température (T=1300°C, Fig. 2-10). Son intensité décroît avec la température. Il n'apparaît plus en dessous de 1130°C. Seule une bande large à 400-550 cm<sup>-1</sup> attribuable au silicium amorphe est visible à basse température (Si<sub>am</sub>, 1100°C, Fig. 2-10). Des bandes larges et peu intenses à 650-1000cm<sup>-1</sup>, correspondant aux modes TO et LO du SiC et attribuables à une forme nanocristallisée, sont observés à 1300°C. Le pic SiC-TO s'élargit et son intensité diminue régulièrement avec T, traduisant une réduction de la taille moyenne des cristallites de SiC.

Contrairement au cas précédent, les spectres des dépôts obtenus à partir du mélange DCMS/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/H<sub>2</sub> ne présentent pas de bande liée à la présence de silicium libre pour T>1100°C (Fig. 2-10). Les spectres obtenus pour des températures élevées (T=1300°C) font apparaître des bandes multicomposantes bien définies correspondant aux modes TO et LO du SiC (790, 885 et 970cm<sup>-1</sup>). Pour T=1300°C, certains spectres ne montrent aucune autre phase alors que d'autres présentent une

bande très large à  $1000-1600\text{cm}^{-1}$ . Cette bande caractérise une forme de carbone très désordonnée voire amorphe (bande unique au lieu des bandes G et D distinctes). Il n'y a plus trace de carbone libre pour  $T < 1250^\circ\text{C}$ . La diminution de la température se traduit par un élargissement des bandes du SiC, c.-à-d. par une diminution de la taille des cristallites de SiC et l'apparition de silicium libre aux plus basses températures.

De manière générale pour l'ensemble des filaments, l'état de surface des dépôts est lisse pour les basses températures. Pour des températures élevées, la surface des dépôts réalisés à partir du système DCMS/ $\text{H}_2$  est formée de nodules de plusieurs microns mais conservant un aspect lisse à l'échelle nanométrique. Quel que soit T, la surface des filaments réalisés à partir de DCMS/ $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2$  ne présente pas de tels nodules. En revanche, elle devient de plus en plus rugueuse à l'échelle nanométrique à haute température, avec l'apparition de facettes dont la taille augmente avec T.

L'étude *in situ* de la CVD sur monofilament à partir du mélange DCMS/ $\text{H}_2$  met en évidence deux régimes cinétiques avec une transition autour de  $1150^\circ\text{C}$ . Le domaine des basses températures correspond à un régime limité par les réactions chimiques. Dans de telles conditions ( $T > 800^\circ\text{C}$ ), le DCMS est décomposé [Pun95] et la cinétique est contrôlée par les réactions de surface plutôt que par les réactions homogènes. Le domaine des hautes températures se caractérise par une très faible énergie d'activation caractéristique d'un régime de transfert de masse, c.-à-d. contrôlé par la diffusion d'espèces réactives vers le substrat. Le large excès de silicium déposé à partir du DCMS est dû à la dilution dans  $\text{H}_2$ , favorisant la déchloration des espèces intermédiaires siliciés ( $\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_2$ ) et défavorisant la déshydrogénation des espèces précurseurs de carbone ( $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_4$ ). En régime de transfert de masse, la vitesse de croissance est généralement supérieure à la vitesse de nucléation [Les95]. La transition entre les deux régimes cinétiques pourrait être liée au changement de l'état de cristallisation du silicium dans les dépôts intervenant à la même température. La diminution du rapport C/Si(at.) avec l'augmentation de la température peut être expliquée par un effet de dilution du DCMS dans  $\text{H}_2$  (favorisant le co-dépôt de silicium libre). Les forts gradients thermiques entre le filament et la paroi froide du réacteur donnent lieu à un phénomène de thermodiffusion qui se traduit par un appauvrissement en espèces lourdes (DCMS et ses dérivés siliciés) à proximité du filament et un enrichissement près de la paroi (voir partie précédente), cet effet s'accroissant avec la température du filament.

L'addition de propylène dans la phase gazeuse se traduit par une diminution de la vitesse de croissance et une augmentation de l'énergie d'activation en régime limité par les réactions de surface et par une augmentation du rapport C/Si(at.). Ce phénomène pourrait être attribué aux réactions entre les espèces siliciées et  $\text{C}_3\text{H}_6$  (ou ses dérivés) pour former des espèces plus lourdes, défavorisant le co-dépôt de silicium libre. Cette hypothèse est confortée par l'observation de produits solides dans la phase gazeuse froide et se condensant sur la paroi, ce phénomène se traduisant par une diminution du rendement du dépôt. L'analyse *in situ* par FTIR de la pyrolyse du DCMS a également montré que l'addition de  $\text{C}_3\text{H}_6$  favorise la décomposition du DCMS.  $\text{C}_3\text{H}_6$  (et ses dérivés hydrogénés insaturés) pourrait réagir avec les espèces siliciées (par ex. les radicaux  $\text{SiHCl}_2$ ,  $\text{SiCl}_2$ ) pour former des oligomères carbosilanes. L'énergie d'activation élevée pourrait s'expliquer par l'existence d'un chemin réactionnel plus complexe, incluant des intermédiaires carbonés très insaturés tels que  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

La RMS a montré que quelle soit la composition de la phase gazeuse, l'augmentation du taux de silicium libre est directement associée à la décroissance de la taille des cristaux de SiC. Le silicium co-déposé au joints de grains inhibe la croissance cristalline pendant le dépôt y compris à haute température.

### 2-4-3 Conclusion

L'étude cinétique *in-situ* du dépôt de SiC-CVD à partir de mélanges DCMS/ $\text{H}_2$  et DCMS/ $\text{C}_3\text{H}_6/\text{H}_2$  a été effectuée. Elle a mis en évidence un domaine où la cinétique est gouvernée par les réactions chimiques de surface à basses températures ( $T < 1150^\circ\text{C}$ ) et un domaine gouverné par la diffusion d'espèces réactives vers le substrat (régime de transfert de masse) pour les plus hautes

températures ( $T > 1150^\circ\text{C}$ ). L'ajout de propylène dans la phase gazeuse réactive a pour effet de diminuer la vitesse de dépôt, d'augmenter l'énergie d'activation (en régime limité par les réaction de surface) et de diminuer la teneur en silicium dans le dépôt. La forte dilution du DCMS dans  $\text{H}_2$  favorise le co-dépôt de silicium ( $\text{C}/\text{Si}_{\text{at}}=0,45-0,70$ ). En revanche, l'addition de propylène réduit de façon très significative le taux de silicium libre, voire même entraîne le co-dépôt de carbone libre à haute température ( $\text{C}/\text{Si}_{\text{at}}=0,80-1,05$ ). Le rôle du propylène est complexe. L'augmentation du rapport  $\text{C}/\text{Si}_{\text{at}}$  consécutif à l'ajout de  $\text{C}_3\text{H}_6$  pourrait être dû à l'inhibition du dépôt d'espèces siliciés issues de la pyrolyse du DCMS, faisant intervenir des réactions avec le propylène (ou ses dérivés hydrocarbures insaturés) au sein de la phase gazeuse. L'état de cristallisation du silicium libre co-déposé à partir de DCMS/ $\text{H}_2$  s'améliore lorsque T augmente. Cet effet pourrait être lié à la transition entre le régime de réactions de surface et le régime de transfert de masse. La grande taille des cristaux de SiC dans les dépôts issus du mélange DCMS/ $\text{C}_3\text{H}_6$ / $\text{H}_2$  est due à la plus faible quantité de silicium libre co-déposé aux joints de grains et inhibant la croissance cristalline

### **Publications issues du travail**

G. Chollon and R. Naslain, "Chemical and Thermo-mechanical Properties of SiC-based Reinforcements", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 21 [4] (2000) 339-345.

G. Chollon, R. Naslain C. Prentice, K.L. Dyos and R.A. Shatwell, "Structural Properties and Thermo-mechanical Behavior of New CVD-SiC Monofilaments", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 22 [3] (2001) 407-413.

G. Chollon, R. Naslain, R.A. Shatwell and P.W. May, "High Temperature Properties of CVD-SiC and CVD-Diamond Monofilaments", *Advances in Science and Technology*, Vol. 40 "Advanced Inorganic Fibre Composites IV", P. Vicenzini and A. Lani eds., TECHNNA, Faenza, (2003) 29-38.

O. Féron, G. Chollon, F. Dartigues, F. Langlais and R. Naslain, "In-situ kinetic analysis of SiC filaments CVD", *Diamond and Related Materials* 11 [3-6] (2002) 1234-1238 ([http://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00712-9](http://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00712-9)).

G. Chollon, R. Naslain, C. Prentice, R. Shatwell and P. May, "High Temperature Properties of SiC and Diamond CVD Monofilaments", *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1929-1942 (<http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.013>).

### 3 Filaments de SiC : caractérisations structurales et texturales par micro-spectroscopie Raman

#### Contexte

*Les recherches relatives à cette partie ont été menées dans le même cadre que celles décrites précédemment. Ces travaux ont été réalisés tout à fait à la fin du programme de recherches sur l'enduction par le titane des filaments SiC-CVD entrepris par Snecma (Villaroche) et de la collaboration entre QinetiQ et le LCTS. Au début des années 2000, un grand nombre de travaux étaient publiés sur l'application de la microspectroscopie Raman à la caractérisation des matériaux composites. Cette technique s'est révélée très adaptée à l'analyse locale des monofilaments (voire partie précédente). P. Colomban (à l'époque au LADIR à Thiais) et R.J. Young (de l'université de Manchester) se sont notamment intéressés à l'analyse de la structure et des contraintes locales dans les matériaux. Ces travaux n'étant souvent fondés que sur l'exploitation de cette seule technique, je l'ai associée à des méthodes de caractérisations physicochimiques complémentaires et j'ai introduit une analyse spécifique de la texture des dépôts fondée sur les règles de sélection Raman pour les cristaux. J'ai également étendu l'étude aux matériaux ayant subi un post-traitement thermique ou une sollicitation thermomécanique pour mettre en évidence le rôle de la température et de la contrainte lors de l'évolution structurale et texturale. Ce travail a donné lieu à deux articles de revues et un acte de conférence. J'ai choisi de présenter cette activité parce que le rapport entre structure et propriétés thermomécaniques apparaît de manière régulière dans mon parcours scientifique depuis ma thèse. Par ailleurs, cette analyse de la texture des dépôts de SiC-CVD polycristallins par spectroscopie Raman a servi de base à ce qui sera présenté dans la partie suivante sur la caractérisation de matrice de pyrocarbone.*

#### 3-1 Introduction

Les propriétés physicochimiques (la composition chimique et la microstructure notamment) des monofilaments de SiC sont intimement liées à leurs caractéristiques thermomécaniques. Les premières gouvernent de façon évidente les secondes, mais les sollicitations thermomécaniques peuvent elles aussi modifier les caractéristiques physicochimiques. Les précédents travaux ont en effet montré que des filaments de composition stœchiométrique (voire légèrement excédentaire en carbone) possèdent une rigidité et une résistance au fluage élevées à haute température et qu'ils étaient ainsi les seuls compatibles avec le procédé d'EGV [Cho03]. Réciproquement, des études par microscopie électronique en transmission (MET) ont montré l'évolution structurale consécutive à des tests de fluage des filaments [Lew99]. Par ailleurs, la résistance à la rupture des filaments, mais aussi leurs propriétés thermiques, sont largement dictées par la microstructure et la microtexture du dépôt SiC-CVD. L'analyse de la texture des filaments (c.-à-d. de la distribution des phases et de l'orientation des cristallites par rapport à l'axe de révolution du dépôt de SiC-CVD) et son influence sur leurs propriétés mécaniques n'ont été que rarement entreprises [Che99]. Une des techniques les plus appropriées pour l'analyse locale de la texture est la microscopie électronique en transmission, mais la préparation de lames minces est particulièrement délicate.

L'étude qui suit démontre que la Microspectroscopie Raman (MSR) est particulièrement adaptée à l'analyse de la texture de matériaux à l'échelle micrométrique tels que les filaments de SiC-CVD. La première partie est consacrée à la mise en évidence des phases, à la détermination de leur état de cristallisation et de leur répartition dans un filament SiC-CVD. La seconde décrit d'un point de vue théorique (règles de sélection, calcul d'intensité) et expérimental l'analyse de la texture de SiC dans les matériaux. Dans la troisième partie, cette approche a été utilisée pour caractériser des filaments bruts d'élaboration mais aussi d'autres ayant subi des essais de fluage à haute température.

#### 3-2 Partie expérimentale

### 3-2-1 Matériaux

Un monocristal de SiC-6H (hexagonal) a été étudié comme matériau modèle afin de valider les calculs et de déterminer certaines caractéristiques instrumentales. Les filaments de SiC-CVD étudiés sont de deux types. Le premier (SM1156+) provient de la société QinetiQ. Il s'agit d'un filament de 140 $\mu$ m réalisé par dépôt de SiC par CVD sur une âme de tungstène de 15 $\mu$ m, à partir d'un mélange de dichlorométhylsilane (DCMS=SiHCl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) et de H<sub>2</sub>. Le second, bien connu, (SCS-6) présente le même diamètre et est fabriqué à partir d'une âme de carbone de 33 $\mu$ m par Textron Specialty Materials.

### 3-2-2 Essais et caractérisation

Les essais de fluage monofilamentaire en traction ont été réalisés à l'aide d'un dispositif original conçu afin de reproduire les sollicitations thermomécaniques subies lors de l'EGV. Le système de chauffage résistif miniaturisé (longueur de jauge isotherme de 50mm) et de régulation de température par pyrométrie autorise une vitesse de montée en température très rapide (de plusieurs centaines de degrés par seconde), sous vide poussé et sous contrainte de traction, jusqu'à une consigne d'essai de plus de 1800°C. Un capteur de déplacement permet en outre d'enregistrer l'allongement (dilatation thermique + fluage) et de détecter la rupture. Pour la présente étude, les essais ont été réalisés à 1400°C et à une contrainte 300MPa. Dans le cas du filament SCS-6, l'essai a été interrompu avant la rupture au bout de 2,2, 10<sup>4</sup>s. En revanche, le filament SM1156+ a rompu au bout de quelques secondes suite à la réactivité et la fragilisation de l'interface W/SiC.

Les analyses par MSR ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Labram HR (Jobin Yvon,  $\lambda=632,8\text{nm}$ ). La résolution latérale du spot laser était de 1-2 $\mu$ m. La puissance incidente du laser était limitée afin d'éviter un échauffement local de l'échantillon susceptible d'affecter les mesures. La résolution spectrale était de l'ordre de 2 $\text{cm}^{-1}$ . Des analyses en polarisation ont été effectuées afin d'identifier la symétrie des différents modes Raman observés. Le laser se propageait le long de l'axe X du repère XYZ fixe du laboratoire, et sa polarisation était plane et verticale (suivant l'axe Y du laboratoire). Dans le mode de rétrodiffusion utilisé (X<Y.>-X), les deux configurations d'analyse X<YY>-X et X<YZ>-X ont été étudiées.

### 3-3 Résultats

#### *Analyses physicochimiques préliminaires des filaments SiC-CVD (EPMA et SEM)*

Afin d'évaluer la composition élémentaire de la gaine de SiC-CVD des filaments, des analyses à la microsonde X (EPMA) ont été réalisées le long de l'épaisseur des dépôts, sur des sections transverses polies (Fig. 3-1-2). Le profil de concentration du filament SCS-6 fait apparaître une transition brutale. Le dépôt est excédentaire en carbone à cœur ( $C/Si_{\text{at}}=53/47$ ) et proche de la stœchiométrie vers l'extérieur (Fig. 3-1). Le filament SM1156+ est stœchiométrique à proximité de l'âme de tungstène (Fig. 3-2). Sa composition s'enrichit régulièrement en silicium en s'éloignant du centre jusqu'à sa surface pour atteindre un excès de silicium de libre de 10%at. ( $C/Si_{\text{at}}=45/55$ ).

La microstructure des filaments a été observée par microscopie électronique à balayage (SEM) à effet de champ à partir de sections transverses polies puis attaquées chimiquement (réactif de Murakami). La microstructure du filament SCS-6 présente des grains colonnaires, disposés radialement, de petite taille (nanométrique voire submicrométrique) à cœur et micrométriques vers la surface [Lew99]. Dans le filament SM1156+, la partie du SiC-CVD proche de l'âme de W contient aussi des grains colonnaires, mais de taille micrométrique [Che99] (Fig. 3-3). La croissance des grains est interrompue par des discontinuités annulaires. La taille des grains diminue progressivement de l'intérieur vers la partie externe du dépôt. La deuxième moitié du dépôt présente une microstructure très fine (nanométrique) quasiment indiscernable par MEB.

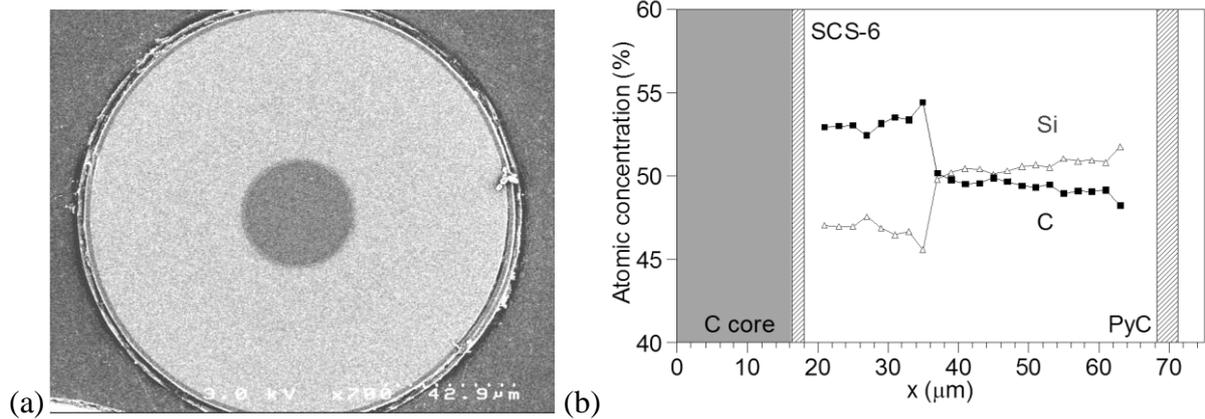


Figure 3-1: micrographie MEB (a) et profil radial EPMA (b) du filament SCS-6

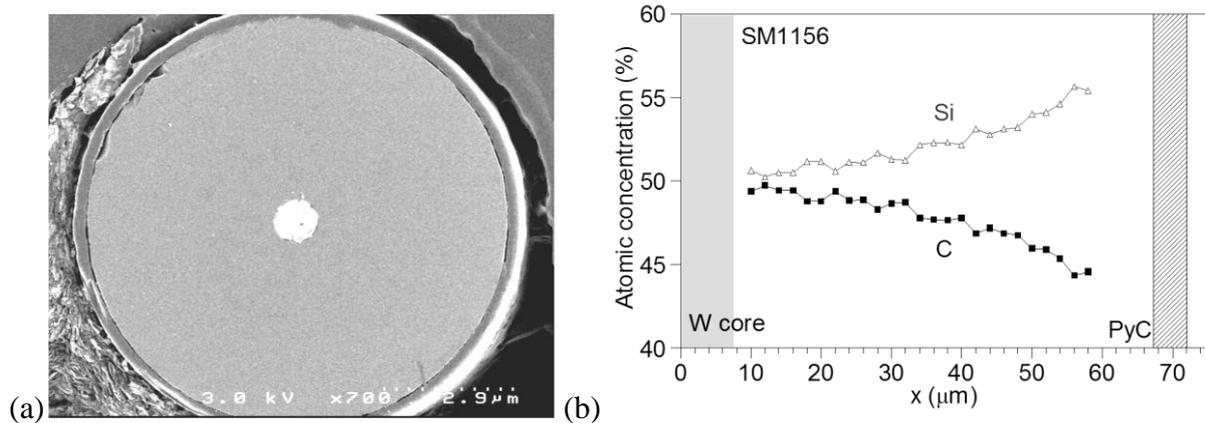


Figure 3-2: micrographie MEB (a) et profil radial EPMA (b) du filament SM1156+

### Spectres Raman des matériaux base SiC

Le carbure de silicium existe sous la forme d'un très grand nombre de polytypes métastables. Un seul d'entre eux est cubique (3C ou  $\text{SiC}_\beta$ , de structure blende), les autres étant hexagonaux (2H (wurtzite), 4H, 6H) ou rhomboédriques (15R, 21R). La maille élémentaire du  $\text{SiC}$ -3C a la symétrie  $T_d$  et donne ainsi lieu à un phonon triplement dégénéré situé au centre de la zone de Brillouin ( $\mathbf{q}=\mathbf{0}$ ) et par conséquent, actif en Raman ( $T_{2x}$ ,  $T_{2y}$ ,  $T_{2z}$ ). Il s'agit d'un mode polaire, qui conduit à une différence d'énergie entre la vibration polarisée parallèlement au vecteur d'onde du phonon  $\mathbf{q}$  (phonon longitudinal optique : LO) et celle polarisée perpendiculairement à  $\mathbf{q}$  (phonon transverse optique : TO). Ainsi dans  $\text{SiC}$ -3C, deux pics Raman sont observés à  $796$  et  $972\text{cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux modes TO et LO. Le groupe ponctuel associé aux polytypes hexagonaux est  $C_{6v}$ . Il donne lieu aux modes actifs en Raman de symétrie  $A_1$ ,  $E_1$  et  $E_2$ .  $E_1$  et  $E_2$  sont tous deux dégénérés ( $E_{1x}$ ,  $E_{1y}$  et  $E_{21}$ ,  $E_{22}$ ) et seuls les modes  $A_1$  et  $E_1$  sont polaires et se décomposent respectivement en deux phonons TO et LO [Fel68a-b]. Lorsque la taille de la maille élémentaire et le nombre d'atomes par maille augmentent, de nouveaux phonons apparaissent à des fréquences différentes. Ces nouveaux pics Raman correspondent à des phonons situés au bord ou au sein même de la zone de Brillouin. Leurs fréquences sont obtenues en repliant les courbes de dispersion des phonons du polytype 3C (celles-ci comportant deux branches optiques : TO et LO et deux branches acoustiques : TA et LA) au centre de la zone de Brillouin [Nak86]. Des phonons acoustiques peuvent ainsi devenir actifs en Raman pour les polytypes hexagonaux, alors qu'ils sont interdits pour le polytype 3C.

Du silicium libre amorphe ou cristallisé ou du carbone libre  $\text{sp}^2$  peuvent dans certains cas être co-déposés par CVD avec le  $\text{SiC}$ . Le groupe ponctuel associé au silicium cubique est  $O_h$  et conduit à un phonon triplement dégénéré actif en Raman ( $T_{2g1}$ ,  $T_{2g2}$ ,  $T_{2g3}$ ), caractérisé par un pic intense à

521 $\text{cm}^{-1}$ . A l'état amorphe, le silicium apparaît sous la forme d'une bande très large située autour de 450 $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique d'un spectre de densité d'état de phonon. Le groupe ponctuel correspondant à la maille hexagonale de graphite est  $D_{6h}$ . Deux phonons de symétries  $E_{2g}$  sont actifs en Raman. Outre le mode principal ( $E_{2g2}$ , appelé aussi G) à 1580 $\text{cm}^{-1}$ , les spectres Raman des carbones  $sp^2$  présentent généralement d'autres bandes associées à des défauts structuraux (par ex. les bandes D et D', respectivement aux alentours de 1335 et 1615 $\text{cm}^{-1}$ ). Leur intensité et leur largeur augmentent avec le degré de désordre [Cue94].

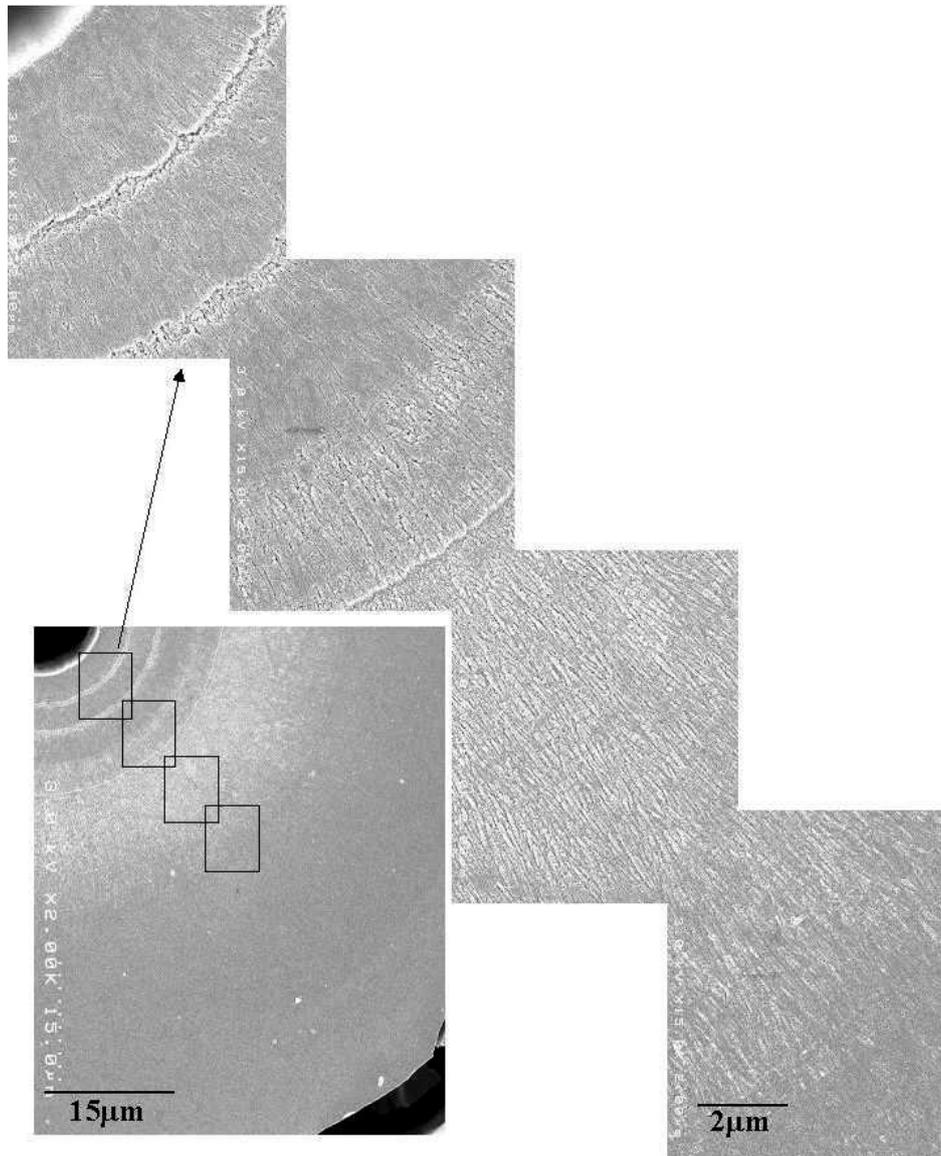


Figure 3-3 : micrographie MEBdu filament SM1156+ brut

### 3-3-1 Monocristal de SiC-6H

Excepté le mode  $E_1(\text{LO})$  (qui n'est pas actif dans la configuration de rétrodiffusion), tous les phonons optiques caractéristiques de la phase hexagonale ( $E_{2(\text{low})}=767\text{cm}^{-1}$ ,  $E_{2(\text{high})}=789\text{cm}^{-1}$ ,  $E_1(\text{TO})=798\text{cm}^{-1}$  and  $A_1(\text{LO})=966\text{cm}^{-1}$ ) sont identifiables sur les spectres Raman du monocristal de SiC, enregistrés pour différentes orientations cristallographiques et configurations de polarisation (Fig. 3-4). Aux côtés de ces modes optiques intenses, plusieurs modes acoustiques de faible

intensité sont observés ( $E_1(TA)$  à  $240\text{cm}^{-1}$ ,  $E_2(TA)$  à  $144$  et  $266\text{cm}^{-1}$ , doublet  $A_1(LA)$  à  $505$  et  $514\text{cm}^{-1}$ ).

### 3-3-2 Analyse structurale des filaments SiC-CVD

Des analyses en ligne par MSR ont été réalisées afin d'évaluer la répartition des phases présentes le long du rayon des filaments (Fig. 3-5). Ces analyses confirment le caractère bicouche de la gaine de SiC-CVD du filament SCS-6. Celle-ci est effectivement constituée d'une couche interne contenant du carbone libre (comme le montre la présence des bandes D et G), alors que la couche externe en est dépourvue (Fig. 3-5a). Les bandes relatives au carbone, particulièrement larges, correspondent à une forme très désordonnée (turbostratique, avec des couches très distordues). Les différents modes optiques observés dans le cas du monocristal 6H sont également visibles dans la couche de SiC-CVD externe. Les pics Raman apparaissent à des fréquences voisines mais ils sont beaucoup plus larges et se chevauchent, du fait du plus faible état de cristallisation du SiC. De très larges bandes sont également visibles en dessous de  $600\text{cm}^{-1}$  et à  $600-1000\text{cm}^{-1}$ , dues respectivement à des densités d'état de phonons acoustiques et optiques. Ces bandes sont vraisemblablement dues à la diffusion de cristallites de taille submicronique et/ou des joints de grains. La présence de pics multiples dans la région TO ( $750-810\text{cm}^{-1}$ ) ne peut résulter de l'existence d'une phase cubique ou hexagonale pure. Ils sont plutôt caractéristiques d'une structure cohérente mais renfermant une grande quantité de fautes d'empilement le long de la direction [111]-cubique ou [001]-hexagonale (c.-à-d. perpendiculairement aux plans compacts Si-C).

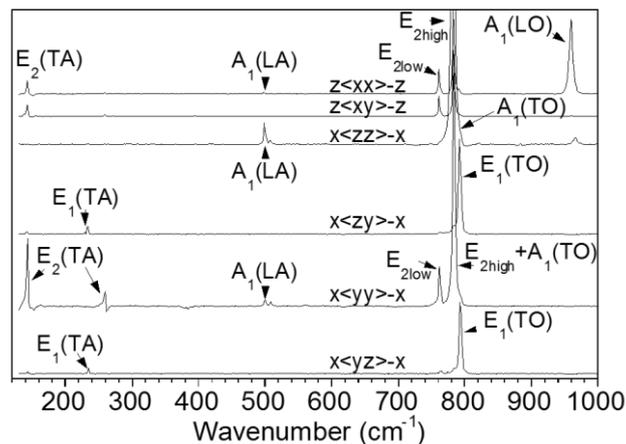


Figure 3-4 : spectres Raman du SiC-6H dans différentes configurations de diffusion

Seul le carbure silicium cristallisé peut être mis en évidence dans la partie de la gaine de SiC-CVD située à proximité de l'âme de W du filament SM1156+ (pic TO multicomposante et intense à  $796\text{cm}^{-1}$  et modes acoustiques larges à  $650-1000\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. 3-5b). Ces caractéristiques correspondent à une taille de grains de SiC micrométrique mais présentant là encore des imperfections structurales (joints de grains, fautes d'empilement). L'intensité du pic TO diminue progressivement de l'intérieur vers l'extérieur du dépôt, traduisant une diminution de la taille moyenne des cristallites de SiC. Conjointement, une nouvelle composante large et intense apparaît à  $400-550\text{cm}^{-1}$  dans la partie externe du dépôt, qui peut être attribuée à la présence de silicium amorphe. Les spectres Raman enregistrés vers la surface indiquent à la fois une forme beaucoup moins cristallisée (vraisemblablement nanocristallisée) du SiC qu'au cœur du filament et la présence d'une quantité importante de silicium libre amorphe (conformément aux analyses EPMA).

### 3-3-3 Analyse de la texture des filaments SiC-CVD

*Influence de l'orientation du cristal sur l'intensité des phonons*

L'intensité des différents phonons Raman dépend de l'orientation du cristal (qui a pour axes principaux  $(xyz)$  par rapport aux axes du laboratoire  $(XYZ)$ ). Elle est reliée à la polarisation de la lumière incidente ( $\mathbf{e}_i$ ) et diffusée ( $\mathbf{e}_j$ ) et s'exprime par  $I=C\sum_j |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R}(\mathbf{j}) \cdot \xi_j \cdot \mathbf{e}_s|^2$ , où  $C$  est une constante,  $\mathbf{R}_j$  est le tenseur Raman et  $\xi_j$  la polarisation du phonon  $j$  [Lou64]. Les expressions des tenseurs Raman ont été données par Loudon pour les différentes classes de symétrie cristalline [Lou64]. Pour les groupes ponctuels  $T_d$  et  $O_h$ , les axes du cristal  $(xyz)$  sont définis le long des directions cristallographiques  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$ . Pour  $C_{6v}$ , l'axe  $z$  est choisi le long de la direction  $[001]$  (axe  $c$ ) du cristal et les axes  $x$  et  $y$  sont perpendiculaires entre eux et à  $z$ . Il est à noter que pour  $D_{6h}$  (par ex. pour le graphite) les tenseurs des modes non polaires  $E_{2g2}$  et  $E_{2g1}$  sont respectivement équivalents à ceux des modes  $E_{2(1)}$  et  $E_{2(2)}$  pour  $C_{6v}$ . Les modes  $T_2$ ,  $A_1$  et  $E_1$  sont des modes polaires. Les intensités des composantes TO et LO varient donc différemment suivant les directions de propagation de la lumière dans le cristal (Tableaux 1-2). Dans la configuration de rétrodiffusion, le vecteur d'onde du phonon  $\mathbf{q}$  est parallèle aux faisceaux incident et diffusé du laser (axe  $X$ ). Une conséquence immédiate pour les modes  $A_1$  et  $E_1$  est que le mode  $A_1(\text{LO})$  est actif lorsque l'axe  $c$  du cristal est parallèle à  $\mathbf{q}$  (ou ici  $X$ ), alors que les modes  $A_1(\text{TO})$  et  $E_1(\text{TO})$  sont actifs lorsque  $c$  est perpendiculaire  $X$ . L'évolution des intensités des modes TO et LO est beaucoup plus complexe dans le cas du cristal de type Blende. On peut ainsi montrer que le pic TO est strictement interdit suivant la direction  $[100]$ , alors que le mode LO est lui interdit pour la face  $[110]$ . Les intensités des différents pics ont été calculées pour différentes configurations de diffusion et pour les principales orientations du cristal (Tableau 3-1-2). Les facteurs d'intensité des composantes TO et LO ont été distingués (par ex.  $e$  et  $e'$ ) du fait de leurs différents coefficients électro-optiques.

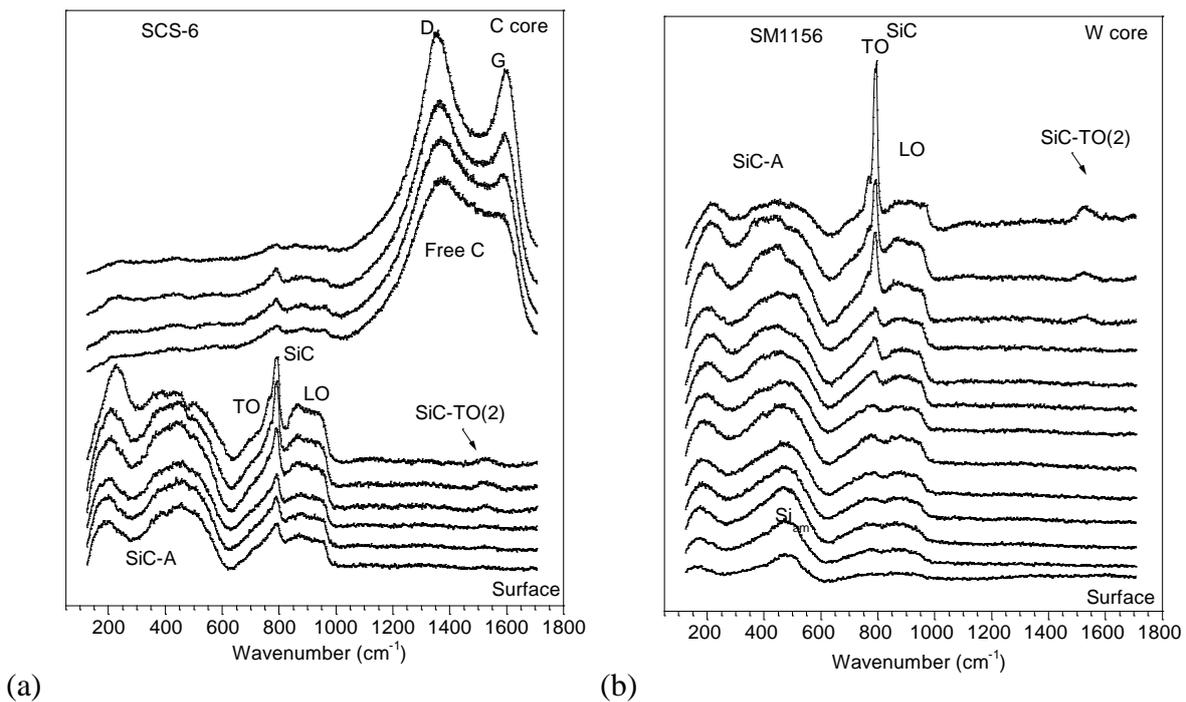


Figure 3-5 : profils radiaux MSR des filaments SCS-6 (a) et SM1156+ (b)

Les règles de sélection relatives aux phonons des polytypes cubique et hexagonaux ne présentent que peu de propriétés communes, si l'on considère l'orientation des plans Si-C compacts par rapport à l'axe  $X$ . On peut toutefois constater, à titre d'exemple, que l'influence de la configuration de polarisation et de l'angle de rotation du cristal autour de l'axe  $X$  est similaire lorsque l'on examine respectivement les modes  $T_2(\text{TO})$  et  $T_2(\text{LO})$  pour la direction  $[111]$  du cristal cubique et les modes  $E_2$  et  $A_1(\text{LO})$  pour la direction  $[001]$  hexagonale. (Tableaux 1-2). Inversement, si les plans Si-C compacts sont perpendiculaires à l'axe  $X$  (c.-à-d. en analysant respectivement les faces

[112]-cubique et [100]-hexagonale), le mode  $A_1(\text{LO})$  est interdit quel que soit la polarisation, alors que le mode  $T_2(\text{LO})$  apparaît dans certaines conditions de polarisation.

Des analyses Raman ont été réalisées pour les différentes orientations du monocristal SiC-6H et configurations de polarisation (Fig. 3-4). Excepté  $E_1(\text{LO})$ , tous les modes optiques et la plupart des modes acoustiques sont identifiables sur les spectres, aux fréquences précédemment décrites par d'autres auteurs [Fel68a-b, Nak86] et obéissent aux règles de sélection établies plus haut. Ces mesures permettent de déterminer les caractéristiques du polariseur (efficacité et transmittance) puis les paramètres d'intensité  $a, a', b, c, d, e$  et  $e'$  des matrices Raman. Contrairement au polytype 2H, tous les plans compacts d'atomes de silicium et de carbone ne sont pas équivalents dans la maille SiC-6H. Cette différence conduit pour le mode  $E_2$  à des fréquences de vibration sensiblement différentes pour les deux familles de plans ( $\omega_{E2\text{low}} \neq \omega_{E2\text{high}}$ ). Cette analyse a par ailleurs permis de montrer que contrairement à ce qui est généralement décrit [Dew98], le pic intense à  $789\text{cm}^{-1}$  résulte, dans une configuration quelconque, de la superposition des deux modes  $E_{2\text{high}}$  et  $A_1(\text{TO})$  (respectivement permis et interdit dans la configuration  $\langle xx \rangle$  et réciproquement dans la configuration  $\langle zz \rangle$ ).

$T_d$	$T_2(\text{TO})$			$T_2(\text{LO})$		
	$\langle YY \rangle$	$\langle YZ \rangle$	$\langle ZZ \rangle$	$\langle YY \rangle$	$\langle YZ \rangle$	$\langle ZZ \rangle$
 [001]	0	0	0	$e^2$	0	$e^2$
 [112]	$1/3e^2$	$1/3e^2$	$4/3e^2$	$2/3e^2$	0	0
 [111]	$2/3e^2$	$2/3e^2$	$2/3e^2$	$1/3e^2$	0	$1/3e^2$
 [110]	$e^2$	$e^2$	0	0	0	0

Tableau 3-1: Intensité des phonons en fonction de la configuration de diffusion (symétrie  $T_d$ )

$C_{6v}$	$A_1(\text{TO})$			$A_1(\text{LO})$			$E_1(\text{TO})$			$E_2$		
	YY	YZ	ZZ	YY	YZ	ZZ	YY	YZ	ZZ	YY	YZ	ZZ
 [001]	0	0	0	$a^2$	0	$a^2$	0	0	0	$d^2$	$d^2$	$d^2$
 [100]	$a^2$	0	$b^2$	0	0	0	0	$c^2$	0	$d^2$	0	0

Tableau 3-2: Intensité des phonons en fonction de la configuration de diffusion (symétrie  $C_{6v}$ )

Les analyses ont également été effectuées selon les deux faces principales du monocristal mais pour une orientation quelconque (définie par l'angle  $\theta$ ) autour de l'axe X. Le calcul des intensités des différents modes relatifs aux polytypes cubique et hexagonaux conduit aux valeurs reportées aux

tableaux 3 et 4. Les mesures vérifient très fidèlement les résultats du calcul (Fig. 3-6). Il apparaît ainsi pour le monocristal de SiC-6H, les intensités des modes  $A_1(\text{LO})$  et  $E_2$  sont constantes quel que soit  $\theta$  (Tableau 3-3), lorsque l'axe  $z$  du cristal est parallèle à l'axe  $X$  du laser (le mode  $E_1(\text{LO})$  demeurant toujours interdit). En revanche, lorsque l'axe  $z$  est perpendiculaire à  $X$ , les intensités des modes  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_1(\text{TO})$  et  $E_2$  évoluent avec  $\theta$  suivant des fonctions sinusoïdales périodiques de période  $\pi$  ou  $\pi/2$  (Tableau 3-3). Ces propriétés ont été utilisées pour l'analyse de la texture du carbure de silicium dans des matériaux polycristallins tels que les filaments de SiC-CVD.

#### Filaments bruts

Les filaments sont des solides de révolution. Ainsi sur une section transverse, l'analyse périphérique d'une zone du dépôt située à une distance  $r$  du centre, en fonction de l'angle  $\alpha$  (en coordonnées polaires), équivaut à analyser un point fixe de la section situé à une distance  $r$ , en fonction de l'angle de rotation  $\alpha$  de l'échantillon autour de l'axe  $X$  du laboratoire (comme précédemment pour le monocristal). Cette propriété a été mise à profit pour l'analyse de la texture le long de la section transverse du filament, grâce à l'acquisition de cartographies Raman 2D (suivant les axes  $YZ$  du laboratoire), pour les deux configurations de polarisation  $X\langle YY\rangle-X$  et  $X\langle YZ\rangle-X$ .

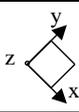
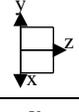
$T_d$		$T_2(\text{TO})$	$T_2(\text{LO})$
 [001]	$\langle YY\rangle$	0	$4d^2 \sin^2\theta \cos^2\theta$
	$\langle YZ\rangle$	0	$d^2 (\cos^2\theta - \sin^2\theta)^2$
 [110]	$\langle YY\rangle$	$d^2 \sin^2\theta (3 \cos^2\theta + 1)$	0
	$\langle YZ\rangle$	$d^2 (1 - 3 \sin^2\theta \cos^2\theta)$	0
 [111]	$\langle YY\rangle$	$2/3 d^2$	$1/3 d^2$
	$\langle YZ\rangle$	$2/3 d^2$	0

Tableau 3-3: Intensité des phonons en fonction de la configuration de diffusion (symétrie  $T_d$ )

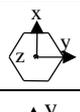
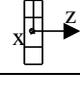
$C_{6v}$		$A_1(\text{LO})$	$A_1(\text{TO})$	$E_1(\text{TO})$	$E_2$
 [001]	$\langle YY\rangle$	$a^2$	0	0	$d^2$
	$\langle YZ\rangle$	0	0	0	$d^2$
 [100]	$\langle YY\rangle$	0	$(a \cos^2\theta + b \sin^2\theta)^2$	$4c^2 \sin^2\theta \cos^2\theta$	$d^2 \cos^4\theta$
	$\langle YZ\rangle$	0	$(b-a)^2 \sin^2\theta \cos^2\theta$	$c^2 (\cos^2\theta - \sin^2\theta)^2$	$d^2 \sin^2\theta \cos^2\theta$

Tableau 3-4: Intensité des phonons en fonction de la configuration de diffusion (symétrie  $C_{6v}$ )

Les filaments de SiC-CVD ont été analysés dans trois directions principales ((1), (2) et (3)), à partir de sections transverse et longitudinale (Fig. 3-7). Comme dans le cas du monocristal, la différence des intensités des modes Raman des spectres enregistrés dans des configurations d'orientation et de polarisation différentes met clairement en évidence l'anisotropie du dépôt SiC-CVD (Fig. 3-7). Les spectres enregistrés à partir de la section longitudinale (1) sont identiques dans les deux configurations de polarisation (Fig. 3-7). Comme pour une face (001) du cristal hexagonal, ils font apparaître tous les phonons du SiC-6H (en particulier  $A_1(\text{LO})$ ) exceptés les phonons transverses (notamment  $E_1(\text{TO})$ ). Les spectres enregistrés à partir de la section transverse sont différents pour les positions (2) et (3) et pour les deux polarisations  $\langle YY\rangle$  et  $\langle YZ\rangle$  (Fig. 3-7). Le mode  $A_1(\text{LO})$  est toujours interdit et le mode  $E_1(\text{TO})$  n'est visible qu'en polarisation  $\langle YZ\rangle$ . Le mode  $E_2$  n'est lui observé que pour la position (3) ( $E_{2\text{high}}$  étant superposé à  $A_1(\text{TO})$ , voir en particulier le pic  $E_{2\text{low}}$ ). L'analyse des différents modes le long de la section transverse du filament est de façon évidente à

rapprocher de celle du monocristal sur la tranche en fonction de  $\theta$ . Comme on l'a vu précédemment, les caractéristiques spectrales de la phase SiC dans les filaments correspondent à une structure cohérente mais présentant des fautes d'empilement des plans Si-C compacts. Cette structure cristallographique aléatoirement fautée du SiC (qui ne possède qu'un axe principal d'anisotropie) présente des caractéristiques des phonons Raman très similaires à celles de la structure SiC-6H en termes de fréquences et de règles de sélection.

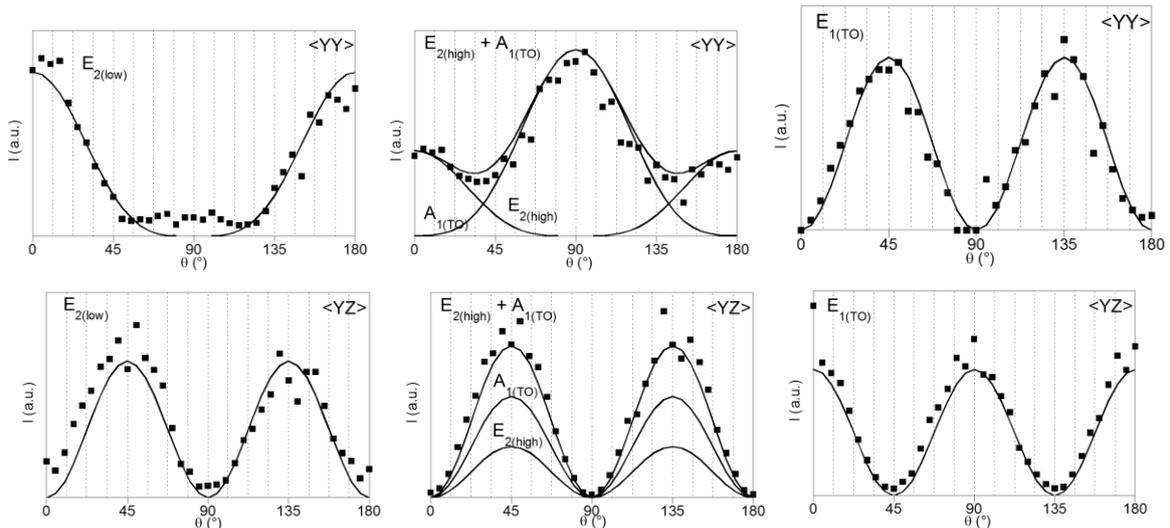


Figure 3-6 : intensité des modes  $A_1(TO)$ ,  $E_1(TO)$ ,  $E_{2high}$  et  $E_{2low}$  en fonction de l'orientation  $\square$  du cristal de SiC-6H et de la polarisation ( $\langle YY \rangle$  ou  $\langle YZ \rangle$ )

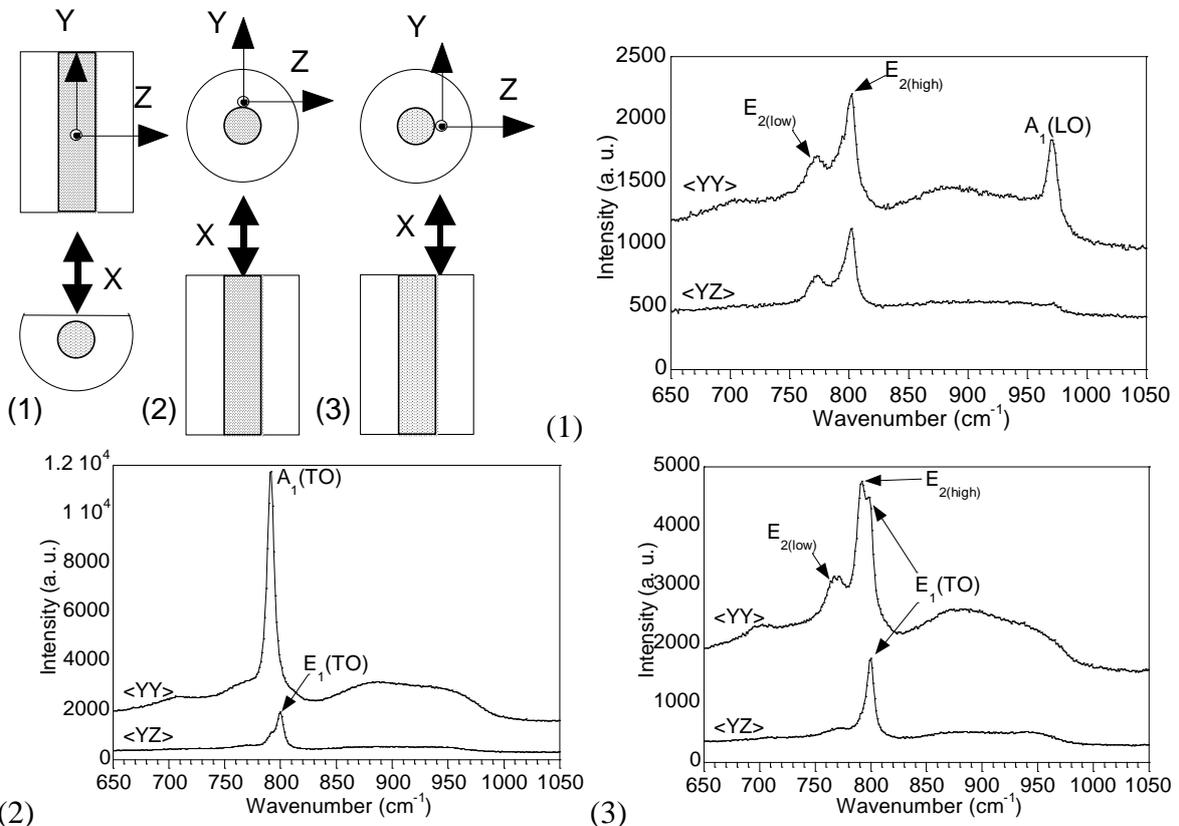


Figure 3-7 : Spectres Raman du filament SM1156+ brut enregistrés dans différentes conditions d'orientation ((1), (2) et (3)) et de polarisation ( $\langle YY \rangle$  et  $\langle YZ \rangle$ )

L'analyse de la texture a été étendue à des cartographies de l'ensemble de la section transverse pour les deux polarisations  $\langle YY \rangle$  et  $\langle YZ \rangle$ . Les spectres Raman ont été déconvolués pour chaque point de la zone analysée et des cartographies d'intensités des pics à  $E_{2low}$ , ( $E_{2high}+A_1(TO)$ ) et  $E_1(TO)$  ont pu ainsi être établies (Fig. 3-8, 9b-9c).

Dans le cas du filament SM1156+, les cartographies d'intensité des pics Raman présentent une structure annulaire (Fig. 3-8) qui révèle les discontinuités de croissance CVD observées au MEB (Fig. 3-3). Elles confirment par ailleurs l'anisotropie du dépôt de SiC-CVD dans la partie centrale du filament. Des taches de surintensité symétriques apparaissent au nombre de deux ou quatre selon les cas et disposées en ligne ou en croix, verticalement ou en diagonale (Fig. 3-8, 9b-9c). Ces maxima ( $I_{max}$ ) et minima ( $I_{min}$ ) d'intensité correspondent aux fonctions logarithmiques de période  $\pi$  ou  $\pi/2$  établies dans le cas du monocristal hexagonal analysé suivant la tranche en fonction de  $\theta$ . Après déconvolution de chacun des modes Raman pour l'ensemble de la zone, il est ainsi possible de caractériser le degré d'anisotropie du dépôt grâce au paramètre  $(I_{max}-I_{min})/I_{max}$ .

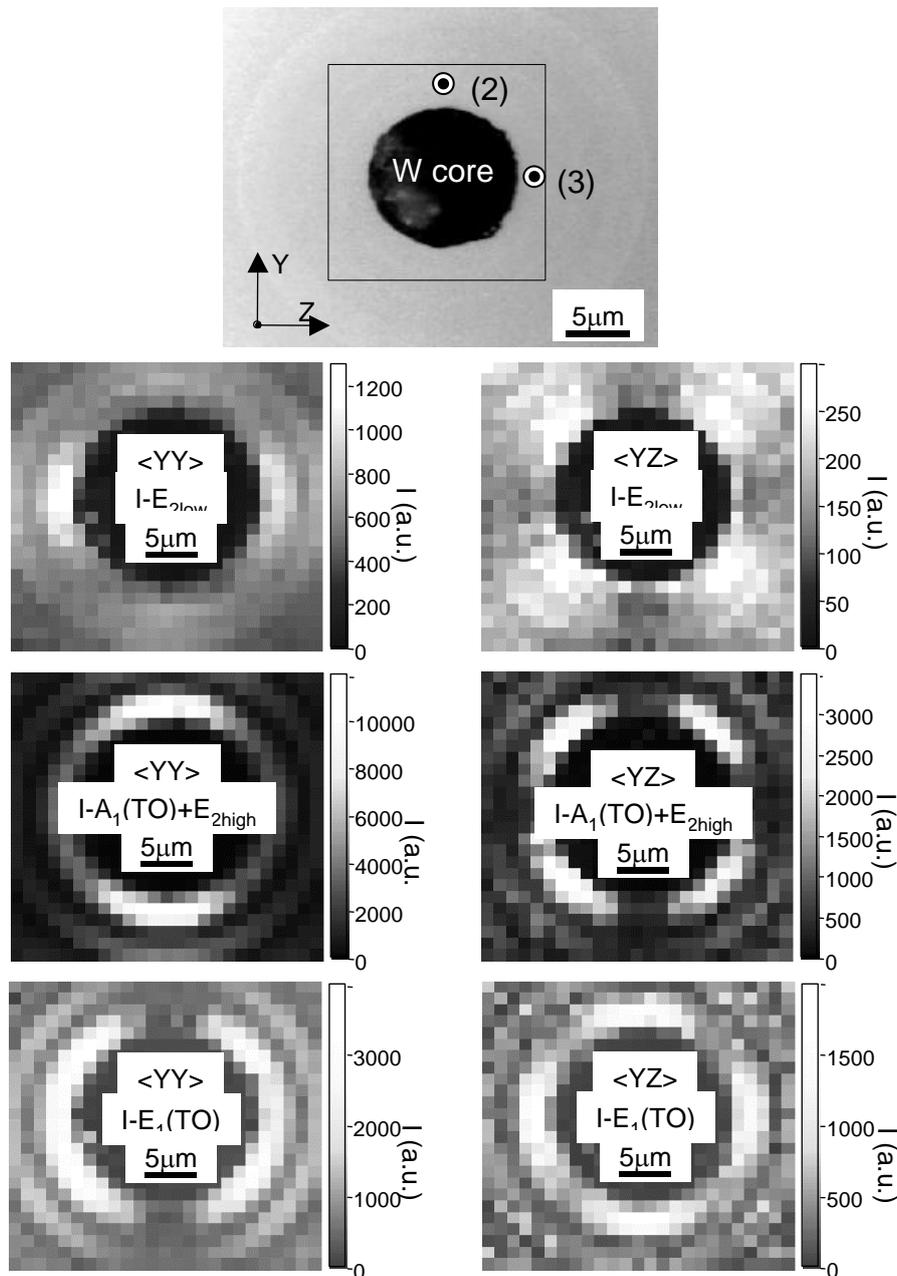


Figure 3-8 : Cartographies d'intensité des phonons du SiC dans le filament SM1156+ brut

*Filaments après recuit et essais de fluage*

Les filaments après recuit et essais de fluage ont également été soumis à l'analyse par MSR. Aucune redistribution radiale des phases (SiC, carbone et silicium libres) n'a été mise en évidence. En revanche, les parties interne du filament SCS-6 et externe du filament SM1156+, à l'état brut et après fluage, laissent apparaître un pic étroit à  $524\text{cm}^{-1}$  (et très intense pour le second), caractéristique du silicium cristallisé (Fig. 3-10). Le silicium amorphe co-déposé aux alentours de  $1100^\circ\text{C}$  aux joints de grains du SiC (particulièrement abondant dans le filament SM1156+) recristallise sous la forme cubique. La fréquence relativement élevée du pic traduit l'existence de contraintes résiduelles de compression d'origine thermique.

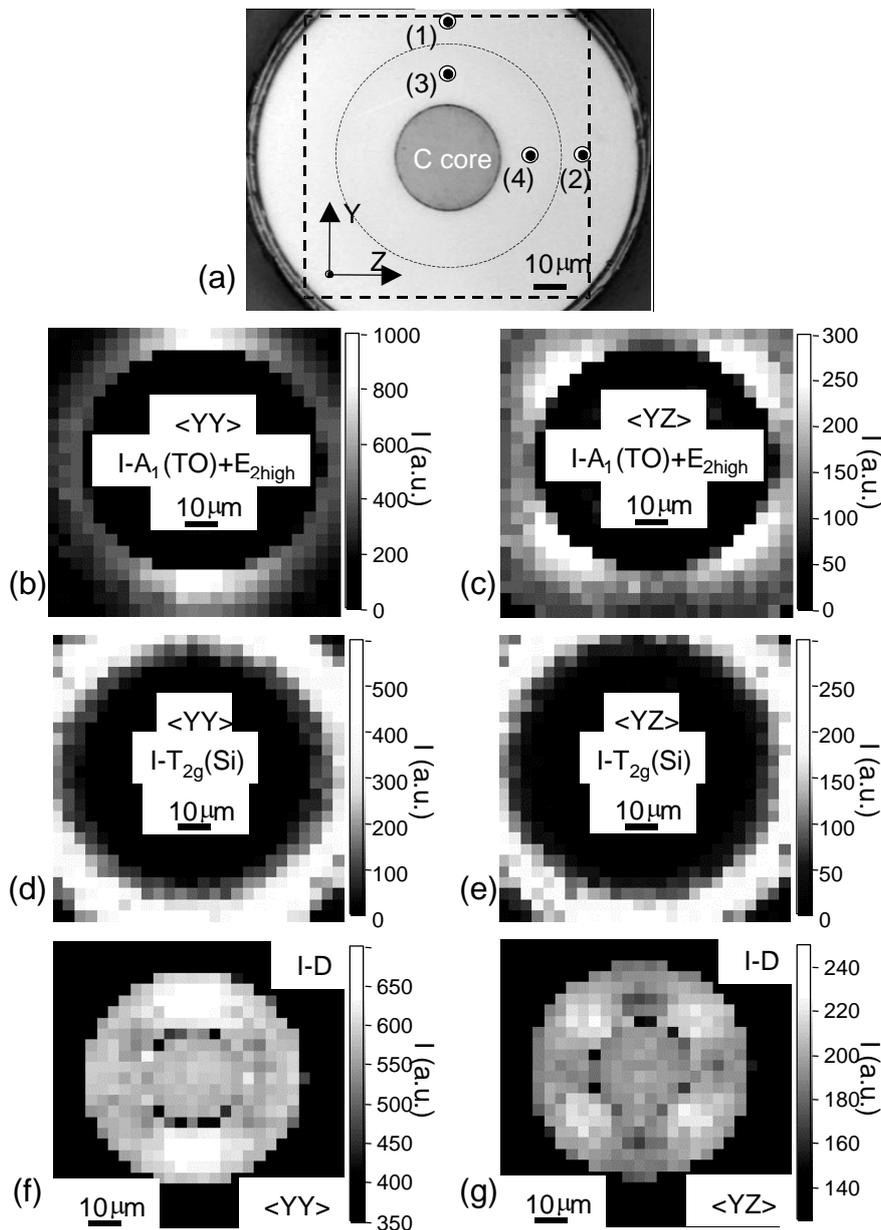


Figure 3-9 : cartographies d'intensité des phonons du SiC (b-c), du silicium (d-e) et du carbone (f-g) dans le filament SCS-6 brut (b-c) et après fluage (d-g)

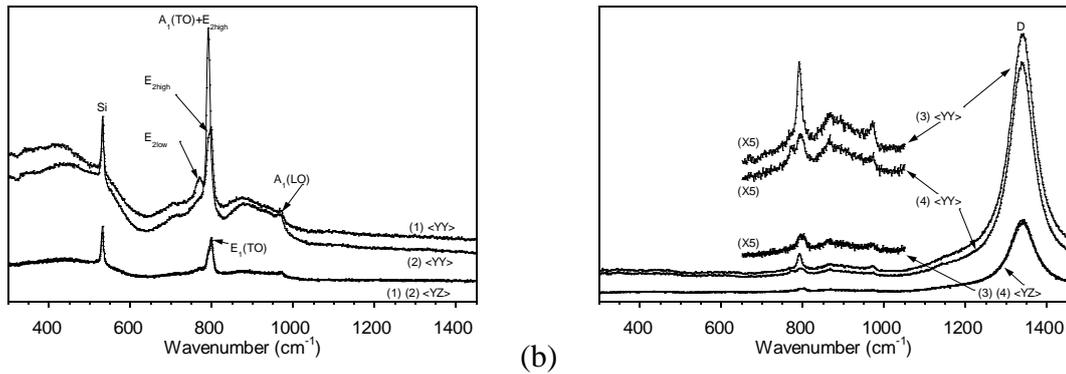


Figure 3-10 : Spectres Raman du filament SCS-6 après fluage, (a) partie externe ((1)-(2)) et (b) partie interne ((3)-(4))

Afin d'évaluer précisément les modifications structurales induites par le traitement thermique et la contrainte appliquée, les largeurs des pics Raman caractéristiques des différentes phases ont été examinées le long de l'épaisseur du dépôt (Fig 11). La largeur à mi-hauteur (FWHM) est en effet directement reliée à la taille des cristallites dans le cas du silicium et du SiC [Che99, Ric81] (elle est en outre influencée par la présence de fautes d'empilement pour le second [Roh98]). Les valeurs de FWHM relatives aux bandes D et G varient également en fonction de la microstructure des carbones. Ces valeurs sont dans ce cas plutôt reliées à la densité de défauts intra-plan ou à la courbure des couches de graphène [Rou83].

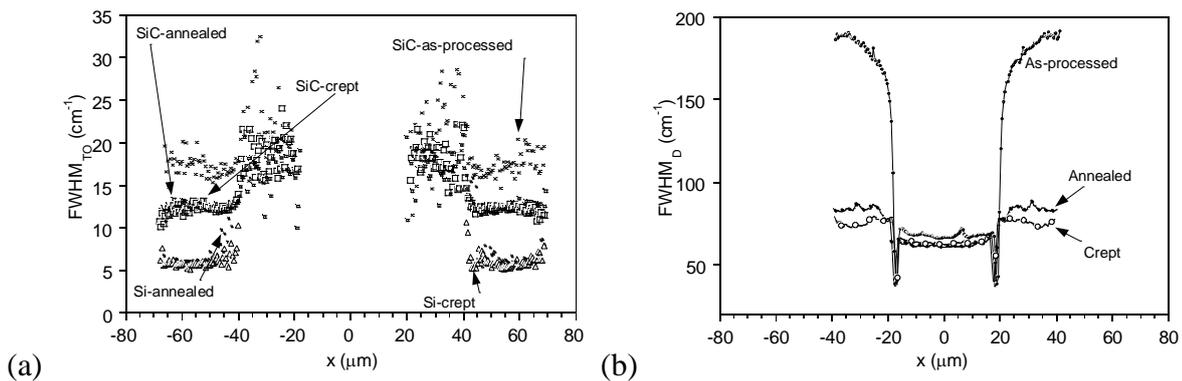


Figure 3-11 : Profils radiaux des largeurs de bandes (FWHM) du filament SCS-6 brut, recuit et après essai de fluage. (a) SiC (TO) et silicium et (b) carbone (bande D)

Dans le filament SCS-6, la présence de carbone co-déposé dans la partie interne est associée à une taille des cristallites de SiC plus réduite (et donc à une valeur de FWHM<sub>TO</sub> plus grande) que dans la partie externe (Fig. 3-11a). Ceci reste vrai pour le filament recuit et après fluage. Une augmentation importante de la taille des grains est toutefois observée dans les deux cas (diminution de FWHM<sub>TO</sub> d'environ 20%), traduisant une activation essentiellement thermique. Une diminution beaucoup plus grande de FWHM<sub>D</sub> (plus de 50%) est observée après recuit et fluage, et peut être associée à une réorganisation considérable du carbone (Fig. 3-11b). Un effet modéré mais significatif de la contrainte appliquée peut être également mis en évidence. Dans le domaine de température considéré, il est généralement admis que le fluage du SiC-CVD intervient par glissement intergranulaire, accommodé par la diffusion aux joints de grains [Che99, Dic94]. Il est par conséquent vraisemblable que la phase carbonée intergranulaire (présente dans la partie interne du dépôt) soit soumise à des contraintes de cisaillement aux joints de grains à haute température qui favoriseraient l'alignement et l'organisation des plans de graphène (comme le suggère la MSR). Contrairement au carbone libre qui ralentit le fluage du SiC-CVD par blocage des grains, le silicium libre (dans la partie interne du dépôt) accélère considérablement la vitesse de fluage. La ségrégation

et la recristallisation du silicium sont essentiellement contrôlées par la diffusion. C'est la raison pour laquelle ces dernières sont uniquement activées par la température (et non la contrainte). Les filaments recuits et après fluage ont également été soumis à des cartographies par MSR afin d'évaluer d'éventuelles modifications de la texture des différentes phases (Fig. 3-9). Malgré l'augmentation de la taille des grains, aucune évolution de l'orientation préférentielle des cristallites de SiC n'a été observée après recuit ou fluage (la texture radiale des plans Si-C compacts demeurant très marquée). Alors qu'aucune texturation du silicium cristallisé n'est visible (l'intensité du pic à  $524\text{cm}^{-1}$  restant uniforme tout le long de la périphérie du dépôt) (Fig. 3-9d-9e), une orientation préférentielle des plans de graphène est induite, légèrement par le recuit et de façon plus prononcée par le fluage à haute température (Fig. 3-9f-9g). Compte tenu des propriétés des phonons du graphite, les cartographies d'intensité de la bande concluent à une orientation préférentielle des plans de graphène parallèle à la direction de dépôt. Cette texture très inhabituelle (dans les pyrocarbones, les plans sont généralement orientés perpendiculairement à la direction de dépôt, c.-à-d. parallèlement au substrat) est sans doute associée à la texture radiale et colonnaire des cristaux de SiC. La croissance des grains de SiC thermiquement activée et leur glissement lors du fluage provoquent en effet un empilement des plans de graphène à la surface des grains, conduisant ainsi à cette texture radiale.

### 3-4 Conclusion

Des filaments de SiC-CVD de différente nature ont été examinés par MSR, afin de caractériser précisément leur composition, structure et microtexture locales, à l'état brut et après traitement de recuit et essais de fluage à haute température.

Selon les conditions d'élaboration, les filaments étudiés sont stœchiométriques ou contiennent un excédent de silicium ou de carbone libre. Les cristallites de SiC sont colonnaires et renferment des quantités variables de fautes d'empilement des plans Si-C compacts suivant leur grand axe. Ces cristallites submicroniques fautés s'orientent dans une orientation préférentielle, avec leurs grands axes parallèles à la direction de croissance. Le recuit et le fluage des filaments dans les mêmes conditions de température et de temps conduisent à une croissance des grains et à une réduction du nombre de fautes d'empilement similaires dans les deux cas. En revanche, une influence sensible de la contrainte appliquée est observée sur l'évolution thermique de la structure et de la texture du carbone libre intergranulaire. Ce phénomène résulte du mécanisme de fluage par glissement aux joints de grains.

### Publications issues du travail

G. Chollon, J.M. Vallerot, K. Grente, R.A. Shatwell and M. Couzi, "Local Texture Analyses of Ceramic and Carbon Composites through Raman Microspectroscopy Mappings", High Temperature Ceramic Matrix Composites 5, M. Singh, R.J. Kerans, E. Lara-Cursio and R. Naslain eds., the American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (2005) 557-562.

G. Chollon, J.M. Vallerot, D. Helary and S. Jouannigot "Structural and Textural Changes of CVD-SiC to Indentation, High Temperature Creep and Irradiation", J. Eur. Ceram. Soc. 27 [2-3] (2007) 1503-1511 (<http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.038>).

G. Chollon, "Structural and textural analyses of SiC-based and carbon CVD coatings by Raman Microspectroscopy", Thin Solid Films 516 [2-4] (2007) 388-396 (<http://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.098>).



## **Les matrices**



## 4 Matrices de pyrocarbone : caractérisations structurales et texturales par micro-spectroscopie Raman

### Contexte

*Cette partie est un travail réalisé en collaboration avec J.M. Vallerot (doctorant ENSCI) et X. Bourrat (CRI au LCTS), dans le cadre d'une thèse BDI Snecma-CNRS, de 2001 à 2004 (soutenance le 8 novembre 2004)). Je n'ai pas participé officiellement à l'encadrement de cette thèse mais j'ai suivi son déroulement d'assez près. L'objectif était d'établir une nouvelle classification des pyrocarbones en termes de structure et de texture, à la fois plus complète, plus fiable et plus simple à mettre en œuvre que celles qui avaient été proposées jusqu'alors. Cette analyse devait permettre de mieux comprendre les mécanismes de croissance du pyrocarbone selon l'état de maturation de la phase gazeuse, un sujet étudié de longue date au LCTS (objet d'au moins 6 thèses depuis 1994). Elle avait également pour but d'expliquer certaines différences de propriétés physiques des pyrocarbones (mécaniques, thermiques, aptitude à graphitiser) selon leurs caractéristiques structurales/texturales. Bien que le domaine d'application soit ici différent (matrices de pyrocarbone CVI), l'approche qui a été développée dans le cadre de la thèse de J.M. Vallerot est inspirée de celle décrite dans la partie précédente sur la caractérisation des monofilaments de SiC-CVD.*

### 4-1 Introduction

Plusieurs types de pyrocarbones de basse température sont susceptibles de se déposer par décomposition d'hydrocarbures dans un volume poreux tel celui d'une préforme fibreuse. La plus connue des dénominations est sans doute le pyrocarbone laminaire rugueux (LR) [Gra73, Lie74]. En plus du carbone turbostratique essentiellement hybridé  $sp^2$ , il contient 4,4% at. d'hydrogène [Bou02]. C'est un pyrocarbone qui présente à la fois une forte densité de  $2,13 \text{ g/cm}^3$  (contre  $2,26 \text{ g/cm}^3$  pour le graphite) et une forte anisotropie. En effet, son angle d'extinction ( $A_e$ ) mesuré à 550nm est de l'ordre de  $16^\circ$  [Val04]. Une autre famille de forte densité ( $2,09 \text{ g/cm}^3$ ) a par la suite été mise en évidence et nommée pyrocarbone laminaire régénéré (LRe) [Bou02]. Il est constitué de 3,5 à 7% at. d'hydrogène [Bou02, Sau04] et présente également une forte anisotropie ( $A_{e550nm}=17^\circ$ ). Un troisième type de pyrocarbone, largement cité dans la littérature, présente une plus faible densité ( $1,8 < d < 1,95$ ) et une anisotropie plus faible ( $A_{e550nm}=8^\circ$ ). Il constitue en fait une véritable famille appelée pyrocarbone laminaire lisse (LL). Le taux d'hydrogène déterminé sur ces matériaux est de l'ordre de 2,1-2,3% at. [Bou02, Sau04]. Lorsque l'anisotropie chute davantage, on parle alors de laminaire sombre (LS) ( $A_{e550nm}=5^\circ$ ), ou même de pyrocarbone isotrope (I), si l'on ne discerne que très difficilement voire plus du tout de croix de Malte en lumière polarisée.

Des échantillons de référence appartenant aux familles ci-dessus ont été utilisés lors de cette étude. Les pyrocarbones de type LR, LL, et LS sont des échantillons industriels élaborés selon différents procédés de CVD/CVI. L'échantillon LRe a été élaboré par CVI-pulsée à partir de toluène par Fillion et coll. [Bou02]. Une série de pyrocarbones a été élaborée au laboratoire dans des conditions classiques de CVD/CVI avec un précurseur propane [Lep05]. Elle explore des paramètres expérimentaux (temps de séjour :  $t$ , pression partielle :  $P$ ) très différents. A titre d'exemple, les pyrocarbones P1 et P3 ont été élaborés respectivement à  $P=5\text{kPa}$ ,  $t=3\text{s}$  et  $P=0,5\text{kPa}$ ,  $t=0,065\text{s}$ . Le dernier s'étant révélé hétérogène, il a été examiné spécifiquement en surface (P3s) et à cœur (P3c) de préforme. Les différents pyrocarbones ont été analysés en détail par diffraction de rayons X, microscopie électronique en transmission et microspectroscopie Raman polarisée. Les caractéristiques de ces différents matériaux ont été comparées afin de proposer une classification simple et fiable de leur structure et de leur texture.

### 4-2 Mesure d'anisotropie par microspectroscopie Raman polarisée

La façon la plus classique d'évaluer l'anisotropie des pyrocarbones est la microscopie optique en lumière polarisée. Cette méthode a été améliorée par Vallerot et coll., en effectuant, à une longueur d'onde donnée (par ex. 550nm), un enregistrement complet de la courbe d'extinction ( $I=f(\theta)$ ), qui

permet de déduire précisément l'angle d'extinction ( $A_{e550}$ ) mais aussi le déphasage entre les ondes ordinaire et extraordinaire et les réflectances ordinaire et extraordinaire [Val03]. La mesure de l'angle d'orientation (OA) à partir des diagrammes de diffraction électronique à aire sélectionnée permet d'accéder à une mesure de l'anisotropie à une échelle nanométrique [Bou02, Val04].

La microspectroscopie Raman polarisée/analysée est depuis longtemps utilisée pour analyser l'anisotropie des monocristaux [Lou64]. Elle a plus rarement été appliquée à l'étude de l'anisotropie des matériaux polycristallins (voir partie 1) et n'avait pas encore été employée pour analyser l'anisotropie des pyrocarbones. Dans les matériaux graphitiques, les modes de vibration les plus intenses (bande D ou G ( $E_{2g}$ )) en Raman sont polarisés parallèlement aux plans de graphène. Le faisceau laser incident étant lui-même polarisé, seule l'excitation des plans parallèles à la polarisation incidente est autorisée.

Cette propriété peut être clairement illustrée par une cartographie Raman d'une matrice LR traitée à 3000°C (Fig. 4-1). Le rayonnement incident est polarisé verticalement et la lumière diffusée n'est pas analysée (configuration  $\langle Y, Y+Z \rangle$ ). La cartographie représente l'intensité globale des bandes du premier ordre relatives au carbone. Sur la coupe transverse du composite, les plans de graphène sont vus sur la tranche et disposés concentriquement autour de la fibre. Une variation de l'intensité diffusée apparaît distinctement suivant l'orientation des plans par rapport à la polarisation du faisceau (Fig. 4-1a). Les quadrants verticaux Nord et Sud, pour lesquels la direction d'anisotropie du pyrocarbone est perpendiculaire au faisceau incident, sont nettement moins intenses que les quadrants Est et Ouest. L'intensité du signal Raman d'un pyrocarbone très anisotrope varie donc bien en fonction de la direction de polarisation du signal incident par rapport aux plans. Si l'on se place dans le cas où l'intensité observée est théoriquement nulle, c'est-à-dire lorsque la polarisation incidente est perpendiculaire au plan d'anisotropie (quadrants Nord-Sud sur la Fig. 4-1), une chute d'anisotropie va conduire à un signal Raman, les plans n'étant plus strictement perpendiculaires au faisceau incident. Ainsi, plus l'anisotropie sera faible et plus l'intensité résiduelle de ce signal sera élevée.

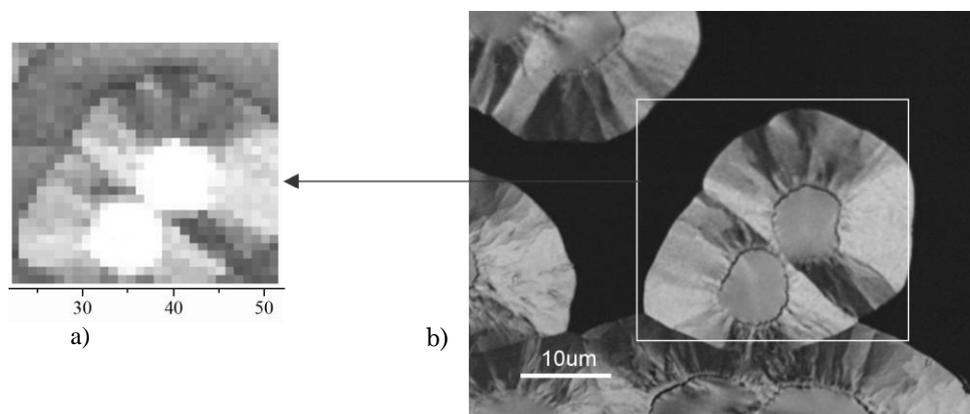


Fig. 4-1 : (a) cartographie Raman présentant l'intensité du spectre du premier ordre (configuration  $\langle YY \rangle$ ) et (b) micrographie en lumière polarisée

Cette caractéristique a été vérifiée sur le pyrocarbone P3, nettement moins anisotrope en surface ( $A_{e550}=8,2^\circ$  OA= $60^\circ$ ) qu'à cœur ( $A_{e550}=17^\circ$  OA= $25^\circ$ ). Les spectres présentés sur la Fig. 4-2 indiquent que plus le dépôt est isotrope (points 1, 2, 3, 13, 14 et 15, proches de la surface, correspondant au pyrocarbone P3s), plus l'intensité résiduelle du signal diffusé est importante. Cette mesure permettrait donc en théorie l'évaluation de l'anisotropie. En réalité, l'intensité diffusée est susceptible de varier suivant l'état de surface de l'échantillon. Pour s'affranchir de cet effet et réduire ainsi l'incertitude de la mesure, la lumière diffusée a été également analysée.

Si l'on se place cette fois dans le cas où le faisceau laser est polarisé parallèlement à la direction d'anisotropie (Fig. 4-3), la direction de la polarisation du faisceau diffusé est parallèle aux plans de graphène, c'est-à-dire dans ce cas parallèle à la direction du faisceau incident  $\langle Y, Y+Z \rangle$ . La présence d'un analyseur parallèle à la direction de polarisation du faisceau incident (configuration

$\langle Y, Y \rangle$  ne change pas l'intensité du signal ( $\langle Y, Y+Z \rangle = \langle Y, Y \rangle$ ), les plans de graphène étant alors parallèles à la direction d'anisotropie.

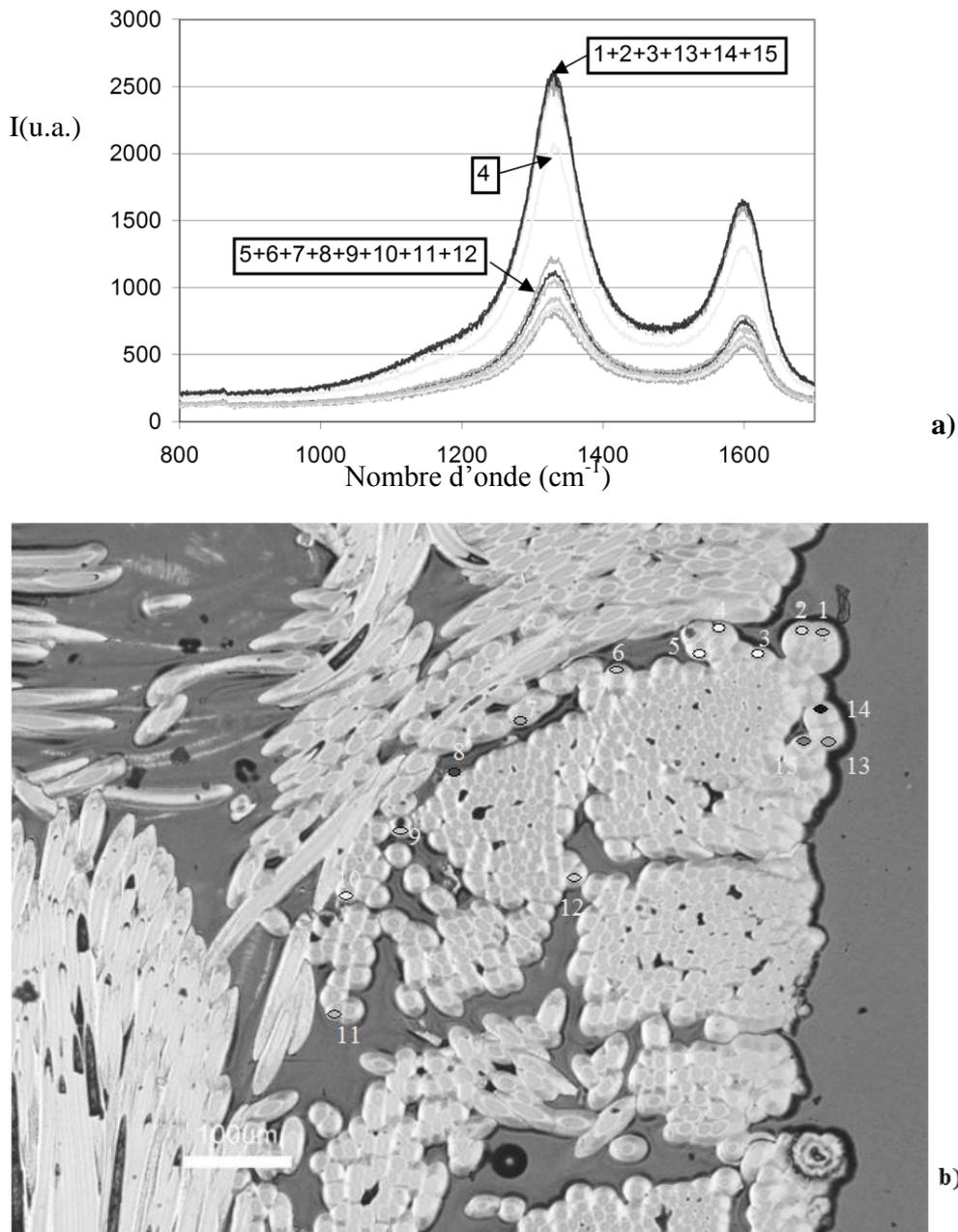


Figure 4-2 : (a) spectres Raman du premier ordre enregistrés en différents endroits du composite P3 (b), la polarisation du faisceau étant perpendiculaire au plan de dépôt

En revanche, si une partie des plans est désorientée par rapport à la direction d'anisotropie, alors l'analyseur va atténuer le signal Raman. L'intensité  $I_{\langle Y, Y \rangle}$  sera de plus en plus faible à mesure que l'anisotropie diminue. Inversement, lorsque l'analyseur est disposé perpendiculairement à la direction du faisceau incident (configuration  $\langle Y, Z \rangle$ ), l'intensité résiduelle provient de la diffusion des plans désorientés et par conséquent  $I_{\langle Y, Z \rangle}$  augmente lorsque l'intensité diminue (Fig. 4-4). On peut définir ainsi un paramètre  $R_A = I_{\langle Y, Y+Z \rangle} / I_{\langle Y, Z \rangle}$  caractérisant le degré d'anisotropie, les intensités étant intégrées sur l'ensemble des caractéristiques du spectre du premier ordre. En effet, les différentes configurations de polarisation agissent de manière rigoureusement identique sur l'ensemble du spectre du premier ordre. Les valeurs moyennes déterminées à partir des différents pyrocarbones sont reportées dans le tableau 4-1.

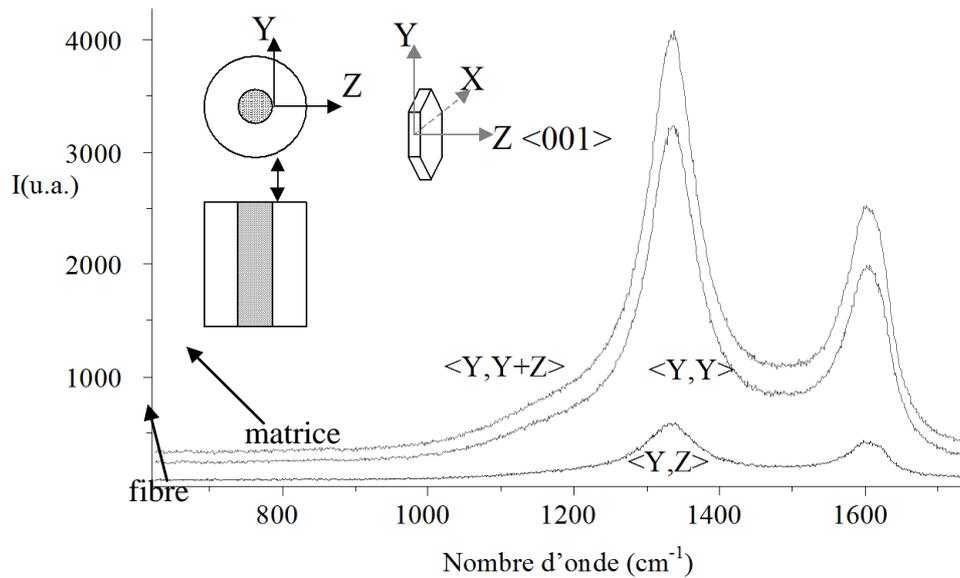


Figure 4-3 : Evolution de l'intensité du spectre Raman en absence d'analyseur (<Y,Y+Z>) ou en fonction de son orientation (suivant Y ou Z) par rapport au plan d'anisotropie (XY)

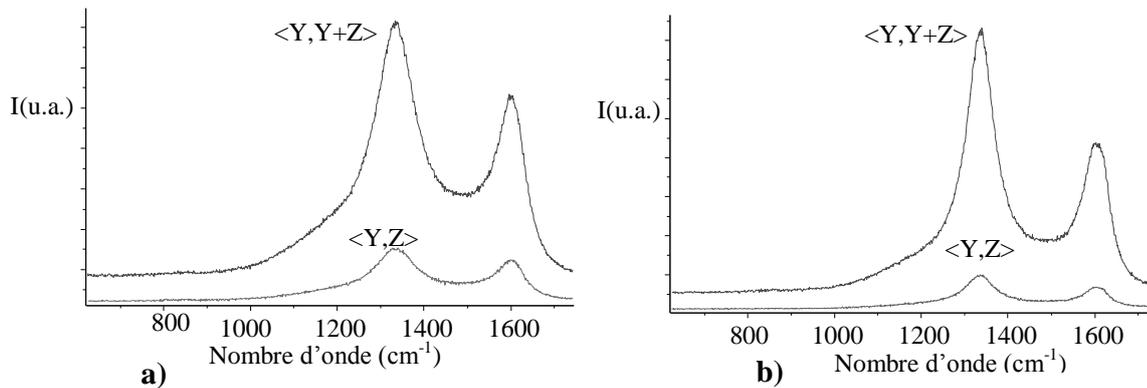


Figure 4-4 : Influence de l'ajout d'un analyseur perpendiculaire aux plans et à la direction du faisceau incident, sur l'intensité diffusée par les pyrocarbone LL1 (a) et LR1 (b)

Pyrocarbone	$R_A$
LL	4,7 (0,1)
LR	6,6 (0,6)
LRe	7,9 (0,8)
P3s	4,7 (0,3)
P3c	7,3 (0,4)

Tableau 4-1 Valeur moyenne et écart type du paramètre d'anisotropie Raman  $R_A$  des pyrocarbones

Les valeurs des écarts types augmentent sensiblement à mesure que l'anisotropie augmente. Cette évolution est liée au fait qu'une désorientation de la zone d'analyse (par ex. de l'ensemble fibre/matrice par rapport à la surface polie) aura un impact beaucoup plus grand sur la mesure dans le cas d'un matériau anisotrope. La Figure 4-5 représente l'évolution de  $R_A$  en fonction des deux autres paramètres d'anisotropie (OA et Ae). La relation entre l'anisotropie mesurée par microscopie optique (Ae) et spectrométrie Raman conclue à une valeur de  $R_A$  aux alentours de 4 pour les matériaux isotropes (Fig. 4-5a). Il est à noter que la résolution spatiale des deux techniques est approximativement la même : elles rendent ainsi toutes deux compte de l'organisation texturale à

l'échelle micrométrique. Bien que l'échelle de l'analyse soit cette fois très différente, l'évolution de OA (déduite par MET) avec  $R_A$  est très similaire (Fig. 4-5a).

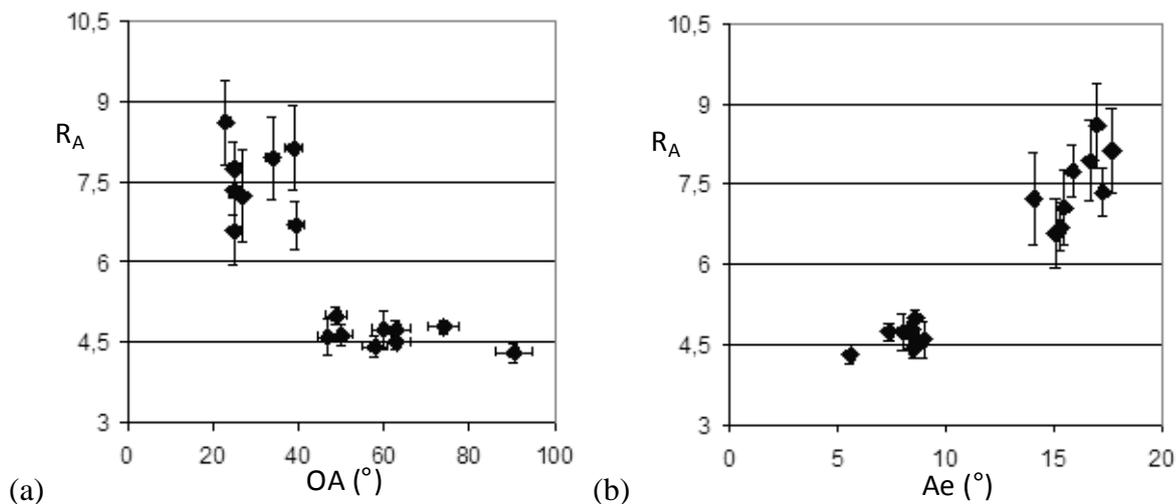


Figure 4-5 : Evolution de  $R_A$  en fonction a) d'OA (a) et de Ae (b)

L'évolution de  $R_A$  avec OA s'explique aisément sur la base des configurations géométriques de diffusion du monocristal de graphite (en étendant le cas du phonon  $E_{2g}$  à l'ensemble du spectre de premier ordre) et de la distribution angulaire des plans autour de la direction d'anisotropie, définie par la fonction Gaussienne de largeur OA [Bou02, Val04]. La valeur de  $R_A$  tend vers l'infini lorsque OA tend vers 0 (anisotropie parfaite) et vers une valeur finie proche de 3 lorsque OA tend vers l'infini. En réalité, OA ne décrit convenablement l'anisotropie des carbones que pour des valeurs suffisamment faibles (il ne s'applique en aucun cas aux matériaux quasi isotropes). C'est précisément dans ce domaine que la sensibilité du paramètre  $R_A$  est la plus grande. La microspectroscopie Raman, et la détermination du paramètre  $R_A$  en particulier, constitue donc une alternative particulièrement intéressante à la mesure de l'angle d'extinction pour l'évaluation de l'anisotropie des carbones.

La MSR est en outre sensible aux défauts de structure. C'est cet aspect qui est développé dans ce qui suit.

#### 4-3 Quantification de la structure (défauts intraplan) par microspectroscopie Raman

Tuinstra et Koenig ont introduit un indice relié au paramètre DRX  $L_a$ , fondé sur le rapport d'intensité entre la bande G, correspondant au mode normal de vibration  $E_{2g}$  et la bande D imputable aux défauts [Tui70]. L'origine de cette bande a récemment été explicitée grâce à la théorie de la double résonance [Sai03], expliquant en particulier son décalage en fréquence en fonction de l'énergie excitatrice. L'intensité de la bande D varie également avec la longueur d'onde du laser incident. D'autres auteurs ont également démontré que cette bande est double [Dre02]. L'utilisation de l'indice proposé par Tuinstra et Koenig pour caractériser les défauts des carbones est donc discutable. Néanmoins, toutes les études expérimentales ont démontré que les paramètres des bandes Raman du premier ordre des carbones graphitiques sont intimement liés aux défauts structuraux [Les84]. Dans leur étude de l'influence de traitements thermiques de films minces de carbones par MET, microscopie optique et Raman, Rouzaud et coll. ont identifié les défauts responsables des variations des caractéristiques de la bande D : les défauts intraplans ou ondulations [Rou83]. Un des moyens privilégiés pour visualiser ces défauts est l'imagerie par TEM en mode franges de réseau 002. La Figure 4-6 montre que l'élargissement des bandes est indépendant de l'anisotropie.

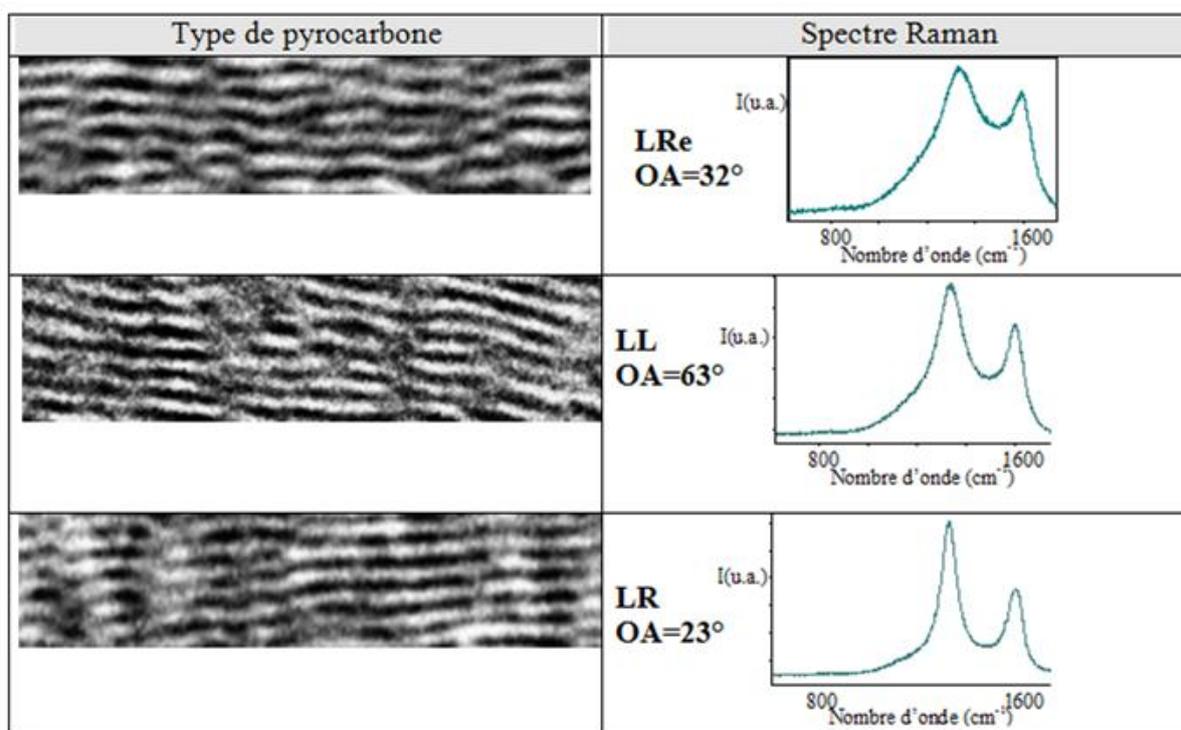


Figure 4-6 : Effet des défauts intraplans sur les spectres Raman du premier ordre

Ainsi, le pyrocarbone LRe présente des bandes Raman très larges et une anisotropie élevée (OA=32°), alors que les bandes de l'échantillon LL sont plus fines tandis que son anisotropie est nettement plus faible (OA=63°). Dans le premier cas, l'ondulation des couches se traduit par un élargissement significatif des bandes du spectre. L'ondulation successivement plus faible dans les deux autres cas (LL puis LR) entraîne un affinement graduel des bandes. Les évolutions des largeurs des trois bandes principales enregistrées pour une grande variété de pyrocarbones sont représentées sur la Figure 4-7 (celles-ci sont obtenues sur la base de la représentation à 5 bandes proposée par Vallerot [Val04]). Les résultats sont présentés avec leurs écarts types sur la base de 10 mesures. Les largeurs à mi-hauteur des bandes sont reliées linéairement les unes aux autres. La bande D étant la plus facilement paramétrable, sa largeur à mi-hauteur (FWHM<sub>D</sub>) a été choisie comme le paramètre pertinent pour caractériser la structure des pyrocarbones. Les valeurs sont données avec leurs écarts types sur la base de 10 mesures (Tableau 4-2). L'élargissement étant relié à la présence de défauts intraplan, FWHM<sub>D</sub> a été rapprochée de la longueur de cohérence dans le plan L<sub>a</sub> déterminée par DRX (Fig. 4-8).

La très faible variation du paramètre L<sub>a</sub> obtenu à partir de plusieurs échantillons bruts d'élaboration ne permet pas d'établir clairement de relation entre FWHM<sub>D</sub> et L<sub>a</sub>. Pour vérifier effectivement la corrélation de ces deux paramètres, leur variation a été tracée, mais cette fois-ci au cours de la graphitisation de deux pyrocarbones anisotropes, LRe et LR. Trois zones bien distinctes apparaissent sur la Figure. 9. La première correspond à la valeur initiale à 1000°C (avant traitement thermique) de FWHM<sub>D</sub>, qui est très différente entre LRe et LR1, alors que leur longueur de cohérence est très proche. La deuxième zone voit, jusqu'à 2000°C, une grande variation de FWHM<sub>D</sub> tandis que L<sub>a</sub> reste constant. La troisième zone fait apparaître une variation importante de L<sub>a</sub> tandis que FWHM<sub>D</sub> reste constant.

Si les deux paramètres sont sensibles à la présence de défauts intraplan, il n'existe pas de corrélation immédiate entre eux. La largeur à mi-hauteur de la bande D peut être associée à des défauts faiblement énergétiques, puisqu'ils disparaissent après un traitement à 2000°C. L'évolution du paramètre L<sub>a</sub> intervient ensuite pour décrire l'élargissement des domaines cohérents, qui correspond alors réellement à l'extension des couches de graphène. La disparition progressive des défauts les moins énergétiques se traduit par le redressement progressif des franges de réseau 002

lors de la graphitisation [Rou83]. Il est ainsi remarquable que la longueur de cohérence varie peu jusqu'à 2200°C, alors que des transformations structurales importantes ont effectivement lieu.

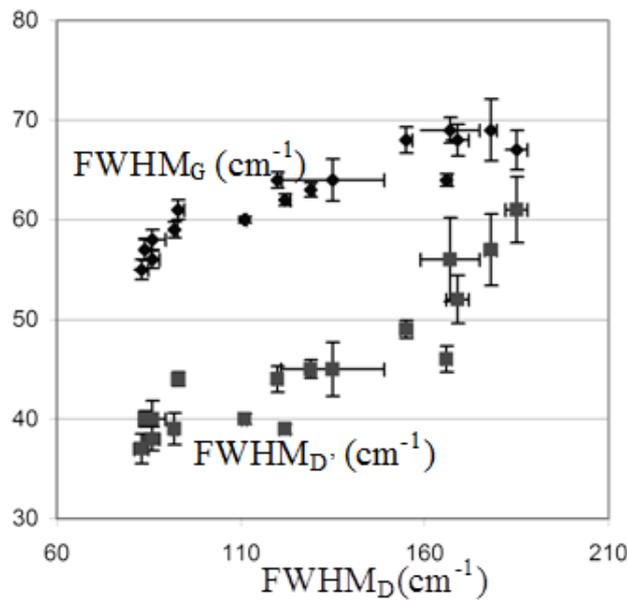


Figure 4-7 : Largeurs à mi-hauteur des bandes G et D', à 632nm, en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande D, pour une grande variété de pyrocarbones

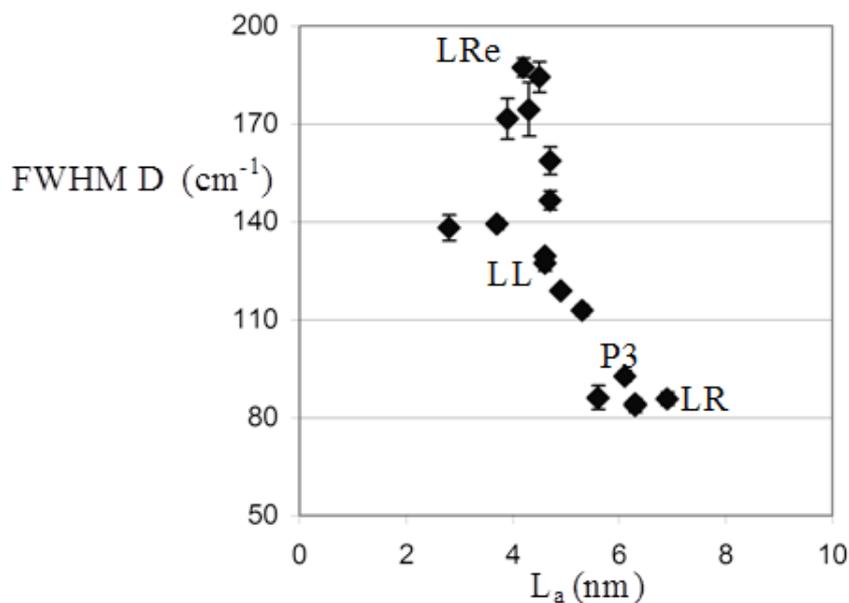


Figure 4-8 : Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande D en fonction de  $L_a$

La spectroscopie Raman, et le paramètre  $FWHM_D$  en particulier, sont donc plutôt sensibles aux défauts intraplan, quelle que soit la dimension du plan. Le paramètre  $L_a$ , lui, évolue plutôt lorsque la structure du matériau se rapproche du cristal tridimensionnel (la formule de Scherrer s'applique d'ailleurs seulement dans ce cas).

Le processus de graphitisation est semblable pour les deux pyrocarbones LRe et LR, avec un redressement et un allongement très nets des couches à 2200°C (Fig. 4-10c, 11c). La structure du pyrocarbone LRe, qui présentait davantage d'ondulations à 1000°C (Fig.1.10a), devient équivalente à celle de LR à 2200°C. Ces évolutions comparées montrent bien que le paramètre  $L_a$  n'est adapté ni à la description des pyrocarbones non traités, ni à l'évolution structurale de ces pyrocarbones lors

de la prégraphitisation (jusqu'à 2200°C). Inversement, la largeur à mi-hauteur de la bande D est plus sensible pour des températures inférieures à 2200°C.  $FWHM_D$  permet d'une part, de quantifier les défauts peu énergétiques des pyrocarbones non traités et, d'autre part, d'estimer la température maximale de traitement ou d'élaboration du pyrocarbone (jusqu'à 2200°C).

Pyrocarbone	$FWHM_D$ ( $cm^{-1}$ )
LL	$127 \pm 2$
LR	$86 \pm 2$
LRe	$187 \pm 2$
P3s	$92 \pm 1$
P3c	$93 \pm 2$

Tableau 4-2 : Largeur à mi-hauteur de la bande D à 632nm des pyrocarbones étudiés

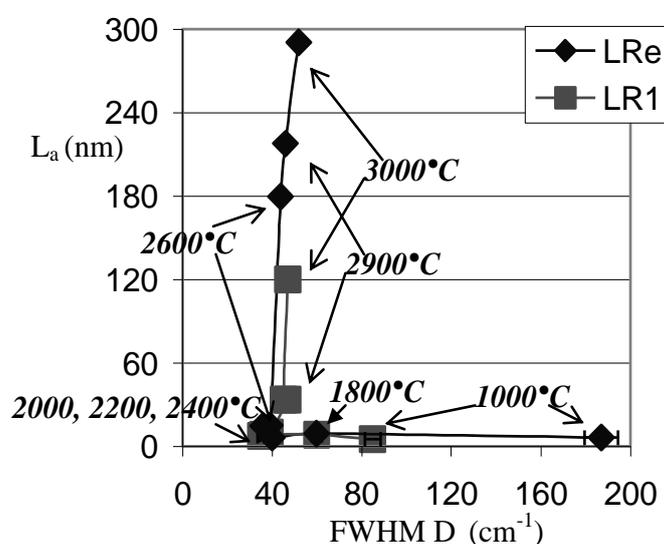


Figure 4-9 : Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande D, FWHM, en fonction de  $L_a$  au cours de la graphitisation de deux pyrocarbones LRe et LR1

Le paramètre  $FWHM_D$  est donc le plus pertinent pour différencier la structure des pyrocarbones non traités. Il permet d'ajouter une dimension supplémentaire aux classifications existantes, basées sur les variations de texture.

La dernière partie introduit un diagramme à deux dimensions, qui rend compte à la fois des défauts d'orientation ( $OA$  ou  $R_A$ ) et de structure intraplan ( $FWHM_D$ ).

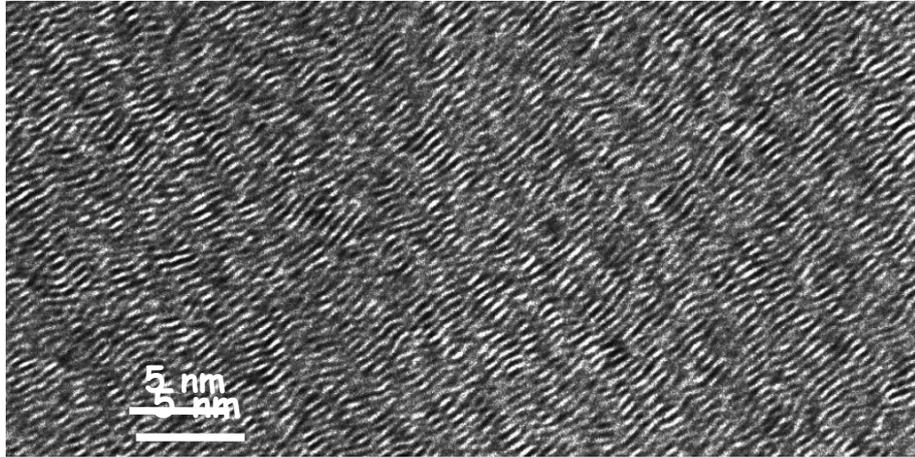
#### 4-4 Diagrammes de classification des pyrocarbones

Le premier diagramme ( $R_A$ - $FWHM_D$ ) peut être obtenu seulement à partir de la microspectroscopie Raman. Il est par conséquent très simple et rapide à réaliser. Toutefois, le paramètre  $R_A$  s'avère relativement imprécis pour différencier les pyrocarbones de faible anisotropie. Le deuxième diagramme ( $OA$ - $FWHM_D$ ) est lui plus discriminant. Chaque point est représenté avec son écart type (sur la base de 10 mesures). L'incertitude sur le paramètre  $OA$  est estimée à  $\pm 5^\circ$ .

##### 4-4-1 Diagramme $FWHM_D$ en fonction de $R_A$

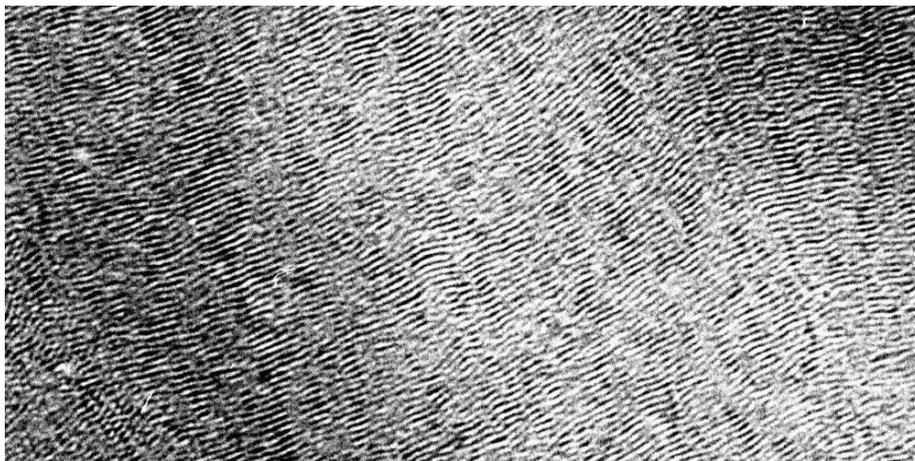
L'ensemble des pyrocarbones peut être représenté sur cette classification (Fig. 4-12). Bien que le  $R_A$  soit moins sensible lorsque l'on se rapproche de la valeur de 4 (proche de l'isotropie), Le diagramme met clairement en évidence les effets bien distincts de la texture ( $R_A$ ) et de la structure ( $FWHM_D$ ). Il existe en particulier deux types de pyrocarbones anisotropes. Les premiers, de

FWHM<sub>D</sub> élevée, ont par conséquent une grande densité de défauts intraplan, qui perturbe toute cohérence perpendiculairement au plan d'anisotropie ( $L_c \sim 3,8\text{nm}$ ). Ce sont les pyrocarbones connus sous le nom de Laminaires Régénérés. Le second groupe de pyrocarbones anisotropes fait partie des matériaux non traités présentant le moins de défauts peu énergétiques. La cohérence de ces pyrocarbones perpendiculairement aux plans de graphènes est supérieure ( $L_c \sim 4,9\text{nm}$ ). Ce sont les pyrocarbones Laminaires Rugueux. L'échantillon P3c fait donc partie de la famille des LR.



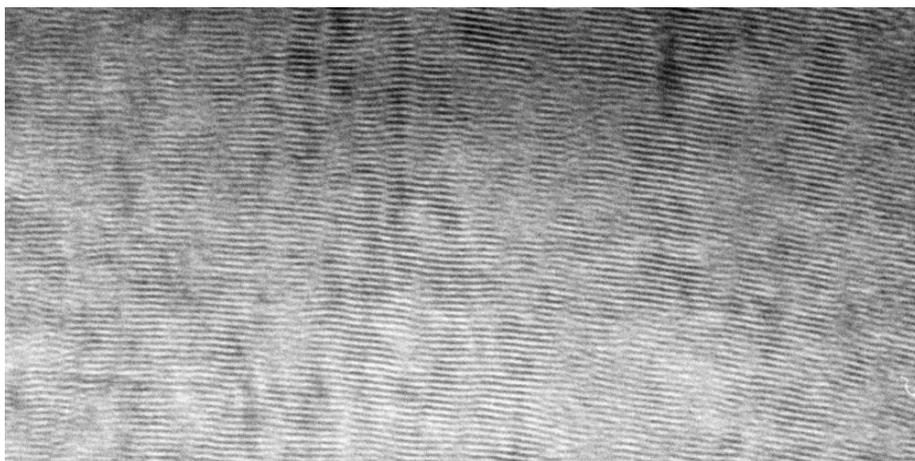
LRe  
 T=1000°C  
 **$L_a=4\text{nm}$**   
**FWHM<sub>D</sub>=187cm<sup>-1</sup>**

a)



LRe  
 T=1800°C  
 **$L_a=9\text{nm}$**   
**FWHM<sub>D</sub>=60cm<sup>-1</sup>**

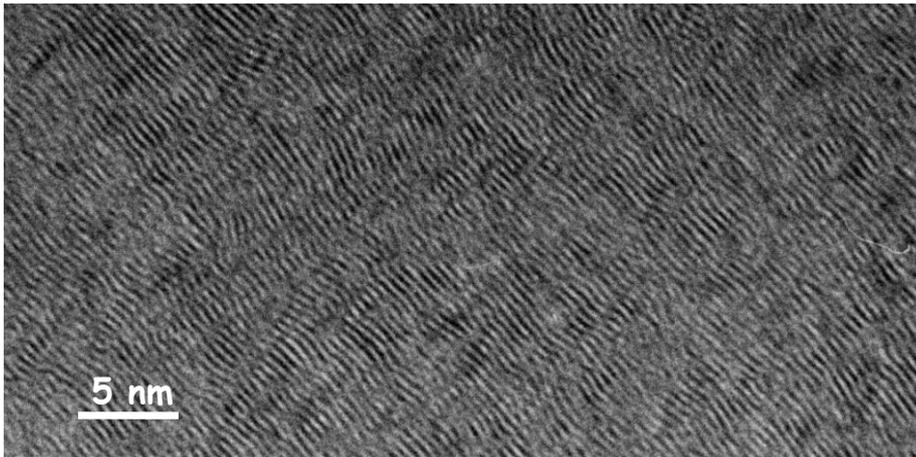
b)



LRe  
 T=2200°C  
 **$L_a=14\text{nm}$**   
**FWHM<sub>D</sub>=37cm<sup>-1</sup>**

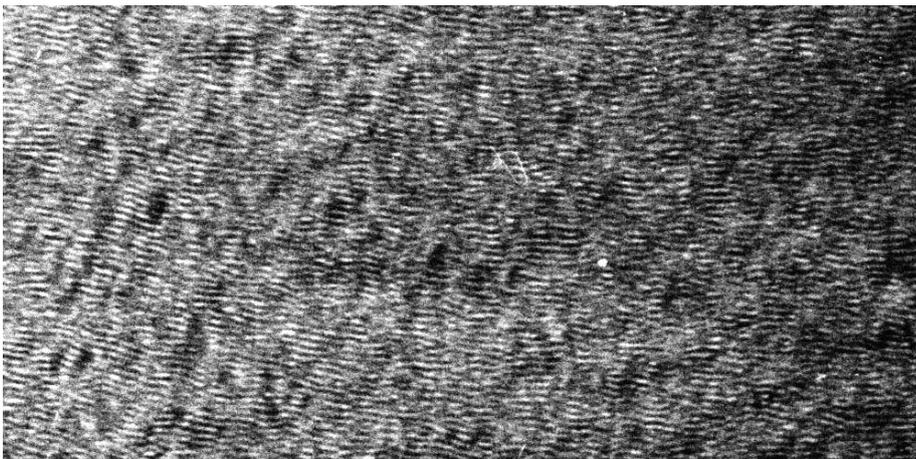
c)

Figure 4-10 : Clichés de franges de réseau 002 du pyro carbone LRe a) non traité, b) traité à 1800°C, c) traité à 2200°C



LR1  
T=1000°C  
 **$L_a=7\text{nm}$**   
 **$\text{FWHM}_D=85\text{cm}^{-1}$**

a)



LR1  
T=1800°C  
 **$L_a=8\text{nm}$**   
 **$\text{FWHM}_D=60\text{cm}^{-1}$**

b)



LR1  
T=2200°C  
 **$L_a=8\text{nm}$**   
 **$\text{FWHM}_D=35\text{cm}^{-1}$**

c)

Figure 4-11 : Clichés de franges de réseau 002 du pyrocarbone LR1 a) non traité, b) traité à 1800°C, c) traité à 2200°C

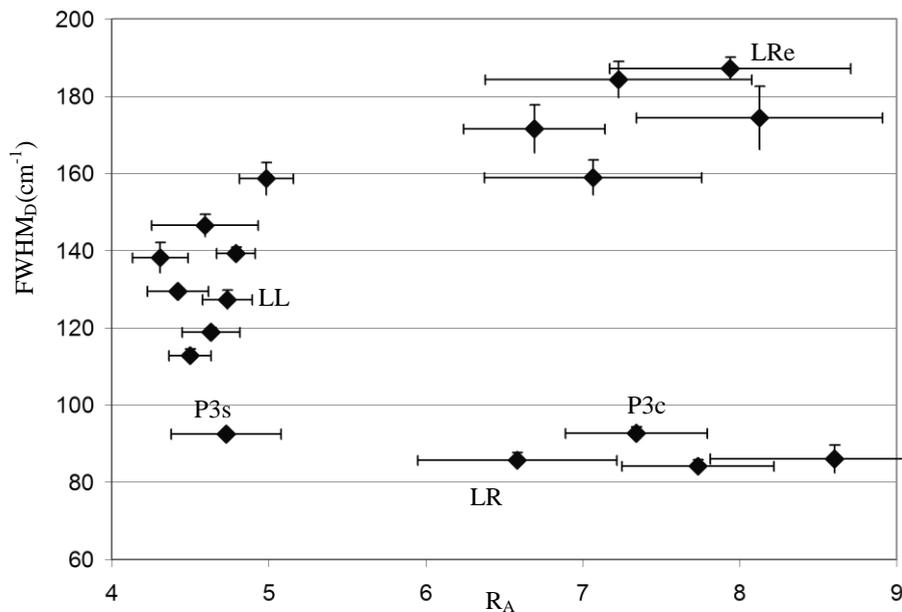


Figure 4-12 : Classification des pyrocarbones par microspectrométrie Raman

Les écarts types des  $R_A$  sont élevés pour ces deux types d'échantillons. Les mesures de  $R_A$  sont réalisées sur des coupes transverses de composites et il importe pour cela que l'orientation du plan d'anisotropie par rapport à la surface polie soit parfaite. Plus le matériau est anisotrope et plus une désorientation du fil par rapport à la surface, même légère, aura d'impact sur la mesure. Les incertitudes sont par ailleurs augmentées par la définition du paramètre lui-même qui résulte du rapport de deux mesures d'intensité.

Le diagramme met également en évidence une multitude de pyrocarbones de faible anisotropie. Certains présentent une structure relativement peu fautive et ne doivent pas être confondus avec d'autres pyrocarbones d'anisotropie équivalente mais de structure plus désordonnée. Le nom de ces pyrocarbones est Laminaire Lisse.

#### 4-4-2 Diagramme $FWHM_D$ en fonction de OA

Il apparaît sur ce diagramme une nette discontinuité (Fig. 4-13). Les pyrocarbones dont les plans sont les plus alignés et les moins désorientés forment le groupe restreint des Laminaires Rugueux. Ils restent distincts d'une distribution continue et plus étendue de pyrocarbones dont la quantité de défauts croît avec l'anisotropie. Dans cette dernière famille, les pyrocarbones de faible anisotropie sont les laminaires lisses. Les laminaires régénérés présentent la plus forte anisotropie (le plus faible OA) et la valeur de  $FWHM_D$  la plus élevée. Le pyrocarbone LS étant à part, comme pyrocarbone laminaire sombre.

#### 4-5 Conclusion

Deux diagrammes de classification sont proposés,  $R_A$ - $FWHM_D$  et OA- $FWHM_D$ , qui rendent compte des défauts de texture et de structure des pyrocarbones. Le premier peut être établi exclusivement par microspectrométrie Raman alors que le second utilise pour la mesure d'anisotropie la quantification directe des désorientations par la diffraction électronique à l'échelle submicronique.

Dans les deux cas, un groupe de pyrocarbones se distingue, constitué des éléments les mieux structurés et les plus anisotropes : les pyrocarbones Laminaires Rugueux. Le diagramme OA- $FWHM_D$  met par ailleurs en évidence une distribution large et continue pour les autres pyrocarbones, dont la densité de défauts de structure augmente à mesure que l'anisotropie augmente. Les pyrocarbones Laminaire Lisses et Régénérés font partie de cette famille.

Les diagrammes texture/structure permettent pour la première fois de différencier les pyrocarbones rugueux et régénérés sur des critères de classification objectifs. Les classes obtenues grâce aux deux diagrammes sont résumées dans le Tableau 4-3.

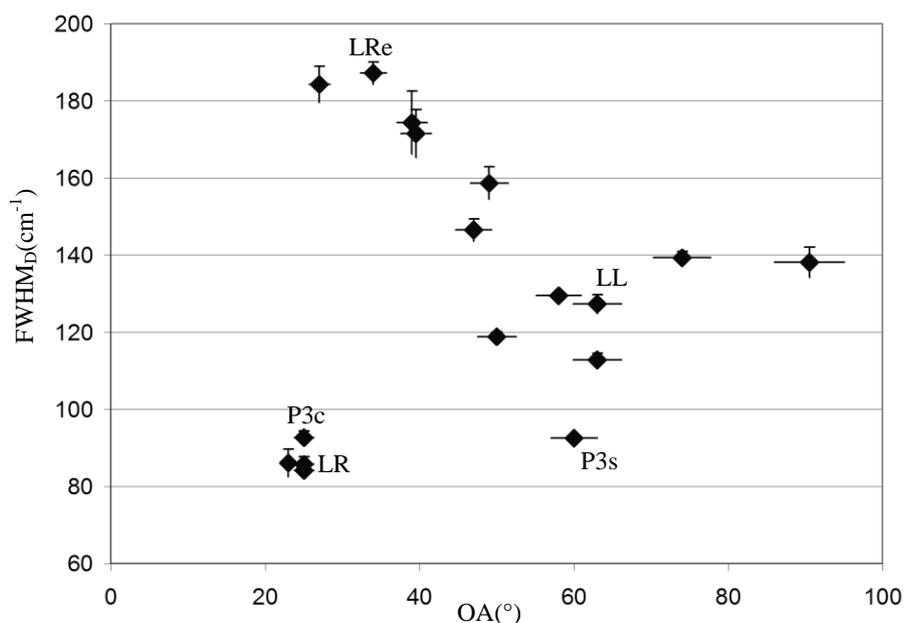


Figure 4-13 : Classification des pyrocarbones par microspectrométrie Raman et DEAS

	Laminaire Rugueux	Laminaire Régénéré	Laminaire Lisse	Laminaire sombre	Isotrope
OA	[20 ; 40]	[20 ; 40]	[40 ; 90]	[80 ; 90]	>90
R <sub>A</sub>	>5,5	>5,5	[4 ; 5,5]	[4 ; 4,5]	<4
FWHM <sub>D</sub> (cm <sup>-1</sup> )	[80 ; 140]	[140 ; 200]	[80 ; 200]	[80;200]	[80;200]

Tableau 4-3 : Différentes classes de pyrocarbones, établies sur la base des diagrammes R<sub>A</sub>-FWHM<sub>D</sub> et OA-FWHM<sub>D</sub>, les paramètres Raman sont déterminés à 632,8nm

Les différences entre les pyrocarbones proviennent de leurs conditions de dépôt qui sont susceptibles de modifier les mécanismes de croissance des motifs structuraux et texturaux des matrices. Ces propriétés de texture et de structure influencent fortement les propriétés physiques (électroniques, optiques, vibratoires, thermiques et mécaniques) des différents pyrocarbones.

### Publications issues du travail

J.M. Vallerot, « Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique », thèse de l'Université de Bordeaux 1 N°2875, 2004.

J.M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon and G. Chollon, "Quantitative structural and textural assessment of lamellar pyrocarbons through Raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques", Carbon 44 (2006) 1833-1844.

X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon and G. Vignoles, "Low Temperature Pyrocarbons: A Review", J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1090-1095.

J.M. Vallerot, G. Chollon, M. Couzi and X. Bourrat, "UV Raman of Pyrocarbons, Interests in the Deconvolution of Visible Raman Spectra", Proceedings Carbon'04, CD-ROM, ACS editor, Omnipress publisher.

## 5 Matrices de pyrocarbone : infiltration par voie gazeuse (CVD/CVI) et caractérisations de matériaux alvéolaires

### Contexte

*Les travaux décrits dans cette partie ont été effectués dans le cadre de la thèse de Sophie Delettrez (ingénieur des Mines d'Albi et boursière BDI CNRS-CEA) que j'ai co-encadrée avec F. Langlais de 2005 à 2008 (soutenance le 4/12/2008). Par rapport à ce qui précède, ces recherches ont un caractère appliqué assez marqué. Le contexte était malgré tout assez ouvert et prospectif et le CEA a permis une orientation assez libre des recherches. L'objectif était d'infiltrer des mousses de carbone vitreux à forte porosité ouverte par du pyrocarbone ou du SiC pour augmenter leur résistance à l'écrasement et plus généralement ajuster leur propriétés physiques (mécanique, thermique, perméabilité) à une application précise. Même s'il n'en est pas fait mention ici, une collaboration avec G. Vignoles (Professeur au LCTS) a été établie pour l'analyse d'images 3D obtenues par microtomographie X, cette technique étant particulièrement adaptée à la caractérisation des milieux poreux tels que les mousses. Cette analyse numérique des images 3D s'intégrait à la modélisation générale de la CVI entreprise par G. Vignoles ou à d'autres domaines en liaison plus directe avec les objectifs de la thèse, tels que la modélisation thermique (collaboration avec D. Rochais du CEA le Ripault) ou mécanique par éléments finis (collaboration interne avec G. Couégnat, IR-CNRS et O. Caty, MdC au LCTS). Ce travail a été l'occasion d'adapter la CVD/CVI du pyrocarbone et de SiC à une toute autre famille de matériaux que les composites à fibres longues traditionnellement étudiés au LCTS. Je ne présente ici que la partie relative à l'infiltration des mousses par le pyrocarbone (PyC) car elle s'articule mieux avec la partie précédente sur la caractérisation des matrices de PyC. Deux articles ont été publiés dans des revues, sur la modélisation de la CVI et les propriétés mécaniques des mousses de PyC, ainsi que trois actes de conférences internationales. J'ai apprécié l'aspect pluridisciplinaire de ces recherches et l'ouverture à des matériaux originaux pour le LCTS. J'ai clairement affiché le souhait de poursuivre ces recherches dans le domaine des matériaux cellulaires (voir mes perspectives de recherche) car elles fédèrent les compétences de plusieurs chercheurs, tant au sein du LCTS qu'à l'extérieur. Elles offrent également un potentiel important de résultats à caractère fondamental et pour des applications innovantes.*

### 5-1 Introduction

Les mousses de carbone vitreux à forte porosité ouverte ( $\approx 98\%$ ) sont des matériaux réfractaires, bons conducteurs électriques et qui présentent un comportement mécanique intéressant. Ce dernier est fragile à l'échelle de la cellule mais « ductile » à l'échelle macroscopique [Gib01]. L'ensemble de ces propriétés permet d'envisager d'utiliser ces matériaux dans des domaines divers tels que l'énergie (par ex. comme grilles distributrices dans les piles à combustibles) ou le transport (par ex. comme absorbeurs de chocs des matières sensibles). Cependant ces mousses, qui sont issues de la pyrolyse de polymères, ont des propriétés mécaniques insuffisantes ou des caractéristiques thermiques inadaptées pour ces applications. Afin de les renforcer tout en conservant leur caractère « ductile », et plus généralement d'adapter leurs caractéristiques mécaniques, thermiques et électriques aux applications visées, il est apparu particulièrement attractif de les densifier par le pyrocarbone (PyC) ou le carbure de silicium au moyen du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

L'objet de la thèse de S. Delettrez était de déterminer les conditions de CVD les plus propices (en termes de vitesse et d'homogénéité de dépôt) à l'infiltration des mousses de carbone par le pyrocarbone et le SiC, puis de caractériser l'influence de la nature des dépôts (PyC de structures et de textures différentes, dépôts base SiC de structure et de composition différentes) et du degré de densification, sur les propriétés mécaniques, thermiques et électriques.

Le présent travail concerne l'élaboration par CVD de mousses à base de pyrocarbone de deux types différents. Il traite tout d'abord de l'étude cinétique de dépôt de PyC au sein des mousses et des relations entre les conditions expérimentales, la microtexture du PyC déposé et l'homogénéité

d'épaisseur à cœur. Il décrit ensuite l'influence de leur microtexture et de la densité relative des mousses densifiées, sur leur résistance à l'écrasement, leur diffusivité thermique et leur perméabilité au gaz.

### 5-2 Description et caractérisations géométriques des mousses non densifiées

Les substrats considérés sont des mousses de carbone vitreux à forte porosité ouverte (Tableau 5-1), qui sont issues de l'imprégnation d'une mousse de polyuréthane par une résine phénolique, réticulation puis pyrolyse. Leur structure est constituée par un assemblage de ligaments pleins reliant des nœuds et délimitant des cellules ouvertes d'une taille moyenne de 425µm ou de 250µm, soit une densité de pores de 60 ou 100ppi (« pores per inch ») (Fig. 5-1).

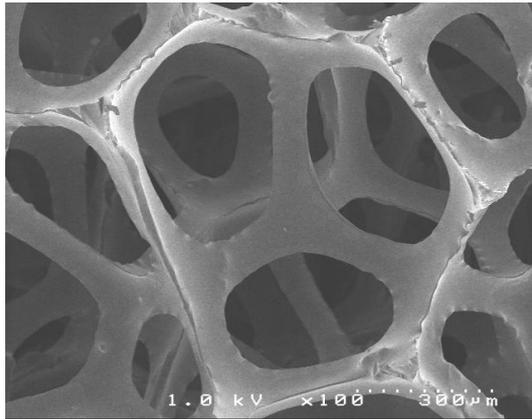


Figure 5-1 : Mousses de carbone vitreux (60ppi)

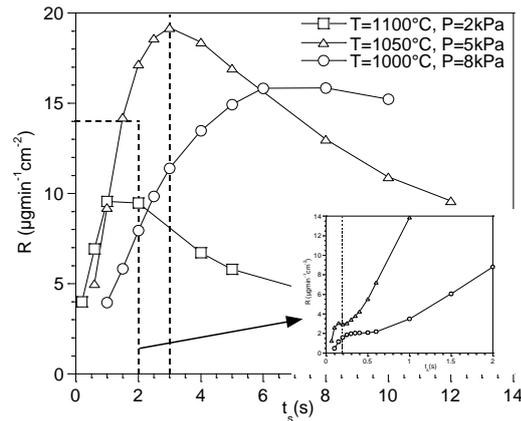


Figure 5-2 : Influence du temps de séjour sur la vitesse de dépôt

Densité apparente $\rho^*$	0,05	0,06
Densité vraie $\rho_s$	1,71	1,71
Densité relative $\rho^*/\rho_s$	0,029	0,035
Porosité (%)	97,1	96,5

Tableau 5-1 : Caractéristiques de la mousse de carbone vitreux (60 et 100ppi).

### 5-3 Recherche des conditions d'élaboration des mousses de pyrocarbone

Deux microtextures différentes ont été considérées pour l'élaboration des mousses de types de pyrocarbone : un pyrocarbone laminaire hautement anisotrope (LHA) et un autre laminaire faiblement anisotrope (LFA). Le premier, de densité et d'anisotropie élevée, est obtenu pour une maturation élevée, favorable à la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Le second, de densité et d'anisotropie plus faibles, résulte d'une maturation plus faible, c.-à-d. plutôt de petites espèces aliphatiques [Lep05]. Du fait de leur structure et de leur texture distinctes, ces deux types de pyrocarbone ont des propriétés physiques (optiques, électroniques, thermiques...) et mécaniques qui peuvent être très différentes [Val06, Sau05]. Les pyrocarbures LHA et LFA (dénommés aussi LRe et LL [Val06]) ont été retenus pour l'élaboration des mousses car ils possèdent intrinsèquement un module d'élasticité longitudinal et une diffusivité thermique bien distincts [Sau05, Val04].

#### 5-3-1 Etude cinétique du dépôt de pyrocarbone

L'objectif est ici d'identifier les différents régimes cinétiques et les transitions microtexturales, déjà établis dans le cas de la CVD stricte (sur substrat dense), au cas de la mousse de carbone, c.-à-d. à l'infiltration de milieu poreux (CVI). Cette étude doit conduire à la définition de conditions expérimentales permettant d'obtenir le type de microtexture souhaité et le meilleur compromis entre la vitesse de dépôt et l'homogénéité d'infiltration.

Afin de mesurer la vitesse de dépôt *in situ*, des cylindres de mousse de 60ppi (10x10mm) ont été suspendus à une microbalance et placés au centre de la zone chaude du réacteur.

Une étape préliminaire a consisté à se placer à temps de séjour constant ( $t_s=3s$ ), à une pression donnée (de 2, 5 ou 8kPa) et à faire varier la température par paliers croissants, de 900 à 1000°C. La variation linéaire de la masse en fonction du temps permet de vérifier l'établissement d'un régime stationnaire de dépôt et de déduire ainsi la vitesse (en  $\mu g \cdot min^{-1}$ ). Cette condition est remplie à 2kPa jusqu'à 1100°C ainsi qu'à 5 et 8kPa, mais uniquement jusqu'à 1050°C et 1000°C respectivement. A plus haute température, un phénomène de nucléation homogène est observé qui se traduit par une vitesse de prise de masse fortement croissante. Dans le domaine stationnaire, les vitesses de dépôts obéissent à une loi de type Arrhenius, à partir de laquelle l'énergie d'activation apparente peut être déduite. Celle-ci varie de 200 à 350kJmol<sup>-1</sup> lorsque la pression augmente de 2 à 8kPa.

Sur la base de ces résultats, trois couples de conditions (T ; P) ont été choisis pour l'étude de l'influence du temps de séjour  $t_s$ . Ce paramètre est en effet le plus influent sur la maturation de la phase gazeuse et, par conséquent, sur la transition de la microtexture du pyrocarbone LFA → LHA.

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de  $t_s$  est reportée à la Figure 5-2 pour les trois conditions précédentes. Ces courbes font apparaître un maximum, de façon assez similaire à l'étude du dépôt sur substrat dense [Lep05]. La partie croissante de la courbe, qui résulterait d'un enrichissement progressif de la phase gazeuse en HAP, est associée à une énergie d'activation élevée, proche de 400kJmol<sup>-1</sup> et devrait se traduire par le dépôt d'un pyrocarbone de type LHA. En revanche, la partie décroissante, qui serait liée à un appauvrissement en HAP (dû au dépôt sur les parois du four) pour les temps de séjour les plus longs, est associée à une énergie d'activation plus faible, de l'ordre de 200kJmol<sup>-1</sup> et devrait conduire à nouveau à un pyrocarbone de type LFA (les petites espèces aliphatiques, moins réactives que les HAP, étant à nouveau majoritaires).

### 5-3-2 Choix des conditions d'obtention du PyC LHA

Cette première partie de l'étude cinétique permet ainsi de proposer des conditions d'élaboration *a priori* favorable à l'obtention de pyrocarbone LHA. La condition T=1050°C, P=5kPa et  $t_s=3s$  a été sélectionnée pour élaborer plusieurs échantillons de densité variable (c.-à.-d. avec une épaisseur de dépôt variable) afin de caractériser la morphologie, la structure et la texture du pyrocarbone, et ainsi vérifier qu'ils appartiennent à la catégorie des pyrocarbones LHA (ou LRe) [Lep05, Val06], puis à s'assurer de l'homogénéité d'épaisseur de dépôt entre le cœur et la surface de l'échantillon. Cette condition conduit en effet à la fois à une vitesse de dépôt élevée (c.-à.-d. une durée d'infiltration courte) et correspond vraisemblablement à une concentration en HAP de la phase gazeuse élevée propice au dépôt de PyC LHA.

La morphologie des dépôts obtenus présente un aspect lisse en surface et feuilleté sur une section (Fig. 5-3a-b), qui rappelle fortement la microtexture du PyC LHA [Lep05]. Les caractéristiques structurales et texturales du dépôt ont été analysées par microspectroscopie Raman polarisée (MSRP). Cette technique permet en effet de déduire à la fois l'organisation au sein des couches de graphène, à très petite échelle (via la largeur à mi-hauteur de la bande D,  $FWHM_D$ ) et le degré d'anisotropie ou l'orientation préférentielles des couches à l'échelle micrométrique (rapport  $R_A$ ) [Val04, Bou06]. Plusieurs mesures ont été réalisées à différentes positions le long d'une coupe longitudinale de l'échantillon, en surface et à cœur (Fig. Val04, Bou06). Les valeurs de  $R_A$  (comprises entre 6,5 et 7,5) et de  $FWHM_D$  (environ 160cm<sup>-1</sup>) permettent de confirmer que le dépôt appartient à la famille des pyrocarbones laminaires régénérés LRe ou LHA [Val04, Bou06].

L'homogénéité de dépôt a été évaluée sur plusieurs coupes axiales et pour différents niveaux de densification. Elle est représentée sur la Figure 5-5. Le profil latéral d'épaisseur est symétrique et de forme parabolique, avec une épaisseur à cœur environ 30-35% plus faible qu'en surface.

### 5-3-3 Choix des conditions d'obtention du PyC LFA

Les études antérieures de la CVD du pyrocarbone ont montré que le PyC LFA pouvait être obtenu soit pour des très faible temps de séjour, pour lesquels seules les espèces légères issues du propane sont présentes dans la phase gazeuse (mais la vitesse de dépôt est alors très faible), soit pour des

temps de séjours élevés lorsque la concentration en HAP s'appauvrit à nouveau du fait des réactions hétérogènes (la vitesse peut être alors encore relativement élevée) [Lep05]. Les dépôts élaborés dans cette dernière condition ( $T=1050^{\circ}\text{C}$ ,  $P=5\text{kPa}$  et  $t_s$  variant de 6 à 12s, Fig. 5-2) se sont malgré tout révélés de type LHA.

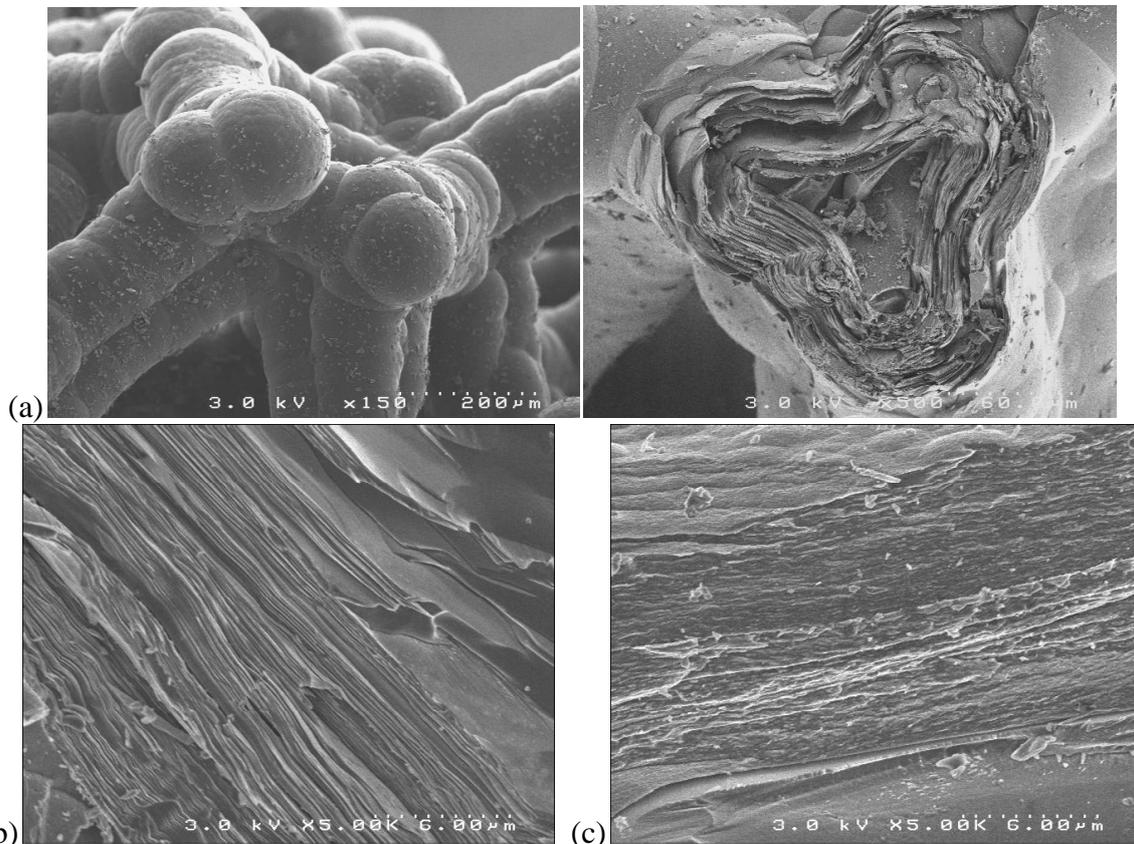


Figure 5-3 : Morphologie de dépôts de PyC LHA ( $\rho^*=0,4\text{gcm}^{-3}$ ) (a) et (b) et de PyC LFA (c)

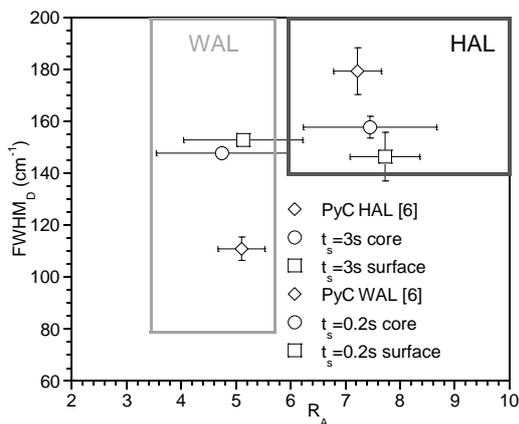


Figure 5-4 : Caractéristiques structurales et texturales par microspectroscopie Raman

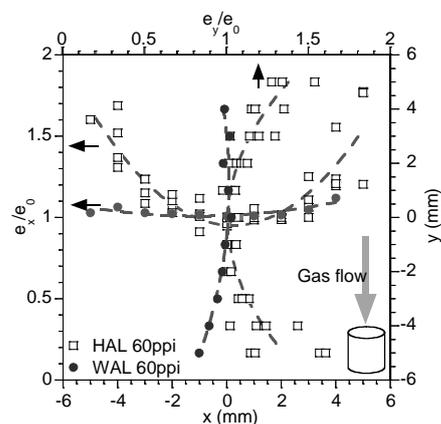


Figure 5-5 : Cartographie d'épaisseur de dépôt de PyC LHA

Il a donc été nécessaire d'étudier la cinétique de dépôt à faibles temps de séjour ( $t_s < 1\text{s}$ ) afin de déterminer les conditions *a priori* les plus favorables à l'obtention du PyC-LFA. L'évolution de la vitesse de dépôt à faibles valeurs de  $t_s$  est là encore très similaire à celle obtenue en CVD stricte [Lep05]. Un palier caractéristique est observé pour lequel le type de dépôt attendu est LFA. En effet, la phase gazeuse est alors dépourvue de HAP et les précurseurs effectifs sont alors plutôt des espèces légères en  $\text{C}_2$ , à l'origine des nombreuses ondulations des couches de graphène et des caractéristiques du PyC LFA (densité et anisotropie faibles).

Des échantillons ont donc été élaborés dans de telles conditions ( $T=1050^{\circ}\text{C}$ ,  $P=5\text{kPa}$  et  $t_s=0,2\text{s}$ ). Les analyses par MSR ont effectivement révélé que le pyrocarbone est moins anisotrope que le précédent et qu'il est bien de type LFA, comme attendu (Fig. 5-4).

La morphologie du dépôt en coupe révèle les nombreuses ondulations des couches à petite échelle, révélatrice de la microtexture du PyC LFA (Fig. 5-3c). La vitesse de dépôt est dans ce cas considérablement plus faible (Fig. 5-2). En revanche, l'homogénéité de dépôt est bien meilleure (Fig. 5-5), du fait de la faible réactivité des espèces en  $\text{C}_2$  précurseurs de LFA.

Cette étude du dépôt de pyrocarbone a permis d'établir des conditions favorables au dépôt de PyC LHA et LFA au sein de mousse de carbone, avec une homogénéité satisfaisante. L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction des différents paramètres expérimentaux est proche de celle obtenue en CVD stricte ce qui suggère que les mécanismes mis en jeu sont sensiblement les mêmes. Ainsi la transition PyC LFA  $\rightarrow$  LHA, des faibles temps de séjour aux plus élevés, provient vraisemblablement de la maturation de la phase gazeuse, des petites espèces aliphatiques et peu réactives, vers les HAP plus réactives, mais conduisant en contre partie à un gradient d'épaisseur plus grand. Le rapport S/V de la mousse 60ppi semble donc encore suffisamment faible que les conditions expérimentales de dépôt demeurent proches de celles de la CVD stricte.

#### **5-4 Caractérisation mécanique des mousses sèches et densifiée de pyrocarbone LHA**

Les échantillons de mousses de carbone brutes et densifiées ont fait l'objet de tests mécaniques de compression. Ce type de sollicitation (si l'on excepte la dynamique) est en effet le plus pertinent compte tenu de l'application comme absorbeur de choc.

Le principe de l'essai consiste en la compression entre deux plateaux rigides, à déplacement imposé, avec mesure simultanée de la force et du déplacement. Toutefois, le comportement mécanique peut dépendre largement de certains paramètres expérimentaux tels que la section de l'éprouvette, le collage éventuel des faces ou le fait de confiner ou non les débris dans le volume poreux résiduel. L'augmentation de section va en premier lieu lisser les fluctuations de contrainte en palier. Le collage (ou l'intercalation d'une couche de matériau souple entre les plateaux et les faces de l'éprouvette), qui permet de mieux répartir les efforts sur la section, conduit à une augmentation du domaine linéaire initial et permet de se rapprocher de la valeur de  $\sigma_{\text{init}}^{\text{R}}$  idéale [Bre90]. Le confinement des débris va lui permettre d'obtenir une valeur plus juste de  $\varepsilon_{\text{max}}$ , y compris pour des éprouvettes des petites sections.

Des essais préliminaires ont été réalisés sur des échantillons de mousses brutes de 60ppi, de dimension variable et dans les différentes conditions décrites plus haut. Le collage des faces s'est révélé extrêmement influent sur la limite élastique  $\sigma_{\text{init}}^{\text{R}}$ . Elle est environ multiplié par 4 pour un échantillon de 60ppi et de diamètre 10mm ( $h=10\text{mm}$ ) dont les faces ont été préalablement collées. La contrainte à l'écrasement moyenne  $\sigma_{\text{aver}}$  est, elle, peu influencée par le collage. Par ailleurs, celui-ci conduit à une plus grande instabilité de la contrainte en palier et à une valeur de  $\sigma_{\text{aver}}$  légèrement plus faible qu'en absence de collage. Un autre inconvénient de la colle est lié au fait qu'elle comble une partie du volume poreux difficile à estimer, ce qui compromet la mesure de  $\varepsilon_{\text{max}}$ . En revanche, la meilleure répartition initiale de la charge et donc l'extension du domaine élastique, permet d'atteindre plus facilement l'évolution linéaire de la contrainte avec la déformation, indispensable à la mesure du module de Young E.

Compte tenu de ces essais préliminaires, et en vue de caractériser les échantillons densifiés, la procédure retenue est fondée sur un essai de compression d'échantillons cylindriques ( $\varnothing=h=10\text{mm}$ ) avec confinement des débris et sans collage des faces. Celles-ci ont toutefois été préalablement polies par soucis de reproductibilité, notamment de la mesure de  $\sigma_{\text{init}}^{\text{R}}$  et E. L'évaluation de  $\sigma_{\text{aver}}$  et de  $\varepsilon_{\text{max}}$  a donc été privilégiée par rapport à celle de E et  $\sigma_{\text{init}}^{\text{R}}$ , dont les valeurs ne seront, dans le meilleur des cas, qu'approchées. Le signal d'émission acoustique (EA) a été enregistré simultanément à l'essai et la vitesse de déplacement a été choisie suffisamment faible ( $0,2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour détecter au mieux les ruptures élémentaires des cellules lors de l'écrasement. Enfin, il a été

vérifié que le confinement de l'échantillon se fait pratiquement sans contact avec l'outillage et qu'il n'a pas donc d'effet mécanique direct quasiment jusqu'au stade final de densification.

Les courbes de comportement de la série d'échantillons de mousse de 60ppi densifiées à différents stades (densité apparente  $\rho^*$  de 0,05 à 0,3) sont présentées à la Figure 5-6. Comme cela a déjà été décrit pour d'autres types de mousse fragiles, le comportement mécanique en compression des mousses sèches et infiltrées de PyC LHA comporte généralement quatre domaines distincts [Bre90] : un court domaine élastique est tout d'abord observé, correspondant à la déformation élastique de chaque cellule élémentaire. Le domaine élastique est suivi par une première rupture ( $\varepsilon^R_{init}$ ,  $\sigma^R_{init}$ ) (avec une chute de contrainte plus ou moins importante), liée à la rupture simultanée de plusieurs cellules le long d'une section de l'éprouvette, généralement localisée à l'une de ses deux faces en contact avec le plateau. Celle-ci est suivie d'une succession de déformations élastiques et de ruptures fragiles, la contrainte oscillant autour d'une valeur moyenne  $\sigma^R_{aver}$ . Ce plateau de contrainte, durant lequel les cellules sont successivement rompues (les débris comblant la porosité dans le volume d'échantillon intact), est observé jusqu'à une valeur de déformation limite  $\varepsilon_{max}$ . Au-delà, la porosité étant entièrement comblée par les débris, la contrainte augmente brutalement.

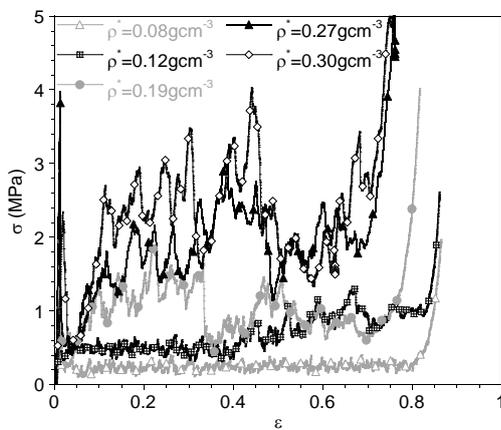


Figure 5-6: Courbes d'écrasement des mousses de PyC LHA en fonction de la densité

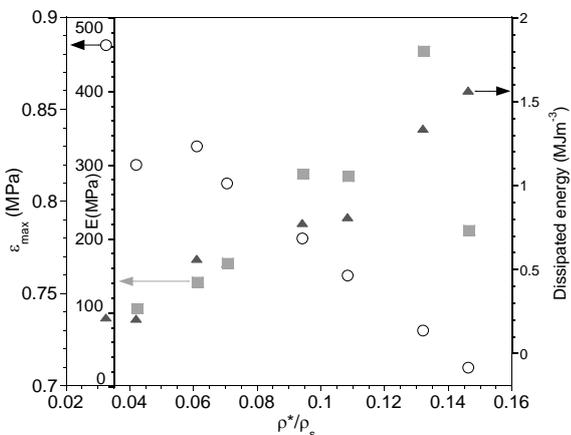


Figure 5-7: Propriétés mécaniques des mousses de PyC LHA en fonction de la densité

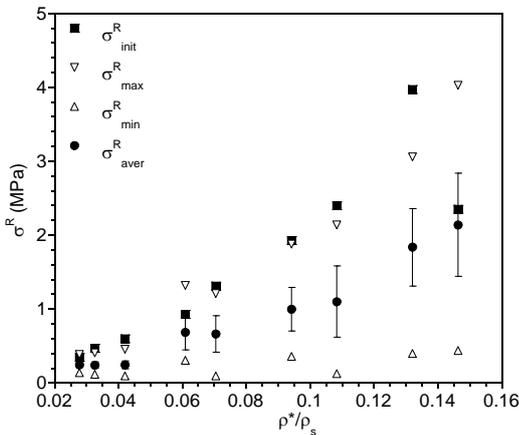


Figure 5-8: Contraintes d'écrasement des mousses PyC LHA en fonction de la densité relative

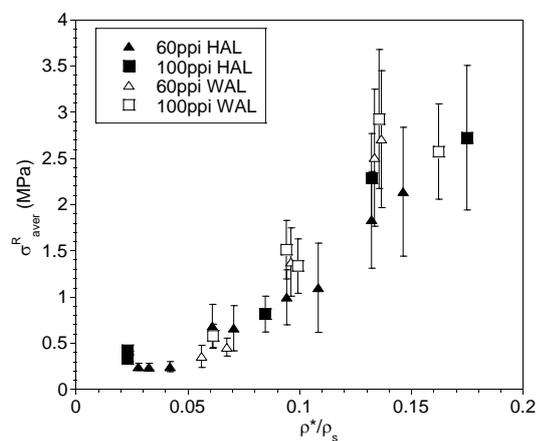


Figure 5-9: Contrainte d'écrasement  $\sigma^R_{aver}$  des mousses de PyC en fonction de  $\rho^*/\rho_s$

Le comportement en compression des mousses de PyC évolue de façon très importante avec la densité relative (Fig. 5-6-9). La contrainte à rupture ( $\sigma^R_{init}$  et  $\sigma^R_{aver}$ ) et le module de Young apparent ( $E_{app}=(d\sigma/d\varepsilon)_{max}$ , pendant le domaine élastique linéaire initial) augmentent considérablement et linéairement avec la densité relative (Fig. 5-6-7), confirmant ainsi le renforcement des mousses sèches par le pyrocarbone. Le domaine élastique linéaire est atteint avant la rupture initiale pour les échantillons faiblement densifiés, le signal d'EA ne révélant alors aucun endommagement. En revanche dans les échantillons densifiés, les premières ruptures interviennent à un faible niveau de

déformation, c.-à.-d., avant la répartition uniforme de la charge sur les faces de l'éprouvette. Ce phénomène conduit à une valeur de  $\sigma_{init}^R$  inférieure à la contrainte à rupture locale ainsi qu'à une rigidité apparente ( $E_{app}=(d\sigma/d\varepsilon)_{max}$ ) plus faible que le module de Young réel. La rupture brutale intervient peu après avec une chute de contrainte d'autant plus grande que  $\sigma_{init}^R$  est élevée. Ce phénomène est probablement lié à la dissipation de l'énergie élastique accumulée par ruptures simultanées d'un grand nombre de cellules comme le montre le signal d'EA.

La moyenne ( $\sigma_{aver}^R$ ), mais aussi l'amplitude des fluctuations ( $\Delta\sigma^R$ ) de la contrainte le long du palier d'écrasement ( $\varepsilon_{init}^R < \varepsilon < \varepsilon_{max}$ ) sont d'autant plus élevées que la densité relative est grande (Fig. 5-8). Par ailleurs, la longueur du plateau ( $\varepsilon_{max}$ ) diminue pratiquement linéairement lorsque la densité augmente (c.-à.-d. lorsque la porosité diminue) (Fig. 5-7).

Gibson et Ashby ont proposé des modèles simples qui permettent de décrire l'influence de la densité relative sur la contrainte à rupture (ou contrainte à l'écrasement  $\sigma_{cr}^*$ ) et le module de Young ( $E^*$ ) de mousses fragiles [Gib01]. Ces modèles supposent que la déformation macroscopique du milieu est contrôlée par la flexion simultanée des ligaments d'un assemblage de cellules cubiques, et ce, jusqu'à la rupture. L'évolution quasi-linéaire de  $E_{app}$  avec  $\rho^*/\rho_s$  est en désaccord avec la loi parabolique prévue par ce modèle. Si la valeur mesurée de  $E_{app}$  donne une bonne approximation du module théorique  $E^*$ , dans le cas des mousses de faible densité relative, l'endommagement prématuré des mousses de densité élevée conduit à une sous estimation de leur module réel. Tout comme pour  $E^*$ , la valeur  $\sigma_{cr}^*$  prévue par le modèle de Gibson et Ashby suppose une répartition de l'effort homogène entre les différentes cellules. Dans ces conditions,  $\sigma_{cr}^*$  est supposé être proportionnel à  $(\rho^*/\rho_s)^{3/2}$ . Pour les mêmes raisons que citées plus haut, les valeurs expérimentales  $\sigma_{init}^R$  et  $\sigma_{max}^R$  sont probablement plus faibles que la valeur de  $\sigma_{cr}^*$  prévue par le modèle, en particulier pour les densités élevées. Une estimation plus fiable de  $\sigma_{cr}^*$  pourrait être obtenue en collant les faces ou en intercalant un matériau souple entre le plateau et l'échantillon.

Durant le palier d'écrasement, les fluctuations de contrainte le long du plateau sont consécutives à la redistribution de la charge le long du contact, c.-à.-d. principalement à l'évolution au cours du temps du nombre de cellules en contact avec le plateau. Gibson et Ashby ont également calculé la contrainte macroscopique à l'écrasement en utilisant une approche probabiliste du contact et en supposant une description géométrique de la cellule et un mécanisme d'endommagement identiques à ceux décrits plus haut [Gib01]. Cette approche conduit à une évolution linéaire de la contrainte moyenne ( $\sigma_{aver}^R$ ) avec  $\rho^*/\rho_s$ , en bon accord avec les valeurs expérimentales (Fig. 5-8). Elle explique également l'augmentation des fluctuations ( $\Delta\sigma^R$ ) de la contrainte avec  $\rho^*/\rho_s$ .

La taille des cellules et la nature du pyrocarbone n'ont que peu d'influence sur la contrainte à l'écrasement (Fig. 5-9). En revanche,  $\sigma_{aver}^R$  augmente faiblement lorsque la taille des cellules diminue. Cet effet d'échelle peut être expliqué par le fait que la rupture des ligaments des cellules en flexion obéit à une loi de Weibull. La contrainte moyenne  $\sigma_{aver}^R$  est principalement pilotée par la contrainte à rupture des ligaments des cellules c.-à.-d., ici, par la contrainte à rupture du pyrocarbone. La valeur plus élevée de  $\sigma_{aver}^R$  obtenue dans le cas de la mousse de PyC LFA (Fig. 5-9) est vraisemblablement due à une résistance à la rupture plus élevée de ce type de pyrocarbone, tout au moins dans ces conditions de sollicitations locales complexes.

L'influence de la densité sur la valeur de  $\varepsilon_{max}$  est immédiate:  $\varepsilon_{max}=1-\rho^*/\rho_{resid}^*$ , où  $\rho_{resid}^*$  est la densité résiduelle de l'échantillon après écrasement total et compaction des débris. Si l'on considère que  $\rho_{resid}^*$  demeure à peu près constant quel que soit  $\rho^*$  (c.-à.-d. si la géométrie des débris reste la même), alors  $\varepsilon_{max}$  doit varier linéairement avec  $\rho^*$ , comme cela est observé expérimentalement (Fig. 5-7).

Enfin, l'énergie dissipée ( $W_{dis}$ , qui est approximativement égale au produit  $\sigma_{aver}^R \varepsilon_{max}$ ) varie aussi linéairement avec la densité relative (Fig. 5-7). Ceci traduit que l'augmentation de  $\sigma_{aver}^R$  contribue davantage à l'évolution de  $W_{dis}$  que la réduction de  $\varepsilon_{max}$ . Pour une application comme absorbeur de choc, il est donc nécessaire d'optimiser la densité relative des mousses à un niveau (i) suffisamment élevé pour atteindre la hauteur de palier  $\sigma_{aver}^R$ , qui va contrôler la décélération du projectile pendant

l'impact ( $\|\mathbf{a}\| = S\sigma_{\text{aver}}^R/m$ , où  $m$  et  $S$  sont respectivement sa masse et la surface de contact), et (ii) suffisamment faible pour conserver une longueur de plateau  $\varepsilon_{\text{max}}$  élevée et limiter ainsi l'épaisseur de paroi de la mousse ( $L_0 = mv_i^2 / (2S\sigma_{\text{aver}}^R\varepsilon_{\text{max}})$ , où  $v_i$  est la vitesse initiale). L'effet respectif de l'augmentation de  $\rho^*/\rho_s$  sur  $\sigma_{\text{aver}}^R$  et  $\varepsilon_{\text{max}}$  ( $\times 10$  et  $\times 0.7$ , quand  $\rho^*/\rho_s$  augmente de 0.02 à 0.15) montre que l'énergie dissipée est plus largement consécutive à l'augmentation de  $\sigma_{\text{aver}}^R$ , en faveur de l'application visée.

### 5-5 Caractérisation des propriétés thermiques des mousses sèches et densifiées de PyC

Les mesures de diffusivité thermique ont été effectuées grâce à la méthode de diffusivité flash [Par61]. Les échantillons cylindriques ( $\varnothing=20\text{mm}$ ,  $h=10\text{mm}$ ), initialement isothermes, sont soumis au niveau d'une de leur face (la face avant), à une impulsion d'énergie uniforme de très courte durée ( $<10\text{ms}$ ), fournie par une lampe flash. La température de la face opposée est enregistrée en fonction du temps. La diffusivité thermique  $a$  du matériau est identifiée à partir la courbe expérimentale  $T(t)$  (appelée thermogramme) et d'un code de simulation numérique [Laz04, Coq09]. Dans le cas des matériaux très poreux tels que les mousses, un modèle purement conducteur ne s'avère pas satisfaisant. Le thermogramme obtenu expérimentalement est caractéristique d'un transfert de chaleur radiatif (beaucoup plus rapide que par conduction) qui affecte la température de la face arrière de l'échantillon. Le modèle utilisé dans cette étude, qui a été développé au CEA-Le Ripault, prend en compte un transfert de chaleur conducto-radiatif dans des matériaux semi transparents [Laz04, Coq09]. Du fait de la porosité ouverte très élevée, l'énergie du flash est absorbée et réémise par rayonnement- sur une épaisseur importante de l'échantillon. Afin de supprimer cet effet et de localiser l'excitation au niveau de la surface avant, et d'éviter ainsi de saturer le détecteur, les deux faces avant et arrière de l'échantillon ont été recouvertes d'une fine couche de ciment à base de carbone. Dans le modèle, l'ensemble du système (incluant le multicouche ciment/mousse/ciment) peut être représenté comme un groupe de quadripôles [Laz04]. Les échanges thermiques intervenant aux faces avant et arrière de l'échantillon (convection), ainsi qu'au travers des couches de ciment carbone (conduction), peuvent être facilement simulés. Le flux de chaleur conducto-radiatif est pris en compte uniquement au niveau de la couche de mousse poreuse (c.-à.-d. non infiltrée de ciment carbone). L'application du modèle consiste en la résolution couplée des équations du transfert radiatif et de la chaleur. Cinq paramètres sont ainsi déduits, chacun d'entre eux étant lié à un des phénomènes mis en jeu. En particulier, le temps caractéristique  $\tau$ , lié au transfert conducteur, est utilisé pour calculer la diffusivité totale de la mousse ( $a=e^2/\tau$ , avec  $e$  l'épaisseur), et le nombre de Planck  $N_{\text{pl}}$ , une grandeur sans dimension, traduit l'importance du transfert conducteur par rapport au transfert radiatif. La diffusivité de la mousse peut enfin être déduite à partir de l'épaisseur de l'échantillon  $e$ , de la valeur de la capacité thermique massique de la mousse non infiltrée et du ciment carbone (prise dans les deux cas égale à  $680\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) et de la conductivité du ciment, ( $\lambda=3.41\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), déduite de mesures réalisées à partir de mousse entièrement infiltrée de ciment. L'erreur relative estimée sur la valeur de  $a$  est de 10-15%.

Des exemples de thermogrammes enregistrés à partir de mousses de PyC de densités relatives différentes sont présentés Figure 5-10. L'augmentation de la densité conduit à une élévation de la température en fonction du temps plus abrupte, caractéristique d'un transfert de chaleur plus rapide. Le nombre de Planck  $N_{\text{pl}}$  augmente également avec la densité. Le dépôt de PyC mène à une fraction volumique plus élevée et à une tortuosité plus faible qui accentuent le transfert de chaleur par conduction. La chute de température de la seconde partie du thermogramme, qui est principalement régie par les pertes par convection (caractérisées par le nombre de Biot), ne varie pas significativement avec la densité.

La diffusivité thermique du matériau massif a été mesurée par microscopie photothermique [Roc05]. La valeur obtenue à partir d'une section de ligament de carbone vitreux ( $a=3.36 \cdot 10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) est plus faible que celle de l'air (Tableau 5-1), car la capacité thermique du carbone vitreux est beaucoup plus élevée ( $\rho C_{\text{p(C vit.)}} \approx 1.15 \cdot 10^6\text{JK}^{-1}\text{m}^{-3} \gg \rho C_{\text{p(air)}} \approx 1200\text{JK}^{-1}\text{m}^{-3}$ ). La valeur de  $a$  du carbone vitreux massif est toutefois plus élevée que celle de la mousse sèche ( $a=0.89\text{-}1.6 \cdot 10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ),

car la tortuosité des ligaments fait obstacle au transfert conductif. Cet effet explique aussi probablement le fait que  $a$  diminue lorsque la taille des cellules augmente (de 60 à 100ppi, Tableau 5-2).

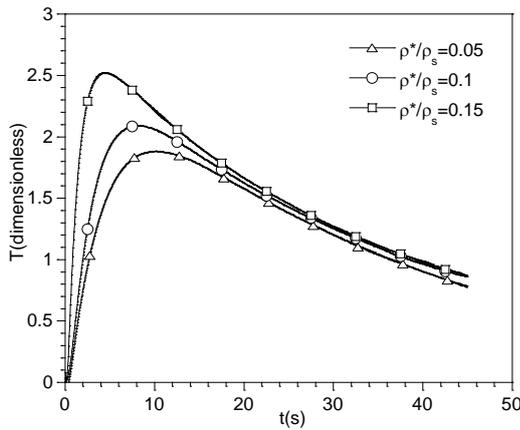


Figure 5-10: Thermogrammes de mousses de de PyC LHA

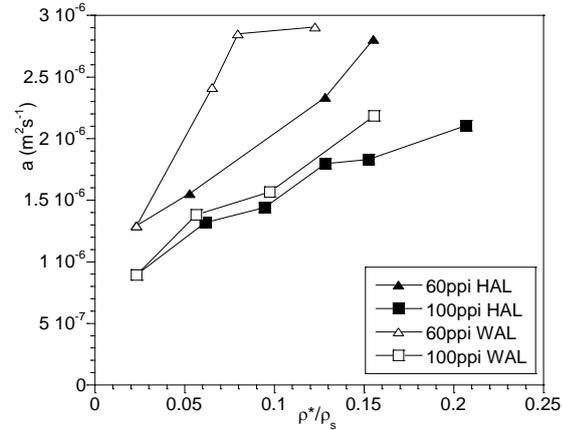


Figure 5-11: Diffusivité thermique des mousses PyC

Matériau	Conductivity thermique ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	Diffusivité thermique ( $10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
Air	0,025	20,2
Ligament de carbone vitreux*	3,4	3,36
Mousse non-infiltrée 60ppi	0,085	1,6
Mousse non-infiltrée 100ppi	0,085	0,89

Tableau 5-2: Propriétés thermiques du carbone vitreux, de l'air et des mousses non-infiltrées (\*mesurées par microscopie photothermique)

La diffusivité augmente sensiblement avec la densité relative (Fig. 5-11). Cet effet est en premier lieu consécutif à l'épaississement des filaments, qui favorise le transfert conductif. Il est également dû au fait que la diffusivité thermique du pyrocarbone ( $69 \cdot 10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) [Lor07] est plus élevée que celle du carbone vitreux (Tableau 5-2). La nature du pyrocarbone lui-même (LHA ou LFA) n'a pas beaucoup d'influence sur la diffusivité thermique. Vallerot a en effet montré, grâce à des mesures de microscopie photothermique, que les pyrocarbones LHA et LFA ont tous deux des diffusivités thermiques relativement proches [Val04]. La densité élevée de défauts intra-plan du PyC LHA, qui est défavorable à la conduction thermique, compense apparemment son anisotropie élevée qui favorise, elle, la conduction parallèlement aux couches de graphène [Val04]. La conduction thermique au travers de la mousse est toutefois un processus complexe, car elle est à relier à des facteurs intervenant à diverses échelles : (i) l'évolution de la tortuosité au cours de l'infiltration (à l'échelle de la cellule ou du ligament), (ii) l'anisotropie du PyC (à l'échelle de l'épaisseur du dépôt de PyC) et enfin (iii) la densité de défauts structuraux (à l'échelle de la couche de graphène). La comparaison des valeurs macroscopiques de diffusivité thermique (mesurée par la méthode flash), avec celles de microdiffusivité locales (déduites des mesures de microscopie photothermique) doit par conséquent être faite avec prudence. La divergence des valeurs de  $a$  observée pour les mousses de densités les plus élevées, pourrait être due à un gradient d'épaisseur de dépôt de PyC LHA (Figure 5-5), affectant l'uniformité de la conduction au travers de la section de l'échantillon.

## 5-6 Caractérisation des propriétés de transport des mousses sèches et densifiées de PyC

Les mesures de perméabilité au gaz des mousses densifiées ont été effectuées à l'aide d'un banc de mesure automatisé à température ambiante. Les échantillons cylindriques ( $\varnothing=h=10\text{mm}$ ) sont placés dans la cellule de mesure étanche (un tuyau de caoutchouc épousant les contours latéraux) et le débit  $Q$  du gaz ( $\text{N}_2$ ) est imposé grâce à un débitmètre massique, la pression avale ( $P$ ) demeurant constante et régulée à l'aide d'une vanne motorisée asservie à un capteur de pression. Lors d'un cycle de mesures, le système impose une série de débits et de pressions avales et acquiert la différence de pression de part et d'autre de l'échantillon. La perméabilité est calculée grâce aux équations de Forcheimer [Mor04].

Dans une première étape, le régime d'écoulement a été évalué pour toutes les conditions expérimentales explorées (débit, pression) et pour les deux mousses de 60 et 100ppi. Le nombre de Knudsen  $K_n$  (qui exprime le degré de raréfaction du gaz) et le nombre de Reynolds  $Re$  (le rapport entre les forces d'inertie et visqueuses) ont été calculés puis le régime d'écoulement déduit à partir des domaines de  $K_n/K_n^*$  ( $K_n^*$  est la valeur de  $K_n$  pour laquelle le transfert visqueux équivaut au transfert raréfié) et de  $Re$  explorés expérimentalement. Le régime de transfert visqueux (régime de Darcy) est prédominant pour toutes les conditions expérimentales ( $K_n/K_n^* < 1$  and  $Re < 1$ ). Dans ce cas particulier, le gradient de pression est supposé proportionnel à la vitesse du gaz (loi de Darcy).

La différence de pression  $\Delta P$  est tracée en fonction du débit  $Q$  pour différentes valeurs de pression  $P$ . La perméabilité apparente  $K_{app}$  (qui comprend une composante de diffusion de Knudsen) est ensuite déduite à partir de la pente de la droite  $\Delta P=f(Q)$ , pour les différentes valeurs de pression et la perméabilité vraie (qui ne tient compte que du phénomène de convection) est ensuite obtenue à partir de la pente de droite  $K_{app}=f(P)$  [Mor04].

L'influence de la densité relative sur la perméabilité  $K$  (en Darcy:  $1\text{Da}=9.87 \cdot 10^{-13}\text{m}^2$ ), pour les mousses de 60 et 100ppi infiltrées de PyC LHA, est présentée Figure 5-12. Comme attendu,  $K$  décroît de façon notable lorsque  $\rho^*/\rho_s$  augmente. Pour une taille de cellule donnée, la diminution de la porosité ouverte (c.-à-d. l'épaississement des ligaments) fait de plus en plus obstacle à l'écoulement du gaz. Pour une valeur donnée de densité relative, la valeur de  $K$  est à peu près un tiers plus faible dans le cas de la mousse de 100ppi que dans celui de la mousse de 60ppi. Ce résultat montre que la perméabilité n'est pas seulement reliée à des paramètres adimensionnés (par ex. la porosité  $\varepsilon$ , ou la tortuosité), mais aussi à un facteur d'échelle, ici la taille de cellule.

Higdon et Ford ont simulé l'écoulement au travers de milieux fibreux modèles consistant en un arrangement de cylindres selon une structure cubique à faces centrées [Hig96]. La perméabilité calculée, dans le cas d'une longueur d'arête de 423 et 254 $\mu\text{m}$  (respectivement 2.54cm/60 ou 100ppi), est environ sept fois plus élevée que la valeur obtenue expérimentalement. Hormis cet écart important, ce modèle décrit très fidèlement l'influence de la taille de cellule, de même que l'évolution relative de  $K$  en fonction de  $\rho^*/\rho_s$  (Figure 5-11).

Mills a lui considéré un modèle structural plus complexe fondé sur une cellule de Kelvin (ou tétrakaidécaèdre) aux arêtes en forme de bords de Plateau, très similaire aux cellules de la mousse de carbone vitreux [Mil05]. Les valeurs de  $K$  déduites dans le cas de deux mousses de 60 et 100ppi ayant chacune une densité relative de  $\rho^*/\rho_s=0.06$ , sont toujours relativement élevées comparées aux valeurs expérimentales (Figure 5-11). Une source d'erreur possible dans l'évaluation de  $K$  pourrait être l'évaluation approximative de la taille de cellule.

## 5-7 Conclusion

Cette étude du dépôt de pyrocarbone a permis d'établir des conditions favorables au dépôt de PyC LHA et LFA au sein de mousse de carbone avec une homogénéité satisfaisante. L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction des différents paramètres expérimentaux est proche de celle obtenue en CVD stricte ce qui suggère que les mécanismes mis en jeu sont sensiblement les mêmes. Ainsi la transition PyC LFA $\rightarrow$ LHA, des faibles temps de séjour aux plus élevés, provient vraisemblablement de la maturation de la phase gazeuse, des petites espèces aliphatiques et peu réactives, vers les HAP plus réactives, mais conduisant en contre partie à un gradient d'épaisseur plus grand.

L'évaluation des propriétés mécaniques des échantillons densifiés confirme qu'il est possible de faire varier la contrainte moyenne à l'écrasement ( $\sigma_{aver}$ ) en grande proportion en jouant sur le temps de densification et donc sur sa densité relative  $\rho^*/\rho_s$ . L'augmentation de  $\sigma_{aver}$  s'accompagne d'une diminution de la déformation maximale  $\epsilon_{max}$ , mais celle-ci est suffisamment faible pour que l'énergie absorbée ( $W_{dis} \approx \sigma_{aver}^R \epsilon_{max}$ ) augmente elle aussi largement avec  $\rho^*/\rho_s$ . L'effet de la vitesse de sollicitation (essais dynamiques ou de choc) n'a pas été traité. On peut d'ores et déjà présumer que celui-ci est faible pour les matériaux carbonés ou céramiques (contrairement aux polymères ou aux métaux qui sont viscoélastiques ou plastiques à température ambiante).

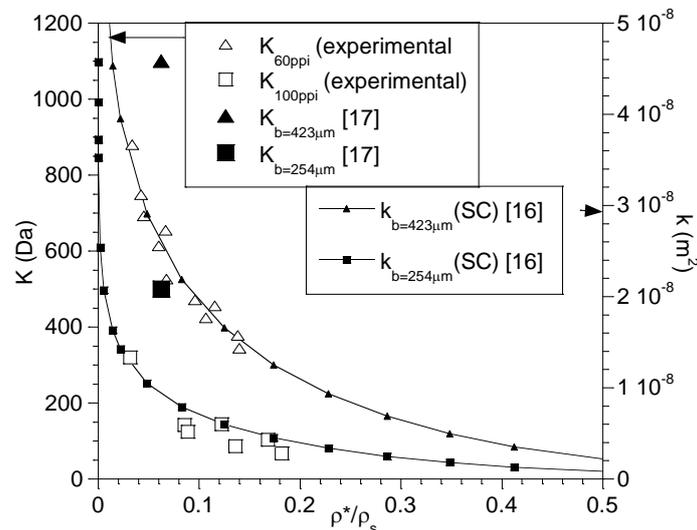


Figure 5-12: Perméabilité des mousses de PyC LHA

La diffusivité thermique  $a$  des mousses augmente largement avec la densité relative. Cet effet est dû à l'épaississement des ligaments, qui favorise le transfert par conduction et au fait que la diffusivité thermique du pyrocarbone est plus élevée que celle du carbone vitreux.  $a$  ne varie pas sensiblement d'un pyrocarbone LHA à un LFA. Le premier est en effet plus anisotrope que le second mais présente davantage de défauts structuraux, ces deux caractéristiques ayant des effets contraires sur l'aptitude à conduire la chaleur. Des mousses infiltrées de PyC laminaire rugueux (qui présente à la fois une anisotropie élevée, peu de défauts structuraux et une vitesse de dépôt faible, favorable à l'homogénéité d'infiltration) auraient sans doute une diffusivité thermique plus élevée que les autres mousses de PyC, pour une même densité relative. La géométrie des mousses, c.-à.-d. la fraction volumique de matériau conducteur ( $\rho^*/\rho_s$ ), mais aussi la taille des cellules, sont les caractéristiques les plus influentes pour les propriétés thermiques.

La perméabilité décroît lorsque la densité relative augmente du fait de la diminution du volume poreux et de la taille des ouvertures des cellules de la mousse, consécutives à l'épaississement des ligaments. Des calculs d'écoulement réalisés à partir de modèles structuraux, plus ou moins complexes et fidèles à la géométrie des mousses, permettent de décrire assez précisément l'évolution de la perméabilité au cours de l'infiltration. Une alternative intéressante consisterait à simuler l'écoulement au sein du milieu réel à partir de maillages 3D élaborés à partir d'image de microtomographie X.

### Publications issues du travail

S. Delettrez, «Elaboration par voie gazeuse et caractérisation de céramiques alvéolaires base pyrocarbone ou carbure de silicium », thèse de l'université de Bordeaux 1 N°3723, 2008.

(<http://www.theses.fr/2008BOR13723>).

G.L. Vignoles, C. Gaborieau, S. Delettrez, G. Chollon, F. Langlais, "Reinforced Carbon Foams Prepared by Chemical Vapor Infiltration: A Process Modeling Approach", Surf. Coat. Tech. 203 [5-7] (2008) 510-515.

G. Chollon, S. Delettrez, F. Langlais, "Chemical vapour infiltration and mechanical properties of carbon open-cell foams", *Carbon* 66 (2014) 18-30.

S. Delettrez, F. Langlais, G. Chollon, G. Vignoles, "Carbon Open-Cell Foams: CVD Processing and Characterization", *Carbon 2008 Proceedings*, CD-ROM, Y. Kaburagi ed., 2008.

G. Chollon, S. Delettrez, F. Langlais, G. Vignoles, D. Rochais, "Carbon Open Cell Foams with Tunable Properties", *Carbon 2009 Proceedings*, CD-ROM, GFEC & ECA 2009.

G. Vignoles, C. Mulat, C. Germain, O. Coindreau, S. Delettrez and G. Chollon, "Contribution of X-ray CMT image processing to the modelling of pyrocarbon Chemical Vapour Infiltration", *ibid.*

## 6 Revêtements épais de SiC : synthèse de tubes monolithiques par CVD et caractérisations

### Contexte

*Cette partie est consacrée aux travaux issus de la thèse de Patxi Drioux (ingénieur ENSCIL et boursier BDI CNRS-CEA-DAM), qui a eu lieu de 2010 à 2013 (soutenance le 19 décembre 2013). Avec Sylvain Jacques (CR-CNRS au LCTS), j'ai co-encadré cette thèse sur l'élaboration de tubes de SiC monolithiques pour applications dans les gaines de combustible des futurs réacteurs nucléaires civils. L'objectif était la mise au point d'un procédé CVD en continu permettant l'obtention de tubes relativement épais ( $> 100\mu\text{m}$ ), de grande longueur et ayant des propriétés mécaniques élevées. Cette étude a nécessité la conception d'un réacteur d'un tout nouveau genre fonctionnant dans des conditions inhabituelles au LCTS ( $P$  atmosphérique, précurseur  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$ ) et la mise au point d'essais mécaniques, eux-aussi inédits au LCTS (tests « C-ring »). Comme dans la partie précédente, ces recherches ont un caractère technologique assez marqué. Je les présente ici car elles ont une bonne cohérence avec mes travaux antérieurs sur les monofilaments de SiC-CVD présentés au début de ce mémoire. J'ai pu faire en sorte d'introduire une étude fondamentale de la CVD (cinétique de dépôt, analyse quantitative des gaz par FTIR, calcul AIMD de spectres IR) et des analyses thermomécaniques des dépôts (ici sous une forme originale). Ces deux aspects sont distincts mais récurrents dans mon activité de recherche qui vise à appréhender le matériau dans sa globalité, du procédé aux propriétés. Ce travail a fait l'objet d'un article dans un périodique (un second est en préparation) et d'un acte de conférence internationale.*

### 6-1 Introduction

Les réacteurs nucléaires de quatrième génération devraient permettre une utilisation plus efficace et plus sûre du combustible. Leur fonctionnement requiert un matériau de gainage réfractaire, conducteur de la chaleur, mécaniquement résistant, tolérant aux dommages et faiblement actif sous flux de neutrons. Les composites SiC/SiC sont d'excellents candidats mais leur perméabilité élevée requiert d'y adjoindre un revêtement étanche aux gaz et suffisamment déformable. Une couche de SiC pur, dense et ayant une déformation à la rupture élevée pourrait remplir cette fonction.

L'objectif de ces recherches était de synthétiser des tubes de SiC monolithiques de plusieurs dizaines de centimètres de long, environ 10 mm de diamètre et de quelques centaines de microns d'épaisseur de paroi, ayant des propriétés mécaniques à la rupture élevées. Le procédé retenu, qui s'inspire de celui utilisé pour la fabrication de filaments commerciaux type de SCS-6 ou SCS-Ultra ( $\varnothing = 140\mu\text{m}$ , Textron Specialty Materials) [Smi98, Cho05], est le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD). Les aspects fondamentaux (analyse de gaz et du solide, modélisation thermocinétique, cinétique de dépôt,) et technologiques du procédé (conception d'un réacteur en continu et mise au point d'un substrat adéquat) sont abordés dans la première partie. La caractérisation mécanique, à l'ambiante et à chaud, des tubes élaborés en continu est présentée dans la seconde partie.

### 6-2 Le procédé APCVD : substrat, réacteur et influence des conditions expérimentales

Le choix du substrat et la configuration du réacteur se sont avérés déterminants pour l'obtention de tubes longs avec un bon état de surface. La paroi interne d'un tube de silice vitreuse ( $\varnothing_{\text{int}} = 8\text{ mm}$ , épaisseur 1 mm, longueur 500 mm) a été utilisée comme substrat, les gaz réactifs circulant à l'intérieur du tube. L'objectif était de tirer profit de l'état de surface du gabarit de silice et des différences de coefficients de dilatation ( $\alpha_{\text{SiO}_2} \ll \alpha_{\text{SiC}}$ ) afin de faciliter le délaminage et la récupération du tube de SiC. Une fine interphase de pyrocarbone a été déposée au préalable afin d'éviter l'interaction chimique SiC/SiO<sub>2</sub> et favoriser la décohésion.

Le tube substrat en silice est introduit dans un tube de graphite susceptible et l'ensemble est isolé de l'extérieur par un second tube de silice ( $\varnothing_{\text{int}} = 46\text{ mm}$ , Fig. 6-1). L'ensemble substrat/suscepteur est chauffé grâce une spire inductrice mobile alimentée par un générateur HF. La température du

suscepteur est mesurée par pyrométrie optique. La translation de la zone chaude ( $L \approx 40$  mm) à une vitesse ajustable autorisant ainsi le dépôt en continu. Le gaz précurseur est un mélange de dichlorométhylsilane ( $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$  ou DCMS) et de dihydrogène. Le DCMS a été préféré à d'autres molécules (par ex.  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) du fait de sa plus grande réactivité [Pun95] et de sa tension de vapeur élevée permettant son entraînement par bullage d' $\text{H}_2$  à  $20^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique. Ce précurseur a par ailleurs été utilisé pour la fabrication de monofilaments de SiC-CVD à haute résistance mécanique par BP, DERA [Che99] et actuellement TISICS. La concentration de DCMS a été ajustée en diluant le mélange saturé en sortie du bulleur par un flux supplémentaire de  $\text{H}_2$ .

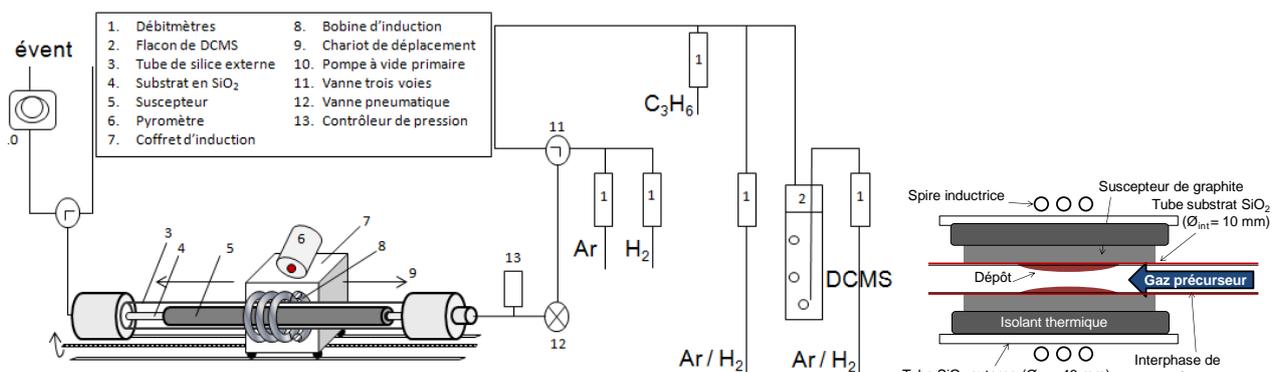


Figure 6-1 : schéma du réacteur d'APCVD pour le dépôt en continu de SiC (zone de dépôt à droite)

Dans un premier temps, les expériences ont été réalisées en configuration statique (spire inductrice fixe) et les dépôts ont été prélevés au centre de la zone chaude. L'influence de la température ( $T$ ), du débit total ( $Q_{\text{tot}}$ ) et du facteur de dilution ( $\alpha = Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{DCMS}}$ ) sur la vitesse, la composition et la structure des dépôts (évaluées respectivement par microcopies optique et électronique, microsondes X et Raman), ont été mis en évidence (Fig. 6-2). La vitesse de dépôt ( $R$  en  $\mu\text{m/h}$ ) augmente fortement avec le débit total et évolue modérément avec la température. Ce comportement suggère que  $R$  est plutôt limitée par les transferts de matière au sein de la phase gazeuse. De manière générale, la composition et la microstructure varient de SiC pur et relativement bien cristallisé (pics Raman étroits dans le domaine  $600\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ ) à un large excès de silicium plus ou moins cristallisé (bande large à  $480\text{ cm}^{-1}$  ou pic à  $520\text{ cm}^{-1}$ ) et des cristallites de SiC nanométriques (bandes à  $600\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  larges et peu intenses). La teneur en silicium augmente quand  $T$  diminue et lorsque  $\alpha$  et  $Q_{\text{tot}}$  augmentent. Cette évolution de la composition du solide et de la vitesse de dépôt est liée au fait que l'avancement de la décomposition du DCMS (et donc la concentration en précurseurs effectifs de Si et de C) varie fortement avec la température et le temps de séjour. Une analyse de la phase gazeuse a été effectuée en sortie du réacteur (après retour à température ambiante) par spectroscopie IRTF afin de rendre compte de ces phénomènes. Les spectres IR des espèces (réactifs et produits) pures disponibles (DCMS,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$ ) ont été enregistrés afin de déterminer les coefficients d'extinction molaire des pics IR caractéristiques (Fig. 6-3a). Des simulations *ab initio* des spectres ont été réalisées lorsque les espèces étaient indisponibles ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ...), en collaboration avec T. Buffeteau et D. Cavagnat de l'ISM à Talence. La connaissance des coefficients d'extinction molaire a ainsi permis l'analyse quantitative des molécules dans le mélange (Fig. 6-3b).

La corrélation entre l'analyse de la phase gazeuse, les calculs thermocinétiques (non présentés ici) et les mesures de vitesse et de composition du solide permet de proposer un mécanisme plausible de dépôt. DCMS se dissocie rapidement en  $\text{HSiCl}_2^\cdot$  et  $\text{CH}_3^\cdot$  dans la zone chaude. Le premier évolue rapidement vers le di-radical  $\text{SiCl}_2$ , précurseur principal de silicium dans le solide. Le second se recombine en  $\text{CH}_4$ , espèce stable et peu réactive.  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  puis  $\text{SiCl}_4$  sont formés successivement par recombinaison de  $\text{HSiCl}_2^\cdot$  et  $\text{SiCl}_2$ . La plus grande réactivité de  $\text{SiCl}_2$  vis-à-vis de  $\text{CH}_4$  est à l'origine du large excès de silicium dans le solide à basse température et faible temps de séjour. A plus haute température ( $T > 1100^\circ\text{C}$ ), la formation d'hydrocarbures insaturés (tels que

$C_2H_2$ , mis en évidence par IRTF), beaucoup plus réactifs que  $CH_4$ , explique l'augmentation de la concentration en carbone du dépôt. Une plus grande dilution de DCMS dans  $H_2$  favorise la réduction de  $SiCl_2$  (et donc le dépôt de silicium) et défavorise la décomposition des hydrocarbures (et donc le dépôt de carbone).

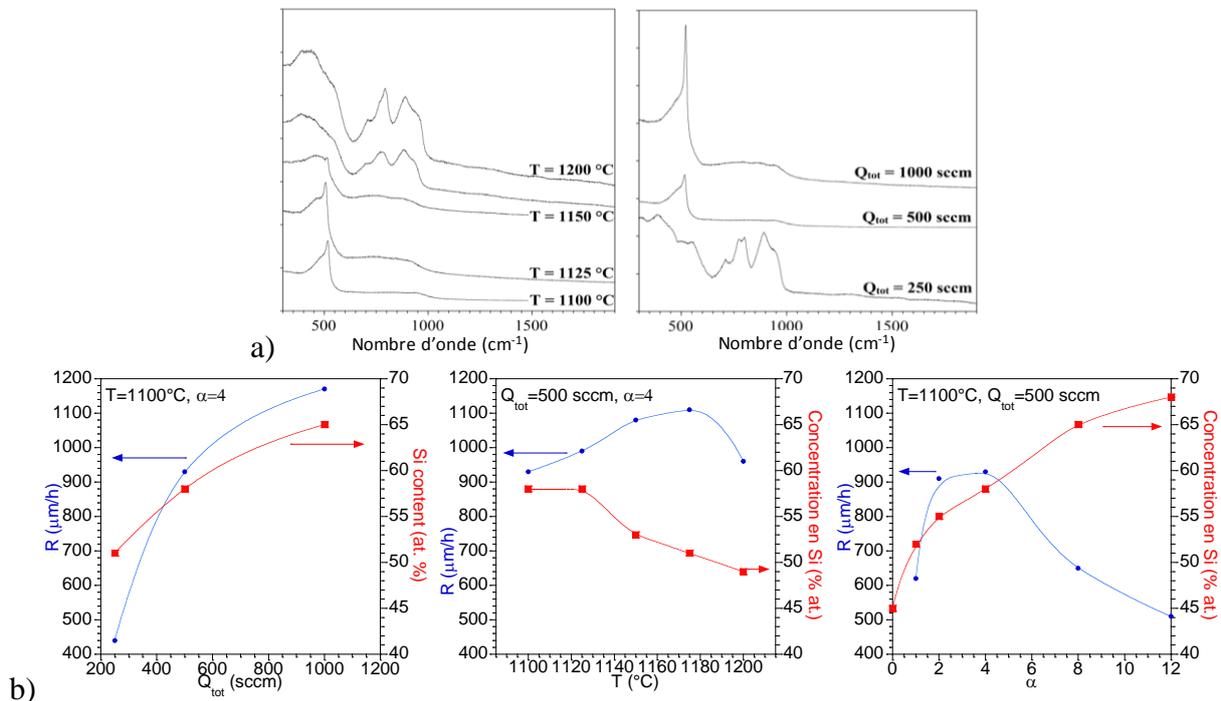


Figure 6-2 : influence des conditions de CVD ( $T$ ,  $Q_{tot}$ ,  $\alpha$ ) sur la structure (spectres Raman : a), la vitesse et la composition élémentaire (b) des dépôts

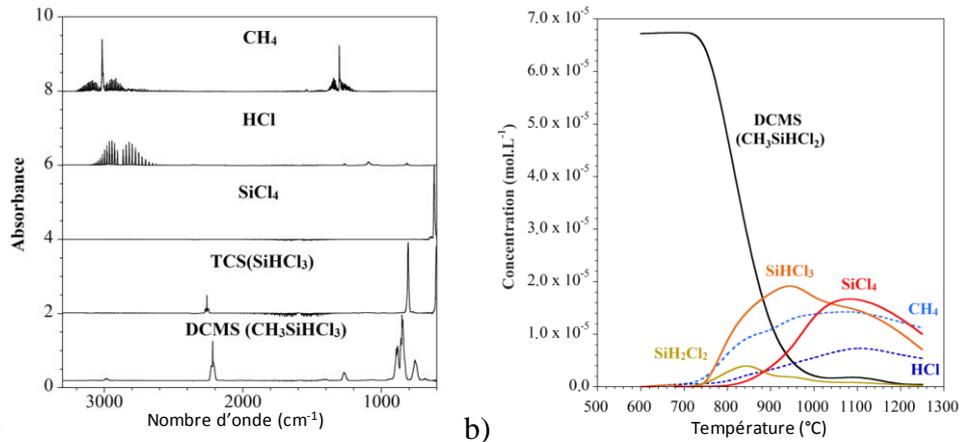


Figure 6-3 : a) spectres IR des espèces pures, b) concentration des espèces dans le mélanges

### 6-3 Elaboration de dépôts « en continu » et « au défilé »

Un exemple de profil de vitesse et de composition élémentaire le long de l'axe longitudinal du dépôt réalisé en statique ( $T = 1200^\circ C$ ,  $\alpha = 3$ ,  $Q_{tot} = 500$  sccm) est présenté à la Figure 6-4. Celui-ci fait apparaître deux domaines assez distincts. Le premier, à l'entrée de la zone chaude (à faible temps de séjour et basse température), est très riche en silicium et correspond à une vitesse de dépôt très élevée. Le second, vers le milieu de la zone chaude (à temps de séjour et température plus élevés), est stœchiométrique et présente une vitesse de dépôt nettement plus faible. Ce type de profil est tout à fait cohérent avec les résultats précédents et illustre à la fois l'influence du temps de séjour et de la température sur la maturation des gaz, c.-à-d. sur les concentrations et les réactivités des précurseurs de Si et de C.

La même expérience ( $T = 1200^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha = 3$ ,  $Q_{\text{tot}} = 500$  sccm) a été réalisée au défilé, avec une vitesse de translation de la zone chaude de  $0,25$  cm/min. Le gradient longitudinal de vitesse et de composition observé en statique (Fig. 6-4a) se répercute au défilé par un gradient radial de concentration (Fig. 6-4b-4c). On retrouve ainsi deux zones distinctes dans l'épaisseur : la première riche en silicium dans la partie externe ( $\approx 70$  % at.), proche du substrat (correspondant au début du dépôt) et la seconde stœchiométrique dans la partie interne (à la fin du dépôt). La première est plus épaisse car la vitesse de dépôt est plus grande (Fig. 6-4c). L'épaisseur totale de la paroi du tube est de l'ordre de  $230$   $\mu\text{m}$  et proche de la valeur obtenue par intégration du profil de vitesse de dépôt obtenu en statique.

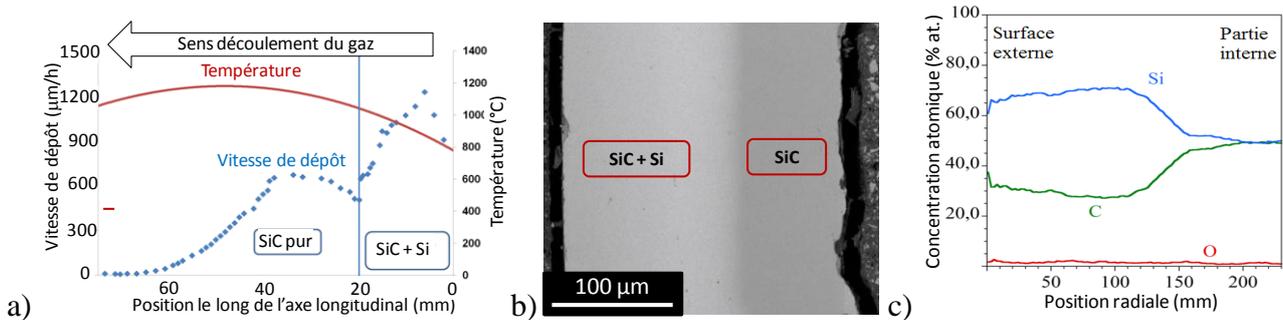


Figure 6-4 : a) profils longitudinaux de vitesse et de composition (microsonde X) du dépôt élaboré *en statique*, b) coupe transverse et c) profil radial de composition (spectroscopie d'électrons Auger) du dépôt réalisé *au défilé*

La différence de coefficient de dilatation  $\text{SiC}/\text{SiO}_2$  et la présence de pyrocarbone ont induit la décohésion en continu et la séparation du dépôt de son substrat. Des tubes de grandes dimensions ( $\approx 20$  cm) ont ainsi pu être obtenus avec un excellent état de surface extérieure, sans la moindre intervention mécanique ou chimique (Fig. 6-5a).

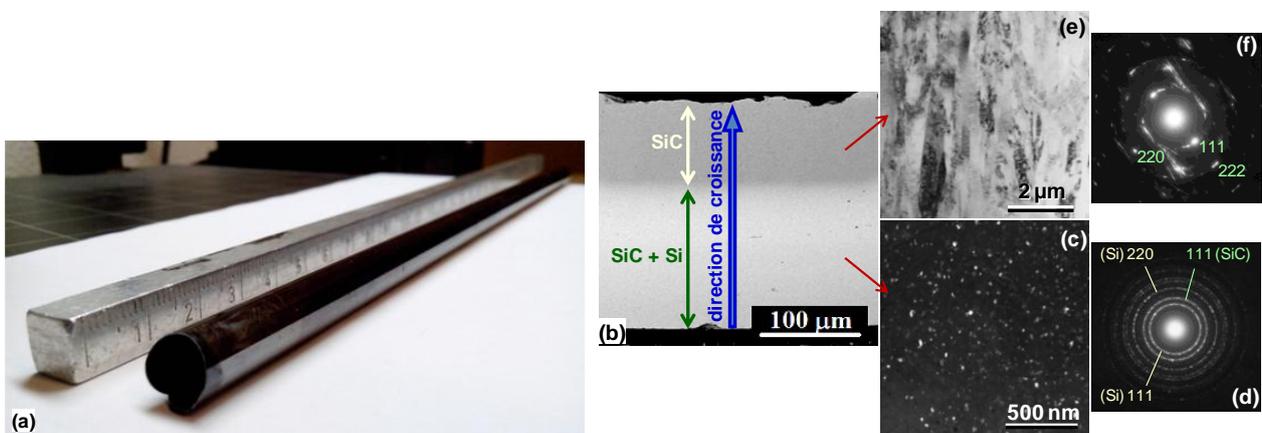


Figure 6-5 : a) exemple de tube élaboré en au défilé ( $T = 1200^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha = 3$ ,  $Q_{\text{tot}} = 500$  sccm,  $v = 0,25$ cm/min) et b) microstructure du dépôt dans l'épaisseur (microscopie électronique en transmission) : c) fond noir  $\text{SiC}+\text{Si}(111)$  et d) cliché de diffraction de la partie externe, e) fond clair et f) cliché de diffraction de la partie interne

La structure des deux zones distinctes du dépôt a été caractérisée par microscopie électronique en transmission (Fig. 6-5c-5f). La partie externe riche en silicium renferme des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  et de silicium d'une taille équivalente (environ  $10$  nm) et sans orientation préférentielle. Ce type de microstructure est typique de conditions de forte sursaturation de la phase gazeuse, c.-à-d. à basse température et faible temps de séjour. La partie interne, stœchiométrique, est constituée de larges colonnes de  $\text{SiC}_\beta$  fauté avec l'axe  $111$  orienté dans la direction du dépôt. Cette microstructure est

associée à des conditions plus proches de l'équilibre thermodynamique, souvent en régime de limitation par la diffusion.

#### 6-4 Caractérisation mécanique des tubes

Les propriétés mécaniques locales des dépôts ont été caractérisées par nanoindentation. Des séries d'indentation ont été réalisées le long d'un profil radial d'une section transversale d'un tube préparé dans les conditions précédentes. Le module élastique ( $E$ ) et la dureté ( $H$ ) du matériau ont été extraits de cycles de charge-décharge ( $F_{\max} = 200$  mN) appliqués à l'aide d'un indenteur Berkovitch. Les profils radiaux de module et de dureté traduisent la nature différente des deux zones du dépôt (Fig. 6-6). Deux paliers distincts de  $E$  et  $H$  apparaissent dans la zone externe du dépôt et la partie interne, avec des valeurs respectivement égales à  $E = 240$  GPa et  $H = 15$  GPa (SiC + Si) et  $E = 410$  GPa et  $H = 45$  GPa (SiC pur). La transition de  $E$  et  $H$  entre les deux zones est brutale à l'image du gradient de composition et de structure.  $E$  varie linéairement avec la fraction volumique de Si (calculée à partir de la composition), entre les deux valeurs caractéristiques des phases pures (400-450 GPa pour SiC et 100-150 GPa pour Si).

Des tests mécaniques à la rupture ont été réalisés à température ambiante sur des éprouvettes de géométrie « C-ring ». Ce type d'essai est en effet particulièrement adapté à la forme tubulaire (ASTM C1323-10). Des solutions analytiques permettent d'évaluer le module élastique et la contrainte maximale dans l'éprouvette (à l'extérieur du tube à mi-distance des appuis, où la contrainte en tension est maximale) dans l'hypothèse d'un matériau homogène et isotrope [Fer86, Jad91]. La distribution de contrainte associée à une statistique de Weibull de la rupture permet de prévoir l'influence de la géométrie de l'éprouvette sur les propriétés à rupture ainsi que la comparaison avec d'autres types d'essais [Fer86, Jad91]. Une modélisation par EF a été réalisée (*en collaboration avec G. Couegnat au LCTS*) afin de valider les formules analytiques pour la géométrie choisie des tubes, dans l'hypothèse de contraintes -ou de déformations- planes. Les éprouvettes ont été obtenues par enrobage, tronçonnage, polissage des deux faces, découpe de l'entaille en « C » et enfin élimination de la résine d'enrobage. Une quinzaine d'éprouvettes a été soumise à compression entre deux plateaux rigides jusqu'à la rupture. Une caméra a permis d'enregistrer le champ de déformation de la tranche des éprouvettes. Les valeurs de contrainte et de module calculées dans l'hypothèse d'un matériau homogène isotrope sont typiquement de  $\sigma_{\max}^R = 400$ -600 MPa (le nombre d'éprouvettes est insuffisant pour établir une loi statistique) et de  $E = 350$ -400 GPa ( $\epsilon_{\max}^R \approx 0,15\%$ ).  $\sigma_{\max}^R$  et  $\epsilon_{\max}^R$  sont relativement élevées pour une éprouvette monolithique mais ces valeurs demeurent modestes devant celles des renforts SCS-6 et SCS-Ultra dont  $\sigma_{\max}^R$  dépasse plusieurs GPa [Smi98]. Les faciès de rupture ne révèlent pas clairement l'origine de la rupture. En revanche, la microstructure différente des deux zones de dépôt est bien visible ainsi que la rugosité du dépôt au niveau de sa surface interne (solicitée en tension).

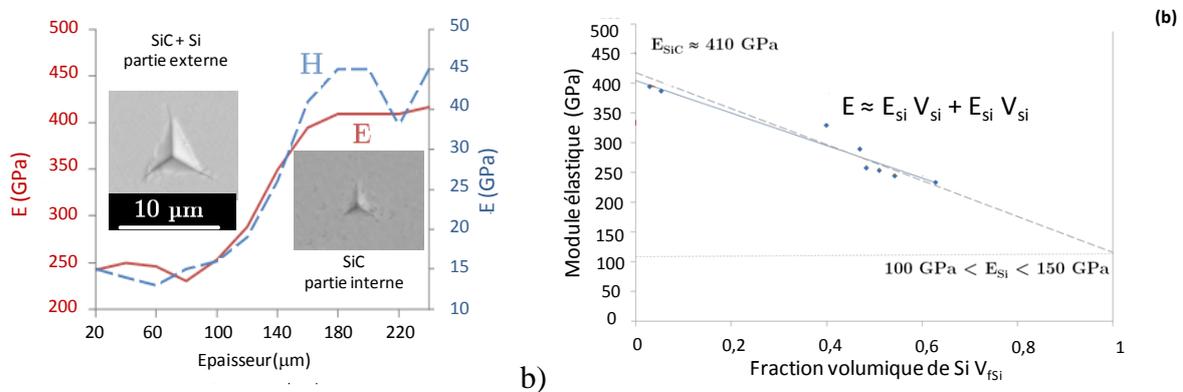


Figure 6-6 : a) profils radiaux de module élastique ( $E$ ) et de dureté ( $H$ ) mesurés par indentation le long d'une section de tube, b) influence de fraction volumique de silicium ( $V_{\text{Si}}$ ) sur le module.

Des essais mécaniques ont également été effectués à haute température sous argon afin d'évaluer la stabilité thermique des tubes. Les mesures ont été faites à l'aide d'un analyseur thermomécanique [Cho05] sur les mêmes éprouvettes de type « C-ring ». Trois types d'essais ont été réalisés : des mesures de module élastique à chaud ( $T \leq 1200^\circ\text{C}$ , en compression cyclée à 0-10 MPa), des mesures de dilatation thermique (rampe de  $\pm 3^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ , sous 0,5 MPa) et des essais de fluage sous 100 MPa, avec des paliers croissants de température ( $t = 10\text{h}$ ,  $T \leq 1200^\circ\text{C}$ ).

Le module élastique des éprouvettes « C-ring » chute fortement lorsque l'on fait croître la température à partir de  $800^\circ\text{C}$  (Fig. 6-7a). Les mesures à température décroissante ont mis en évidence une diminution résiduelle de  $E$  après retour à l'ambiante. Le comportement en dilatation thermique d'un échantillon similaire fait également apparaître un comportement irréversible avec une accélération de l'allongement au delà de  $800^\circ\text{C}$  et une déformation résiduelle (fermeture du « C ») après retour à  $T_{\text{amb}}$  (Fig. 6-7b). Ce phénomène n'est plus observé lors du second cycle de chauffe (Fig. 6-7b), mais la valeur de coefficient de dilatation apparente du « C » entre 400 et  $1000^\circ\text{C}$  est anormalement élevée ( $\alpha = 14.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ) compte tenu de la composition du matériau ( $\alpha_{\text{Si}} \approx 3.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{SiC}} \approx 5.10^{-6}\text{K}^{-1}$ ). Les essais de fluage à température croissante sur le même échantillon ne montrent aucune déformation en dessous de  $1100^\circ\text{C}$ . Une ouverture du « C » est néanmoins observée à  $T$  croissante en rapport avec le phénomène précédent (Fig. 6-7c). La déformation en fluage (fermeture du « C ») apparaît à partir de  $1100^\circ\text{C}$  et est très fortement activée par la température (Fig. 6-7c).

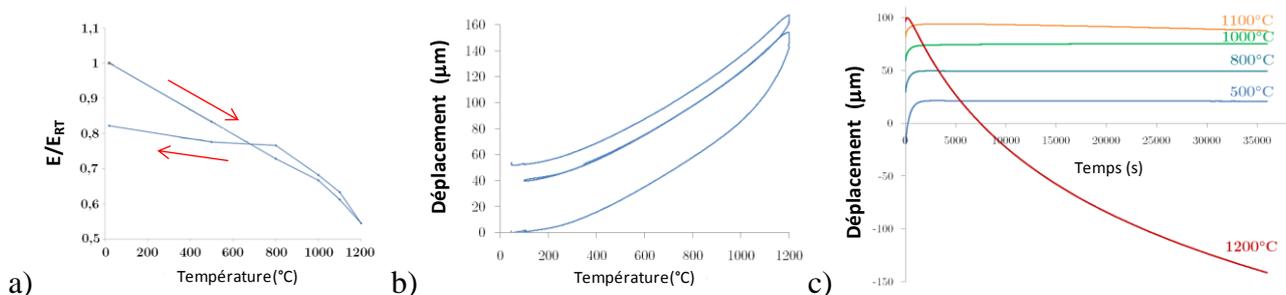


Figure 6-7 : a) évolution du module élastique en fonction de la température, b) dilatation thermique et c) courbes de fluage à haute température des « C » sollicités à chaud sous Ar en compression : a) 0-10 MPa, b) 0,5 MPa, c) 100MPa)

La présence de silicium libre dans la partie externe du dépôt (sollicitée en tension) est de façon évidente à l'origine de la déformation en fluage et de la chute de module élastique à haute température ( $T_f(\text{Si}) = 1410^\circ\text{C}$ ). Les phénomènes irréversibles observés après les cycles de contrainte ou de température (Fig. 6-7a-7b) pourraient être attribués au moins en partie à une évolution structurale du matériau. Il est plus probable qu'ils résultent de la relaxation de contraintes résiduelles d'origine thermique via l'écoulement visqueux à haute température des zones du dépôt riches en silicium. L'origine de ces contraintes résiduelles apparues lors de l'élaboration, ainsi que la valeur de coefficient de dilatation exagérément élevé du « C », pourraient être liées la structure bicouche du dépôt SiC/SiC + Si. Une modélisation par EF de l'état de contrainte du « C » rendant compte de la structure bicouche a été effectuée afin de valider cette hypothèse. Le « C » bicouche a été modélisé par la superposition de deux couches homogènes d'épaisseurs représentatives du matériau (Fig. 6-8) et de propriétés, pour la couche de SiC pur :  $E = 400\text{ GPa}$  ; coefficient de Poisson  $\nu = 0,2$  ;  $\alpha = 5.10^{-6}\text{ K}^{-1}$  et pour la couche SiC + Si :  $E = 250\text{ GPa}$  ;  $\nu = 0,2$  ;  $\alpha = 3,8.10^{-6}\text{ K}^{-1}$ . L'état de contrainte étant supposé nul à  $1200^\circ\text{C}$  et le matériau purement élastique (le refroidissement du tube étant relativement rapide au défilé), la distribution de contrainte circonférentielle dans le tube après refroidissement est en paliers, avec deux valeurs opposées de -250 MPa dans la partie externe (en compression) et 162 MPa dans la partie interne (Fig. 6-8a-8b). Un secteur du tube a été éliminé dans le maillage pour modéliser le « C » et une extrémité a été libérée afin de lui laisser prendre son état d'équilibre. Cette opération de découpe virtuelle fait

clairement apparaitre la fermeture de l'éprouvette lors de la découpe de l'anneau en « C » (Fig. 6-8c), par relaxation partielle des contraintes générées au refroidissement. Le profil de contrainte qui en résulte présente alors une forme en dents de scie et révèle notamment que la surface externe du «C », sollicitée tension lors de l'essai « C-ring », se trouve alors précontrainte en tension avant l'essai (Fig. 6-8b). Ce phénomène est probablement à l'origine d'une sous-estimation de  $\sigma_{\max}^R$  évaluée par essai « C-ring ». Il explique également le comportement thermomécanique particulier des « C-ring » et notamment la réouverture réversible du « C » lors d'une élévation de température (cf. la valeur anormalement élevée de  $\alpha$ , Fig. 6-7b-7c). Dans le domaine de température intermédiaire 1100-1200°C (relativement élevée bien qu'en dessous de la température d'élaboration) et pour des durées prolongées, les contraintes résiduelles peuvent être partiellement relaxées par écoulement visqueux du dépôt SiC + Si. Ceci se traduit par un comportement thermomécanique irréversible (Fig. 6-7a-7b) mais qui s'estompe en cas de cycles thermiques multiples. Il est probable que la microstructure du dépôt SiC + Si elle-même évolue en parallèle des phénomènes irréversibles, ce qui pourrait alors affecter ses propriétés intrinsèques, y compris à  $T_{\text{amb}}$  (Fig. 6-7a).

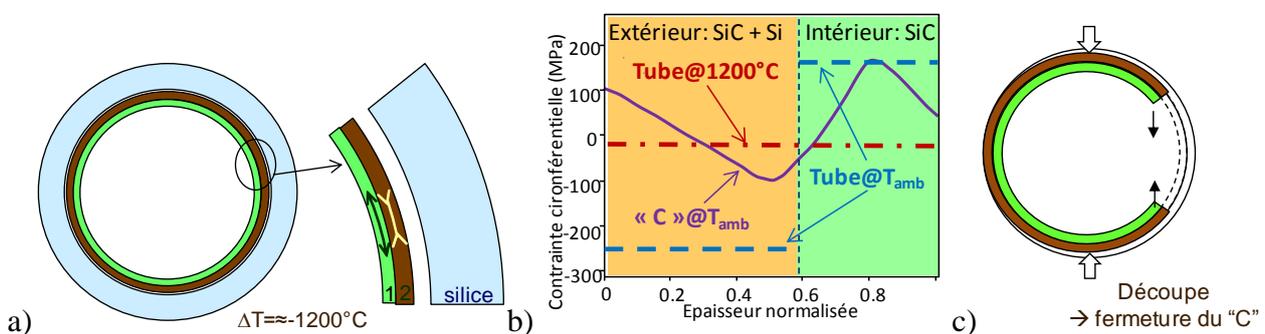


Figure 6-8 : a) apparition de contraintes résiduelles au refroidissement dans la paroi du tube, b) profil de contrainte circonférentielle dans le tube bicouche à chaud (tirets-points rouges), au refroidissement (tirets bleu) et dans le « C » après découpe (trait continu violet), c) schéma illustrant la fermeture du « C » à la découpe

### 6-5 Conclusion et perspectives d'amélioration du procédé

Des tubes de SiC monolithique de grande longueur et présentant un excellent état de surface ont été élaborés grâce à la mise au point d'un procédé original de dépôt APCVD au défilé, à partir d'un mélange  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$ . Le choix du substrat (intérieur d'un tube de silice revêtu de pyrocarbone) s'est pour cela révélé déterminant. Une étude approfondie du procédé, tant expérimentale que théorique, a montré l'importance de l'état de décomposition du DCMS sur la vitesse de dépôt et la composition du solide. Les conditions d'élaboration ont été optimisées en configuration statique de sorte à déposer SiC pur et cristallisé à des vitesses relativement élevées. En revanche, l'inhomogénéité axiale du dépôt, consécutive au profil de température et à l'évolution du temps de séjour, se traduit par un dépôt bicouche SiC+Si/SiC au défilé. Cette géométrie bicouche des tubes est à l'origine de contraintes résiduelles élevées à  $T_{\text{amb}}$  après élaboration. Le choix de la géométrie en « C » des éprouvettes de caractérisation mécanique a abouti à un comportement thermomécanique anormal (une ouverture du « C » à T croissante) dû à un effet bilame. Ce phénomène a été clairement expliqué par une modélisation de l'éprouvette par EF. La présence de silicium libre dans la partie externe du dépôt induit par ailleurs un comportement visqueux irréversible au delà de 1100°C.

Deux voies d'amélioration du procédé APCVD en continu ont été explorées afin de limiter le dépôt de Si libre et la structure bicouche (les résultats ne sont pas détaillés dans ce rapport). La première a consisté à intercaler une zone de préchauffage des gaz avant la zone de dépôt afin d'accroître la maturation des gaz et ainsi appauvrir le mélange en espèces réactives précurseurs de silicium ( $\text{SiCl}_2$ ...). Une addition de propylène au mélange  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$  a également été réalisée dans la seconde voie dans le but d'augmenter la concentration d'hydrocarbures réactifs et précurseurs de

carbone. La première voie a eu peu d'incidence sur la vitesse et la composition du solide. Le changement de nature de la phase gazeuse a eu en revanche pour effet de supprimer la condensation d'oligomères en sortie de zone chaude (formés par polymérisation d'espèces radicalaires comme  $\text{SiCl}_2$  [Mos09]), qui pouvait conduire au bouchage du tube à faible vitesse de défilement. L'ajout de propylène a permis de réduire à la fois l'épaisseur relative et la concentration en silicium de la couche externe, mais il a aussi accéléré la production de condensats en partie froide. L'introduction de la zone de préchauffage y a efficacement remédié et permis l'obtention de tubes d'une composition proche de SiC.

### **Publications issues du travail**

P. Drieux, « Elaboration par CVD caractérisation de tubes épais de SiC pour applications thermostructurales », thèse de l'université de Bordeaux 1, 2013.

(<http://www.theses.fr/2013BOR15203>).

P. Drieux, G. Chollon, S. Jacques, A. Allemand, D. Cavagnat, T. Buffeteau, "Experimental study of the chemical vapor deposition from  $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2/\text{H}_2$ : Application to the synthesis of monolithic SiC tubes", Surf Coat Technol 230 (2013)137-144 (<http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.06.046>).

P. Drieux, G. Chollon, A. Allemand, S. Jacques, "Chemical vapor deposition and characterization of thick silicon carbide tubes for nuclear applications", Ceram Trans, 240 (2013) 87-98.

## 7 Céramiques B-C et Si-B-C : mécanisme de dépôt par CVD

### Contexte

*Cette partie concerne l'étude des mécanismes de dépôt par CVD de céramiques base Si-B-C. Ce travail a fait l'objet de la thèse (BDI Snecma-CNRS) de J. Berjonneau (ingénieur ENSCI), la première que j'ai co-encadrée avec F. Langlais (CR au LCTS) de 2002 à 2006 (soutenance le 22 mars 2006). Il s'agissait de mon premier encadrement officiel d'une thèse au LCTS. L'objectif était d'étudier le processus de CVD de céramiques dans les systèmes B-C et Si-B-C, à travers une approche expérimentale et d'établir des corrélations entre la cinétique de dépôt, la composition de la phase gazeuse et la nature de la céramique déposée. Curieusement, cette étude fondamentale n'est intervenue que près de dix ans après l'industrialisation de ces matériaux comme matrices auto-cicatrisantes. En effet, celle-ci s'était faite en 1990-1995 suite aux travaux de S. Goujard, en thèse à Orléans avec L. Vandenbulcke, puis au sein de SEP (puis SPS et maintenant Herakles). Les ingénieurs de SPS attendaient notamment de la thèse l'acquisition de lois cinétiques en vue d'une modélisation et d'une optimisation du procédé industriel. J'ai mis à profit mes compétences dans le domaine de la caractérisation physicochimique des solides, mais ce premier encadrement de thèse m'a surtout permis d'orienter une part plus importante de mes activités de recherche vers la physicochimie de l'élaboration par voie gazeuse. C'est un procédé que j'avais déjà mis en œuvre pour la synthèse de monofilaments de SiC (voir partie 1), là encore en collaboration avec F. Langlais, le spécialiste de la CVD au LCTS. Trois articles ont été publiés dans des revues suite à ce travail ainsi que trois actes de conférence.*

### 7-1 Introduction

Les matrices (Si)-B-C ont été mises au point pour améliorer la durée de vie à haute température des composites à matrice céramique (CMC) [Gou94, Bou00]. Le phénomène de cicatrisation des fissures matricielles est en effet lié à la composition du verre borosilicaté formé par oxydation et donc au rapport B/Si de la céramique initiale.

Les céramiques B-C et Si-B-C peuvent être infiltrées par voie gazeuse (CVI), respectivement à partir de mélanges  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  et  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$  (MTS pour le methyltrichlorosilane,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ). Le dépôt par voie gazeuse (CVD) de carbure de bore a été largement étudié, le plus souvent à haute température ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ) et sous pression atmosphérique [Van81, Noy01] ou réduite [Jan89, Han85, Rey89, Mos98]. Vandenbulcke et coll. ont proposé des modèles de « transfert de masse à l'équilibre dynamique » et « transfert de masse-cinétique de surface » et les ont comparés aux vitesses de dépôt expérimentales [Van81]. Exceptés ceux de Goujard et coll., très peu de travaux ont été consacrés à la CVD de Si-B-C [Gou94-95, Gol93]. Les auteurs ont proposé une étude thermodynamique et expérimentale dans le but de développer des revêtements de protection anti-oxydation pour les CMC [Gou94-95].

La CVI est plus exigeante que la CVD en termes de conditions expérimentales. Elle requiert un réacteur à parois chaudes fonctionnant à température et pression suffisamment basses pour favoriser le transfert de masse des réactifs à travers le milieu poreux par rapport aux réactions chimiques de dépôt. Ces conditions n'ont pas été explorées au cours des travaux antérieurs sur le système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ . De même, les conditions expérimentales étudiées par Goujard et coll. [Gou95] ou Golda et Gallois [Gol93], utilisant le système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$ , sont relativement éloignées de celles requises pour la CVI. Les données acquises par ces auteurs sont par ailleurs incomplètes pour définir les lois cinétiques en CVD (les énergies d'activation et ordres partiels font défaut) et la caractérisation détaillée du solide n'a pas été effectuée de façon systématique.

Ce travail vise à mieux comprendre et contrôler le processus de CVD/CVI des céramiques (Si)-B-C matrices et à corrélérer (i) conditions expérimentales (composition initiale des gaz, température et pression), (ii) les lois cinétiques et (iii) composition/structure des dépôts.

### 7-2 Conditions expérimentales

Les conditions explorées sont les suivantes: (i) une pression totale de  $P= 12\text{kPa}$ , (ii) une température  $T$  variant de  $750$  à  $1050^\circ\text{C}$  et (iii) un débit total  $Q$  de  $50$  à  $500\text{sccm}$ . Pour le système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ , la composition initiale des gaz est définie par les paramètres  $\delta=x_{\text{BCl}_3}/x_{\text{CH}_4}$  et  $\gamma=x_{\text{H}_2}/x_{\text{BCl}_3}$  (où  $x_i$  sont les concentrations molaires). Celle-ci présente un large excès d'hydrogène ( $\gamma=2; 5$ ) pour favoriser la réduction de  $\text{BCl}_3$  et un léger excès de  $\text{BCl}_3$  par rapport à  $\text{CH}_4$  ( $\delta=2; 4$ ) pour ajuster la composition du dépôt (Fig. 7-1a). Pour le système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$ , la composition est fixée par les rapports  $\alpha=x_{\text{H}_2}/x_{\text{MTS}}$  et  $\beta=x_{\text{MTS}}/x_{\text{BCl}_3}$ . Un large excès d'hydrogène est aussi utilisé ( $\alpha=12; 20$ ) ainsi qu'un faible rapport  $\text{MTS}/\text{BCl}_3$  ( $\beta=0,3; 1$ ) afin d'obtenir des dépôts Si-B-C riches en bore (Fig. 7-1b).

### 7-3 Analyse de la phase gazeuse

La phase gazeuse a été analysée in situ par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'identifier les espèces (Fig. 7-2) et de suivre les réactions chimiques en phase homogène [Ber06-07]. Les aires de pics des molécules caractéristiques sont tracées en fonction de la température de la zone chaude pour le système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  ( $\delta=2; \gamma=2$  et  $\delta=4; \gamma=5$ , Fig. 7-3a-3b) et pour le système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$  ( $\alpha=12; \beta=1$ , Fig. 7-3c). Les analyses ont été réalisées avec et sans substrat fibreux dans la zone chaude pour évaluer l'influence des réactions hétérogènes.

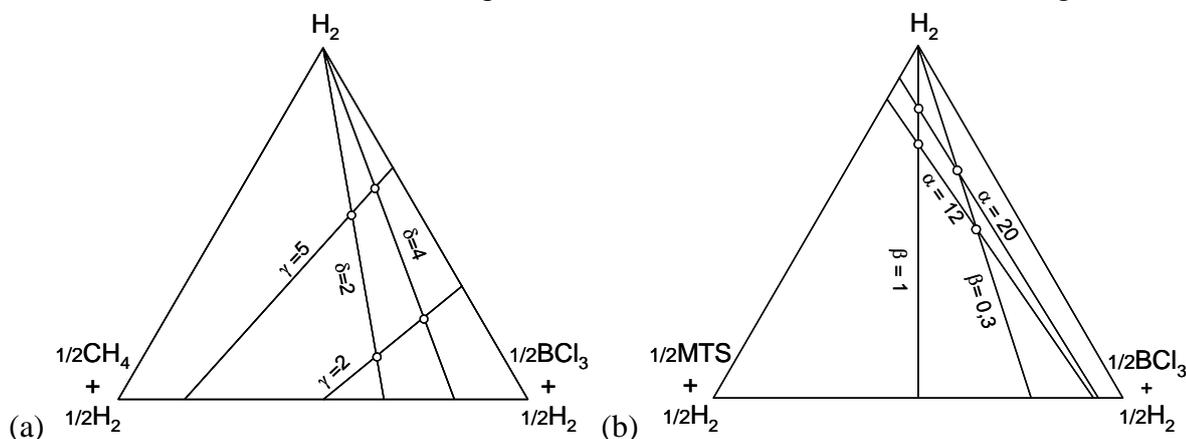


Figure 7-1 : Diagrammes ternaires indiquant la composition initiale de la phase gazeuse: (a) système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ , (b) système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$

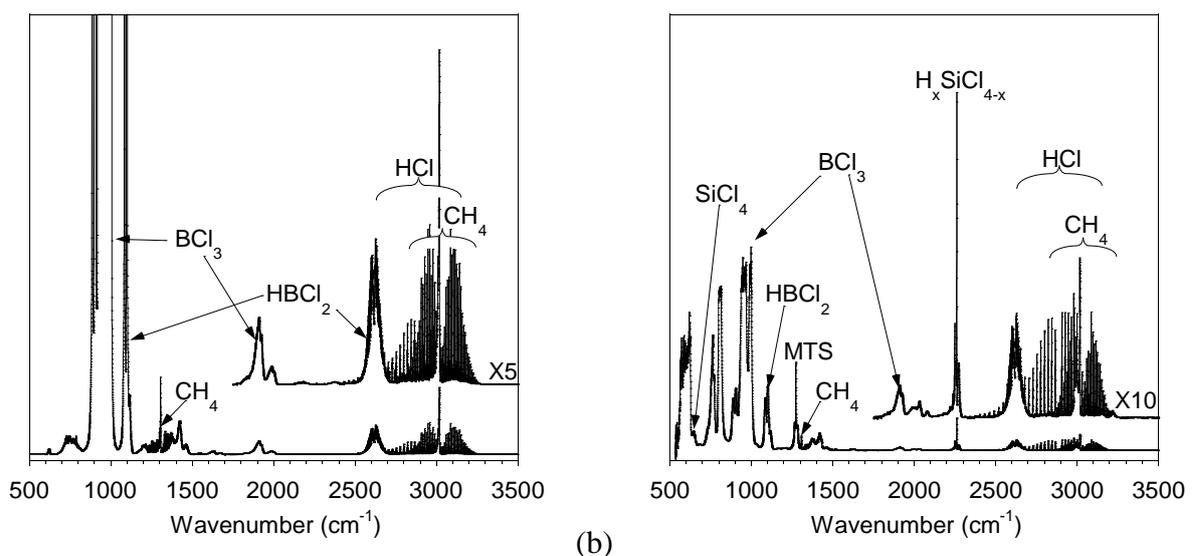


Figure 7-2 : Spectres FTIR de la phase gazeuse à  $T = 900^\circ\text{C}$  et  $P = 12\text{kPa}$  (a) système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ ,  $\delta=4, \gamma=5$ , (b) système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$  system,  $\alpha = 12, \beta = 1$

Pour le premier système, les espèces détectées sont  $\text{CH}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{HBCl}_2$  et  $\text{HCl}$  (Fig. 2a). Lorsque  $T$  augmente, la concentration en  $\text{CH}_4$  et  $\text{BCl}_3$  diminue respectivement au delà de  $600^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ , en accord avec l'équilibre homogène [Ber06-07]. La consommation de  $\text{BCl}_3$  à basse température est associée à la formation de  $\text{HBCl}_2$  et de  $\text{HCl}$  (Fig. 7-3a-3b) [Noy01]. La déshydrogénation de  $\text{CH}_4$  en  $\text{C}_2\text{H}_2$  prévue par le calcul de l'équilibre homogène n'est pas observée par analyses IRTF, sans doute du fait d'une décomposition hétérogène rapide de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . La concentration de  $\text{HBCl}_2$  présente un maximum autour de  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ , correspondant à l'apparition du dépôt solide.  $\text{HBCl}_2$  est formé en phase homogène en-dessous de cette température et est partiellement consommé au delà de  $900^\circ\text{C}$ , par des réactions homogènes (formation de  $\text{H}_2\text{BCl}$ ) et hétérogènes avec un hydrocarbure, pour former le carbure de bore. Ces réactions sont favorisées par l'augmentation du rapport surface/volume dans la zone chaude. L'ajout d'un substrat poreux donne lieu à une surconsommation de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{HBCl}_2$  à des températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$ , correspondant à l'apparition du dépôt. Il est donc probable que ces deux espèces interviennent directement dans le processus hétérogène. La consommation de  $\text{CH}_4$  augmente jusqu'aux plus hautes températures étudiées (c.-à-d.  $1000\text{-}1050^\circ\text{C}$ ) alors que celle de  $\text{HBCl}_2$  tend à se réduire, suggérant un enrichissement en carbone du dépôt.

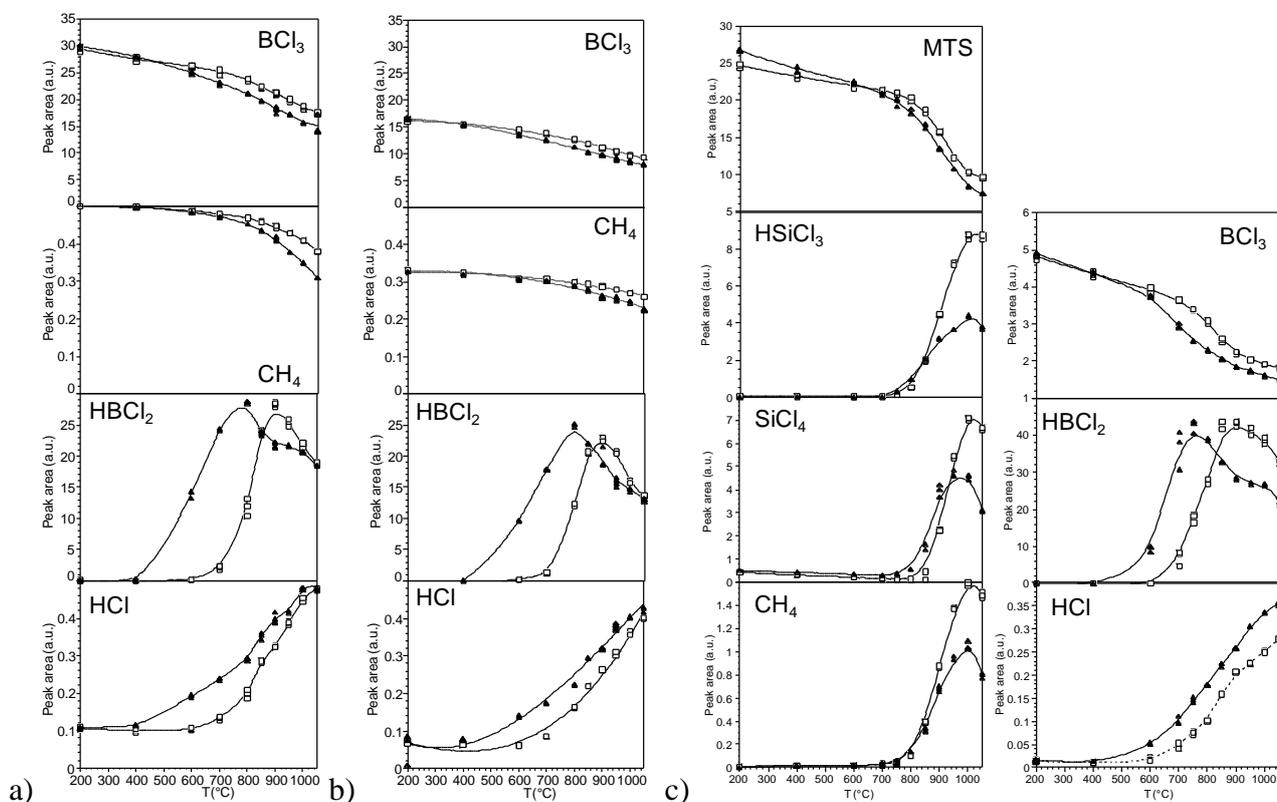


Figure 7-3 : Aires de pics des espèces gazeuses en fonction de la température : système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ , (a)  $\delta=2$ ;  $\gamma=2$ , (b)  $\delta=4$ ;  $\gamma=5$ , système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$ , (c)  $\alpha=12$ ;  $\beta=1$  (avec substrat en noir)

Pour le second système, les espèces détectées sont  $\text{MTS}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{HBCl}_2$  et  $\text{HCl}$  (Fig. 7-2b). La concentration en  $\text{MTS}$  et  $\text{BCl}_3$  diminue à  $T$  croissant, respectivement à partir de  $800^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ . Comme précédemment, la consommation homogène de  $\text{BCl}_3$  coïncide avec la formation de  $\text{HBCl}_2$  et de  $\text{HCl}$  (Fig. 7-3c). Celle de  $\text{MTS}$  est associée à l'apparition de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HSiCl}_3$  et  $\text{SiCl}_4$ . La concentration de  $\text{HBCl}_2$  montre un maximum autour de  $850\text{-}900^\circ\text{C}$  sans substrat et  $750^\circ\text{C}$  avec substrat, c.-à-d. au début de la formation du dépôt. A basse température,  $\text{HBCl}_2$  formé ne réagit pas car  $\text{MTS}$  n'est pas encore décomposé. A plus haute température,  $\text{HBCl}_2$  réagit partiellement avec les hydrocarbures issus de la décomposition de  $\text{MTS}$  pour former le carbure de bore. La consommation hétérogène de  $\text{HBCl}_2$  (appréciable par la différence des courbes avec et sans substrat) devrait donc conduire à une augmentation du taux de bore dans le dépôt. Les aires de

pics de  $\text{CH}_4$  et  $\text{HSiCl}_3$  présentent un maximum autour de  $1000^\circ\text{C}$  avec ou sans substrat (Fig. 7-3c). La consommation hétérogène de ces espèces augmente de  $900$  à  $1050^\circ\text{C}$ , ce qui devrait mener à des concentrations en silicium et en carbone plus élevées dans le solide.

#### 7-4 Etude cinétique

L'influence du débit total ( $Q$ ) sur la vitesse de dépôt ( $R$ , mesurée à l'aide d'une microbalance), a tout d'abord été évaluée. Pour les deux systèmes,  $R$  a été enregistrée à  $900^\circ\text{C}$  et pour les différentes compositions du mélange [Ber06, Ber08]. Pour un débit supérieur ou égal à  $250$  sccm,  $Q$  n'a que peu d'influence sur  $R$ , le dépôt étant alors apparemment limité par les réactions chimiques [Ber06, Ber08].  $Q$  a donc été fixé autour de  $250$  sccm pour le système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  et  $400$  sccm pour  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$ .

Les diagrammes d'Arrhenius sont présentés Figure 7-4a-4b pour deux compositions différentes des gaz pour le premier système. Un comportement linéaire de  $\ln R$  en fonction de  $1/T$  est observé dans une large gamme de température ( $800\text{-}975^\circ\text{C}$ ) pour les deux compositions  $\delta=2; \gamma=2$  et  $\delta=4; \gamma=5$ . Les énergies d'activation apparentes ( $E_a$ ) associées sont respectivement de  $473$  et  $260$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ces valeurs différentes et relativement élevées confirment le contrôle cinétique selon un mécanisme sensiblement distinct. A plus haute température,  $E_a$  diminue fortement lorsque  $T$  augmente, traduisant une transition vers un régime de transfert de masse.

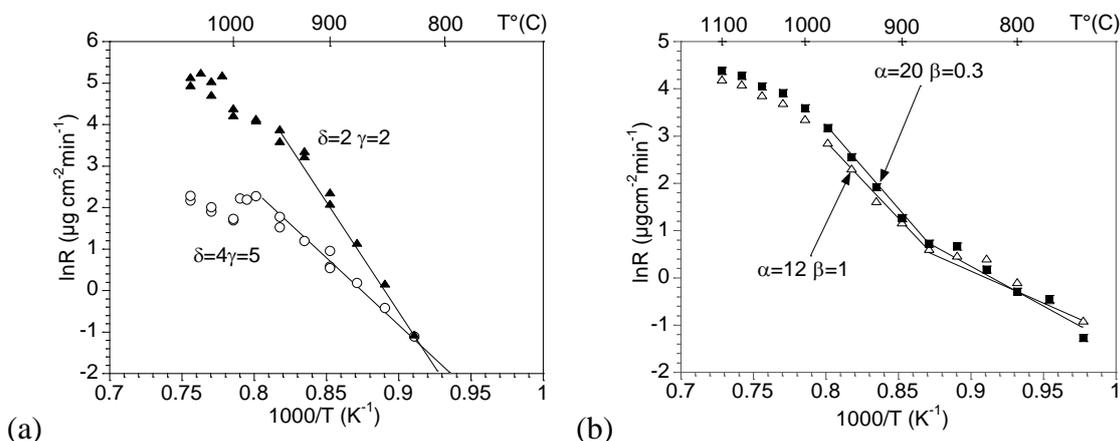


Figure 7-4: Influence de la température sur la vitesse de dépôt  $R$  ( $P=12\text{kPa}$ ): (a) système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ , (b) système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$

L'évolution de  $R$  avec  $T$  est similaire pour les deux compositions  $\alpha=12; \beta=1$  et  $\alpha=20; \beta=0,3$  du système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$  (Fig. 7-4b). Trois régimes distincts sont observés. A haute température, la vitesse de dépôt est au moins partiellement limitée par les transferts de masse. Aux valeurs intermédiaires ( $850 < T < 1000^\circ\text{C}$ ), un comportement linéaire à forte activation thermique ( $E_a=268$   $\text{kJmol}^{-1}$  pour  $\alpha=12; \beta=1$  et  $E_a=296\text{kJmol}^{-1}$  pour  $\alpha=20; \beta=0,3$ ) traduit un contrôle cinétique. Aux plus basses températures ( $T < 900^\circ\text{C}$ ), un comportement linéaire est également visible mais les énergies d'activation sont plus faibles ( $E_a = 160$  et  $170\text{kJmol}^{-1}$  respectivement), suggérant une transition dans le mécanisme chimique de dépôt. Une telle transition cinétique, avec augmentation de  $E_a$  avec  $T$ , suggère une compétition entre deux voies parallèles de dépôt, la plus rapide l'emportant sur la plus lente.

Les ordres réactionnels apparents relatifs aux divers réactifs (respectivement  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , et  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{MTS}$ ,  $\text{H}_2$ ) et  $\text{HCl}$  ont été déterminés à  $900^\circ\text{C}$  en faisant varier les pressions partielles, en prenant soin de rester au sein du régime chimique (du premier système : Fig. 7-4a, ou à énergie d'activation élevée pour le second système : Fig 4b). Pour les systèmes  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ , les ordres partiels par rapport à  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{BCl}_3$  sont respectivement égaux à  $n_{\text{H}_2}=0,1$ ,  $n_{\text{CH}_4}=1,1$  et  $n_{\text{BCl}_3}=-0,4$  (Fig. 7-5a). L'ordre négatif par rapport à  $\text{BCl}_3$  peut être dû à une inhibition de la croissance par  $\text{HCl}$  produit par les réactions homogènes [Ber06]. Ceci est confirmé par la valeur fortement négative de  $n_{\text{HCl}}$  ( $-0,5$ , à faible  $P_{\text{HCl}}$  et  $-1.1$  à  $P_{\text{HCl}}$  élevée).

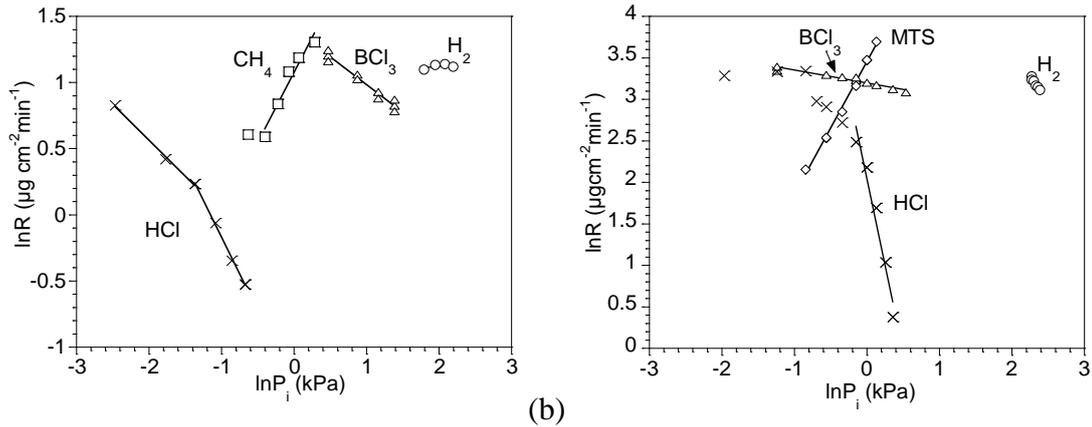


Figure 7-5: Influence de la pression partielle ( $P_i$ ) sur la vitesse de dépôt ( $P=12\text{kPa}$ ,  $T=900^\circ\text{C}$ ): (a) système  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ , (b) système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$

Pour le système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$ , les ordres réactionnels sont égaux à  $n_{\text{H}_2}=-1,3$ ,  $n_{\text{MTS}}=1,6$  et  $n_{\text{BCl}_3}=-0,2$  (Fig. 7-5b). Comme précédemment, les valeurs négatives de  $n_{\text{BCl}_3}$  et  $n_{\text{HCl}}$  sont dues à un fort effet inhibiteur de HCl (Fig. 7-5b). L'ordre partiel relatif à MTS est positif et élevé, suggérant ainsi un enrichissement en Si et en C du dépôt.

### 7-5 Caractérisation des dépôts

Des dépôts B-C ont été préparés à 12kPa dans différentes conditions de composition initiale des gaz ( $\delta$ ,  $\gamma$ ) et de température pour des analyses physicochimiques. Le rapport atomique B/C varie de 2,3 à 3,5 pour l'ensemble du domaine exploré. A  $900^\circ\text{C}$ , il est respectivement de 2,3 et 2,8, pour  $\delta=2$ ;  $\gamma=2$  et  $\delta=4$ ;  $\gamma=5$ . Ces valeurs révèlent un excès de carbone par rapport à  $\text{B}_4\text{C}$ . B/C<sub>at</sub> diminue de manière générale lorsque T augmente, en particulier de 950 à  $1000^\circ\text{C}$  pour  $\delta=2$  et  $\gamma=5$  [Ber06].

La composition élémentaire de dépôts Si-B-C est présentée en fonction de la température à la Figure 7-6, pour les compositions  $\alpha=12$ ;  $\beta=1$  et  $\alpha=20$ ;  $\beta=0,3$ . Le rapport atomique Si/C dans la céramique est très inférieur à celui du MTS. La teneur en silicium varie de  $C_{\text{Si}}=0,5$  à 18%at., celle de carbone de  $C_{\text{C}}=23$  à 42%at. et celle de bore, relativement élevée, de  $C_{\text{B}}=40$  à 75%at.). La concentration en silicium augmente avec la température et lorsque la composition passe de  $\alpha=20$ ;  $\beta=0,3$  à  $\alpha=12$ ;  $\beta=1$ , c.-à-d. lorsque la concentration en MTS et H<sub>2</sub> augmentent et celle de BCl<sub>3</sub> diminue (Fig. 7-6). On observe un maximum de la teneur en bore et un minimum de celle en carbone à  $900^\circ\text{C}$ . Cette évolution de la composition peut être associée à la transition cinétique décrite plus haut, notamment en termes d'énergie d'activation.

Aucune phase cristalline n'est identifiable dans les dépôts B-C en diffraction des RX (XRD) ou en microscopie électronique en transmission (TEM). Aucune trace de carbure de bore ni de carbone libre  $\text{sp}^2$ , même très désordonnés, n'est détectable par spectroscopie Raman (Fig. 7-7). Les spectres présentent néanmoins une large bande autour de  $800\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ , caractéristique d'un matériau amorphe. Le fait qu'elle englobe des vibrations des icosaèdres  $\text{B}_{11}\text{C}$  dans  $\text{B}_4\text{C}$  [Tal89] suggère la présence de motifs icosaédriques distordus ou incomplets, sans ordre à plus longue distance [Ber06].

Les spectres Raman ne montrent aucune indication de phases cristallisées dans les dépôts Si-B-C. Ils sont similaires à ceux des dépôts B-C (Fig. 7-7), avec la même large bande à  $800\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ , attribuable aux icosaèdres fautés. A température et concentration de MTS élevées ( $\alpha=12$ ;  $\beta=1$ , à  $T=1050^\circ\text{C}$ ), une composante supplémentaire apparaît à  $700\text{-}950\text{cm}^{-1}$  (Fig. 7-7). Cette bande large coïncide avec le domaine des phonons optiques des polytypes de SiC [Fel68]. Dans ces conditions, des nanocristallites de  $\text{SiC}_\beta$  sont effectivement visibles en TEM ( $\approx 5\text{nm}$ ). Ils ne présentent pas d'orientation préférentielle et sont noyés dans une abondante phase amorphe (Fig. 7-8).

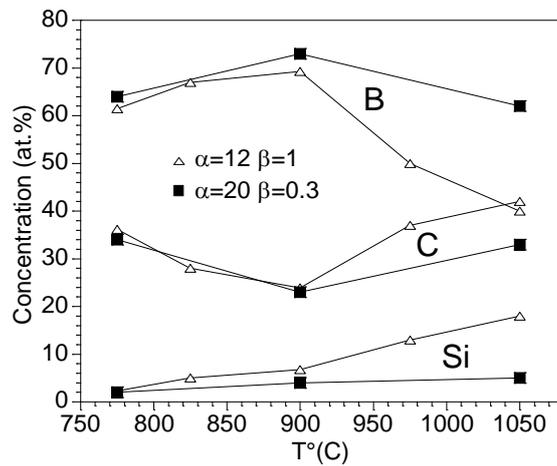


Figure 7-6: Influence de la température sur la composition élémentaire des dépôts Si-B-C (système  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$ ,  $P=12\text{kPa}$ )

La microstructure en volume des dépôts B-C et Si-B-C est uniformément lisse à basse température (Fig. 7-9a) et très fine à plus haute température (Fig. 7-9b).

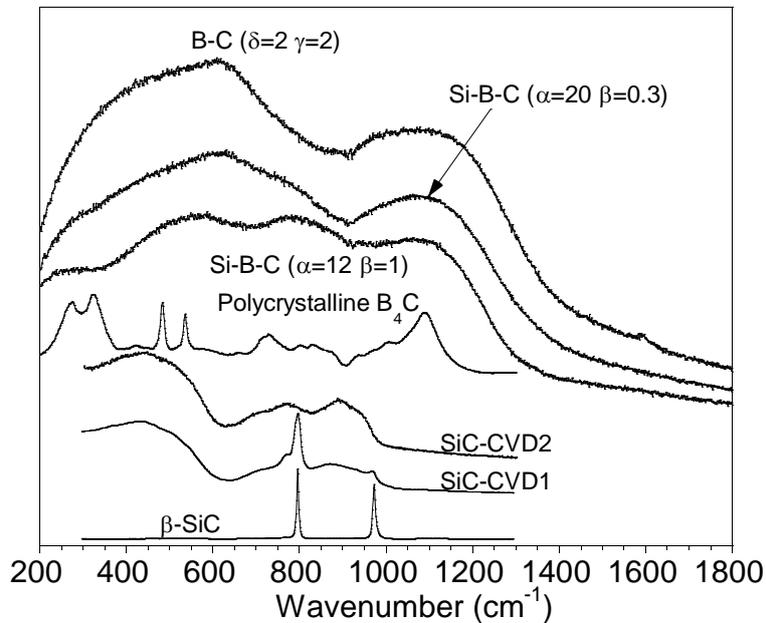


Figure 7-7: Spectres Raman de dépôts B-C ( $T=900^\circ\text{C}$ ) et Si-B-C ( $T=1050^\circ\text{C}$ ), ainsi que de matériaux cristallins de référence

## 7-6 Discussion

### Système $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$

A  $12\text{kPa}$ , la vitesse de dépôt  $R$  obéit à une loi de type  $R=R_0\exp(-E_a/RT)P_{\text{CH}_4}P_{\text{BCl}_3}^{-0.5}$ , où  $R_0$  et  $E_a$  dépendent de la composition initiale de la phase gazeuse et du domaine de température [Ber06-07]. L'équilibre thermodynamique [Ber06] et les analyses FTIR et du solide montrent que  $\text{HBCl}_2$  joue le rôle d'intermédiaire précurseur de bore lors du dépôt à partir de  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ . Le(s) précurseur(s) effectif(s) de carbone n'a (n'ont) en revanche pas été clairement identifié(s). L'implication d'hydrocarbures insaturés tels que  $\text{C}_2\text{H}_2$  dans le dépôt de carbone n'a pas été démontrée. L'influence de la composition initiale des gaz sur la vitesse et la composition du solide fournit néanmoins des indications intéressantes.  $R$  et  $E_a$  augmentent avec la proportion de méthane dans le mélange (Fig. 7-4a et 5a). Par ailleurs, une augmentation de  $E_a$  avec  $T$  a également été observée au-

delà 900°C pour des mélanges riches en  $\text{BCl}_3$  (pas illustrée ici) [Ber06]. Ces transitions pourraient s'expliquer par la contribution d'hydrocarbures tels que  $\text{C}_2\text{H}_2$  dans le dépôt de carbone, de façon analogue au dépôt de pyrocarbone [Lep04]. Les céramiques B-C sont amorphes quelles que soient les conditions et constituées de liaisons B-B et B-C avec un ordre à courte distance et des motifs de type icosaédrique. Malgré le taux de carbone élevé ( $\text{B}/\text{C}_{\text{at}} < 3,5$ ), on ne détecte pas de liaisons C-C d'un carbone hexagonal (hybridé  $\text{sp}^2$ ).

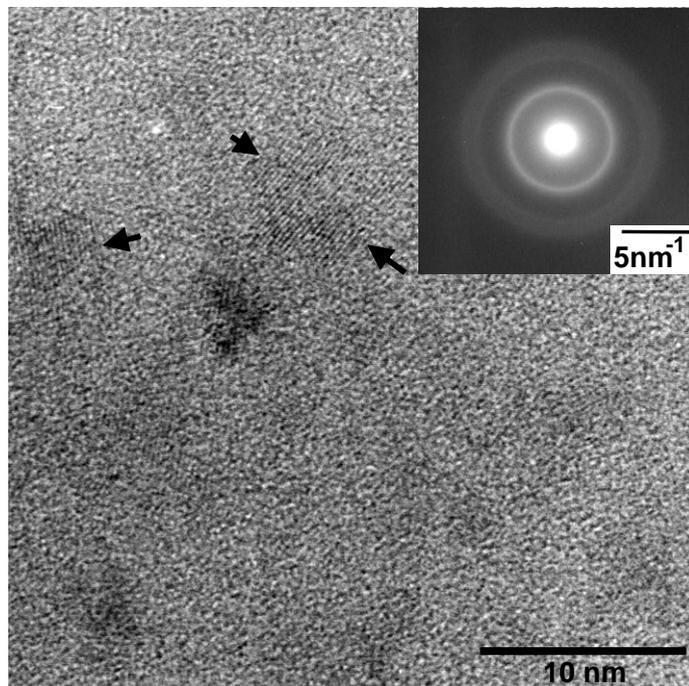


Figure 7-8: Cliché HR-TEM (SAED en encart) d'un dépôt Si-B-C ( $T=1050^\circ\text{C}$ ,  $\alpha=12$ ,  $\beta=1$ )

#### Système $\text{BCl}_3$ -MTS- $\text{H}_2$

Pour ce système, on observe différents régimes cinétiques selon la température. A basse température ( $780^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$ ), l'énergie d'activation du dépôt est relativement faible ( $E_a < 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), l'ordre réactionnel relatif à MTS est faible [Ber08] et le dépôt est riche en bore et en carbone, avec un rapport atomique B/C proche de 2 (seules des traces de silicium sont présentes). La cinétique est contrôlée par les réactions hétérogènes entre les hydrocarbures issus de la décomposition de MTS et les espèces riches en bore ( $\text{HBCl}_2 \dots$ ). Comme pour les dépôts B-C, la céramique est amorphe, constituée de liaisons B-B et B-C et dénuée de carbone libre.

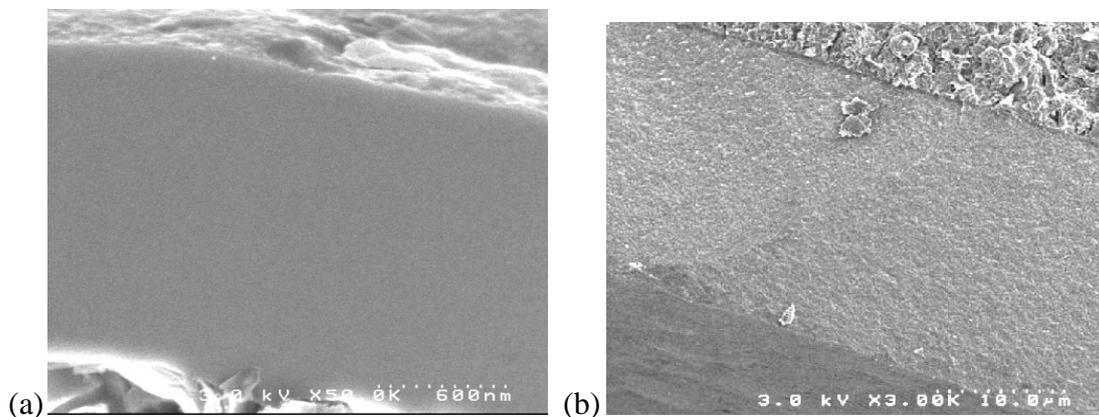


Figure 7-9: Dépôts B-C (système  $\text{BCl}_3$ - $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2$ ), à  $\delta=2$ ,  $\gamma=2$  et  $T=900^\circ\text{C}$  (a) et Si-B-C (système  $\text{BCl}_3$ -MTS- $\text{H}_2$ ), à  $\alpha=20$ ,  $\beta=0,3$ ,  $T=1050^\circ\text{C}$  (b)

A température intermédiaire ( $900 < T < 1000^\circ\text{C}$ ),  $E_a$  et  $n_{\text{MTS}}$  [Ber08] sont plus élevés qu'à basse température ( $E_a \approx 300 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Cette transition indique un changement dans le mécanisme de dépôt. Elle coïncide avec une augmentation du taux de carbone et de silicium dans le solide et la consommation hétérogène des espèces chlorosiliciées et de méthane, ou de ses précurseurs, au-delà de  $900^\circ\text{C}$ . Dans ce domaine, la cinétique semble contrôlée par la réaction des espèces siliciées (c.-à-d.  $\text{HSiCl}_3$ , mais aussi les radicaux  $\text{SiCl}_3$  et  $\text{SiCl}_2$ ) issues du MTS. Bien que le taux de silicium augmente légèrement avec  $T$ , la proportion de liaisons Si-C parmi les liaisons B-B et B-C est insuffisante pour donner lieu à la formation de cristallites de SiC.

A température élevée ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ) la vitesse de dépôt est limitée par les transferts de masse. La concentration en silicium augmente au point qu'apparaissent des nanocristallites de  $\text{SiC}_\beta$  au sein d'une phase amorphe riche en bore et en carbone (où les liaisons B-C sont cette fois majoritaires). Ce régime favorise la formation de phases cristallisées, en meilleur accord avec l'équilibre thermodynamique.

Le processus de dépôt des céramiques ternaires Si-B-C est particulièrement complexe, mais il peut néanmoins être comparé au dépôt des binaires B-C et Si-C. A basse température ( $780 < T < 900^\circ\text{C}$ ), il s'apparente plutôt au dépôt de B-C à partir de  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$ , où la cinétique est contrôlée par la formation des liaisons B-C (13). A température intermédiaire ( $900 < T < 1000^\circ\text{C}$ ), il présente des similitudes avec le dépôt de Si-C à partir de  $\text{MTS-H}_2$ , avec une cinétique limitée cette fois-ci par la formation de liaisons Si-C.

## 7-7 Conclusion

Dans les conditions explorées, le solide déposé à partir de  $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$  est un carbure de bore amorphe plus riche en carbone que  $\text{B}_4\text{C}$ . Le rapport atomique B/C varie environ de 2 à 3 selon la température et la pression partielle de  $\text{CH}_4$  ( $P_{\text{CH}_4}$ ). L'étape principale du mécanisme est la réaction de  $\text{HBCl}_2$  avec le précurseur effectif de carbone. Ce dernier est un hydrocarbure avec un degré de déshydrogénation augmentant avec la pression, la température et  $P_{\text{CH}_4}$ , et qui se traduit par une vitesse de dépôt et un taux de carbone plus élevés.

Trois différents régimes sont identifiés lors du dépôt de Si-B-C à partir de  $\text{BCl}_3\text{-MTS-H}_2$ . A basse ( $800 < T < 900^\circ\text{C}$ ) et moyenne température ( $900 < T < 1000^\circ\text{C}$ ), deux régimes cinétiques entrent en concurrence. Le régime prédominant à basse température est similaire au dépôt B-C, où la cinétique est contrôlée par la réaction hétérogène entre précurseurs effectifs de B et de C (par ex.  $\text{CH}_3$  et  $\text{HBCl}_2$ ) pour créer des liaisons B-C. Quelques liaisons B-B sont également créées, mais pas de liaisons C-C  $\text{sp}^2$ . La composition est proche de celle des dépôts B-C ( $\text{B/C}_{\text{at}} \approx 2$ ), ainsi que la structure, avec un ordre uniquement à courte distance (motifs icosaédriques distordus). Le second régime, prédominant à température moyenne, est fortement activé par la température et  $P_{\text{MTS}}$ , et conduit à un dépôt véritablement ternaire. La réactivité des espèces chlorosiliciées ( $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_2$ ) devient comparable à celle de  $\text{HBCl}_2$  et la vitesse est alors contrôlée par la réaction des premières avec les hydrocarbures (par ex.  $\text{CH}_3$ ) pour former des liaisons Si-C, au dépend des liaisons B-C. Ce changement de régime explique l'enrichissement des dépôts en carbone et en silicium. Ce dernier est toutefois trop faible et la température insuffisante, pour permettre la formation de cristallites de SiC. Enfin à haute température ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ), la vitesse est limitée par les transferts de masse. Les concentrations en carbone et en silicium augmentent au point de former des nanocristallites de SiC au sein du carbure de bore amorphe riche en carbone.

## Publications issues du travail

J. Berjonneau, « Mécanisme de dépôt par voie gazeuse de céramiques base Si-B-C », thèse de l'université de Bordeaux 1 N°3146, 2006.

J. Berjonneau, G. Chollon, F. Langlais, "Deposition Process of Amorphous Boron Carbide from  $\text{CH}_4/\text{BCl}_3/\text{H}_2$  Precursor", J. Electrochem. Soc. 153 (2006) C795-C800

(<http://doi.org/10.1149/1.2353566>).

J. Berjonneau, F. Langlais, G. Chollon, "Understanding the CVD process of (Si)-B-C ceramics through FTIR spectroscopy gas phase analysis", Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 7273-7285

<http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.039>).

J. Berjonneau, G. Chollon, F. Langlais, "Deposition process of Si-B-C ceramics from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> precursor", Thin Solid Films 516 (2008) 2848-2857

<http://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.038>).

J. Berjonneau, G. Chollon, F. Langlais, "Deposition Process of Amorphous Boron Carbide from CH<sub>4</sub>/BCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> precursor", EUROCVI-15, Proceedings of the International Symposium, A. Devi, R. Fischer, H. Parala and M. Hitchman eds., Electrochemical Society Proceedings Vol. 2005-09, (2005) 189-197.

C32- G. Chollon, F. Langlais, J. Berjonneau, "Gas phase deposition and characterization of (Si)-B-C ceramics", Euro CVD 17 & CVD 17, M.T. Swihart, D. Barreca, R.A. Adomaitis and K. Wörhoff eds., ECS Transactions 25 [8] (2009) 15-21.



## 8 Céramiques (Si)-B-C : évolution structurale et propriétés thermomécaniques

### Contexte

*Les résultats décrits dans cette partie proviennent de la thèse de Camille Pallier (ingénieur ENSCPB et boursière BDI CNRS-SPS), encadrée par F. Teyssandier et moi-même en 2009-2012 (soutenance le 13 novembre 2012). Ce travail visait à comprendre les phénomènes responsables de l'évolution structurale des matrices auto-cicatrisantes (MAC, base B-C ou Si-B-C) à haute température. La thèse de J. Berjonneau et d'autres travaux menés en 2002 sur les MAC (thèse de G. Farizy au LERMAT à Caen, dans le cadre du CPR « durée de vie ») avaient révélé un résultat paradoxal : bien qu'élaborées à environ 1000°C, ces céramiques sont en grande partie amorphes et cristallisent à chaud et sous contrainte. Si les MAC sont mises en œuvre depuis nombreuses années, leur structure chimique restait méconnue et les conséquences de leur instabilité structurale sur les propriétés mécaniques des composites étaient jusqu'à présent négligées. Je suis à l'origine de ce sujet que je proposais sous forme de thèse depuis 2004. Je pus bénéficier fortuitement en 2009 d'une bourse CNRS-Herakles et d'une candidate pour le traiter. L'objectif de la thèse était d'établir les cinétiques et les mécanismes à l'origine de la réorganisation structurale et de corrélérer ce phénomène avec les caractéristiques thermomécaniques, en particulier celles dépendant du temps (par ex. le fluage). Un effort important a été produit afin de caractériser les matériaux à l'échelle la plus fine. L'environnement atomique et l'ordre local ont été caractérisés par NMR du solide (collaboration avec C. Gervais du LCMCP-UPMC), par diffusion des neutrons (collaboration avec P. Weisbecker du LCTS et H. Fischer de l'ILL Grenoble) et par absorption des RX (projet n°20110047 au synchrotron SOLEIL). Une collaboration interne avec J.-M. Leyssale (CR-CNRS) a été mise en place afin de proposer des modèles structuraux par dynamique moléculaire ab initio. Ces modèles ont permis de donner une représentation précise de la structure désordonnée. Une collaboration avec L. Truflandier (MdC à l'ISM, Talence) a été engagée afin de calculer les spectres théoriques NMR des modèles. Ceux-ci ont permis de valider les interprétations et d'attribuer les caractéristiques des spectres  $^{11}\text{B}$  MAS NMR expérimentaux à des environnements spécifiques du bore. Enfin, des moyens originaux de sollicitation thermique et mécanique ont été mis en œuvre pour caractériser les revêtements B-C et Si-B-C. Le comportement thermomécanique est complexe mais il s'explique aisément par la cinétique d'évolution structurale des matériaux à haute température.*

*Grâce aux multiples collaborations scientifiques engagées, à l'utilisation des grands instruments et l'apport de la modélisation atomistique, ces travaux ont été très fructueux du point de vue scientifique. Deux articles, dont une dans une revue à facteur d'impact élevé et deux actes de conférences ont été publiés.*

### 8-1 Introduction

Les matrices multicouches auto-cicatrisantes (MAC) élaborées par CVD/CVI appartiennent aux systèmes B-C ou Si-B-C et sont nanocristallisées ou amorphes. La présence de bore favorise la formation d'oxyde sous air, ce qui limite la diffusion de l'oxygène vers les fibres et accroît ainsi la durée de vie des composites à température modérée ( $T < 1000^\circ\text{C}$ ). Sous atmosphère inerte, les MAC sont stables d'un point de vue thermochimique à haute température. En revanche elles recristallisent en carbone libre et  $\text{B}_4\text{C}$  au-delà de  $1200^\circ\text{C}$  [Dar01, Far02, Far03, Que05]. Ce phénomène est thermiquement activé, mais il est aussi accentué par la sollicitation mécanique [Far02]. Il pourrait avoir des répercussions sur le vieillissement et l'endommagement des MAC à haute température. Ainsi, si l'on envisage des applications aéronautiques à des températures voisines de  $1200^\circ\text{C}$  ou au-delà (volets primaires, chambres de combustion), il est nécessaire d'étudier l'évolution structurale des céramiques B-C et Si-B-C et ses conséquences sur leurs propriétés mécaniques à haute température.

Ce travail s'appuie sur une caractérisation physicochimique et structurale, y compris à l'échelle la plus fine (environnement atomique et ordre local), d'une sélection de quatre dépôts (Si)-B-C de différentes compositions (A à D), à l'état brut et après traitement thermique (HT). L'objectif est de

comprendre les mécanismes à l'origine de la réorganisation structurale des différentes phases, puis de corrélérer l'évolution structurale des matériaux avec leurs propriétés thermomécaniques.

## 8-2 Elaboration par CVD

Les dépôts B-C (A et B, Tableau 8-1) ont été élaborés dans un réacteur à parois chaude à partir du système  $\text{BCl}_3/\text{CH}_4/\text{H}_2$ , à 10kPa et à une température de 900 ou 1000°C. Les revêtements Si-B-C (C et D) ont eux été préparés à partir du système  $\text{BCl}_3/\text{MTS}/\text{H}_2$  ( $\text{MTS}=\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) à 5 kPa et aux mêmes températures. La composition initiale du mélange gazeux est définie par les paramètres  $\gamma=x_{\text{H}_2}/x_{\text{BCl}_3}$  et  $\delta=x_{\text{BCl}_3}/x_{\text{CH}_4}$  pour le premier système [Ber06] et  $\alpha=x_{\text{H}_2}/x_{\text{MTS}}$  and  $\beta=x_{\text{MTS}}/x_{\text{BCl}_3}$  pour le second [Ber08] (où  $x_i$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$ ).

	$\gamma$ H <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub>	$\delta$ BCl <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub>	$\alpha$ H <sub>2</sub> /MTS	$\beta$ MTS/BCl <sub>3</sub>	P (kPa)	T (°C)	B (% at.)	C (% at.)	Si (% at.)	$d$
A	5	2	-	-	10	1000	72	28	0	2,47
B	2	2	-	-	10	900	68	31	0	2,45
C	-	-	16	0,6	5	900	68	26	6	2,74
D	-	-	12	1	5	1000	46	37	17	2,73

Tableau 8-1 : Conditions d'élaboration, concentration atomique et densité ( $d$ ) des céramiques (Si)-B-C (O < 1% at.).

La diminution conjointe de  $\gamma$  et de T se traduit par une légère augmentation du taux de carbone dans les dépôts B-C (Tableau 8-1, Fig. 8-1) et une diminution de la vitesse de dépôt. Dans le cas des dépôts Si-B-C, la diminution de  $\alpha$  et l'augmentation de  $\beta$  et T provoquent une forte diminution de la concentration en bore et une augmentation des taux de silicium, de carbone, ainsi que de la vitesse de dépôt. Ces évolutions de composition du solide résultent de changement de la nature de la phase gazeuse et de la réactivité des précurseurs effectifs de B, C et Si (respectivement  $\text{HBCl}_2$ ,  $\text{CH}_3$  et diverses espèces  $\text{SiCl}_y$ ) [Ber06, Ber08].

## 8-3 Structure des matériaux bruts

Suivant le type d'analyses réalisées (de surface ou en volume), les dépôts ont été caractérisés tels quels, avec leur substrat (plaquette de Si ou de SiC) ou sans (réduits en poudre). Dans le second cas, les dépôts ont été infiltrés dans des mousses de carbone vitreux. Elles ont ensuite été broyées, le carbone du substrat éliminé par oxydation ménagée, puis lavées à l'eau pour éliminer l'oxyde.

Les dépôts B-C A et B présentent tous les deux un excès de carbone par rapport à  $\text{B}_4\text{C}$  (respectivement  $\text{B}_{2,6}\text{C}$  et  $\text{B}_{2,2}\text{C}$ ). Les compositions des matériaux Si-B-C sont comprises dans le domaine triphasé  $\text{B}_4\text{C} + \text{SiC} + \text{C}$  du diagramme ternaire, non loin du quasi-binaire  $\text{B}_4\text{C}$ -SiC (Fig. 8-1). La densité des céramiques B-C (Tableau 8-1) est remarquablement élevée compte tenu de celle de  $\text{B}_4\text{C}$  cristallisé (2,51). Elle est même supérieure à celle qu'aurait un mélange de  $\text{B}_4\text{C}$  et de graphite de même composition (2,42). Cette valeur élevée suggère que le carbone pourrait être dans un état d'hybridation différent de celui du graphite (le diamant ayant une densité de 3,5). Les céramiques Si-B-C sont logiquement plus denses que celles du binaire B-C (la densité de  $\text{SiC}_\beta$  est de 3,21).

La structure des matériaux bruts a été analysée par diffraction des RX et spectroscopie Raman. Les diagrammes de diffraction des RX des dépôts A, B et C sont caractéristiques de matériaux amorphes (Fig. 8-2-3). Seul le dépôt D révèle de larges pics caractéristiques de cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  d'une taille de 1-2 nm. Les spectres Raman sont assez similaires entre eux et ne montrent aucune trace de phases cristallines  $\text{B}_4\text{C}$ , SiC, ni même de carbone  $\text{sp}^2$  (Fig. 8-4). Seule une très large bande est visible à  $850\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ . Par comparaison au spectre de  $\text{B}_4\text{C}$ , cette bande centrée à  $1050\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à des vibrations des liaisons des motifs icosaédriques probablement très fautés [Tal89, Laz99]. Les céramiques B-C et Si-B-C semblent donc toutes deux contenir une phase de

carbure de bore amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$ . Elle est homogène dans les céramiques B-C, alors qu'elle est associée à des cristallites nanométriques ou subnanométriques de  $\text{SiC}_\beta$  dans les céramiques Si-B-C.

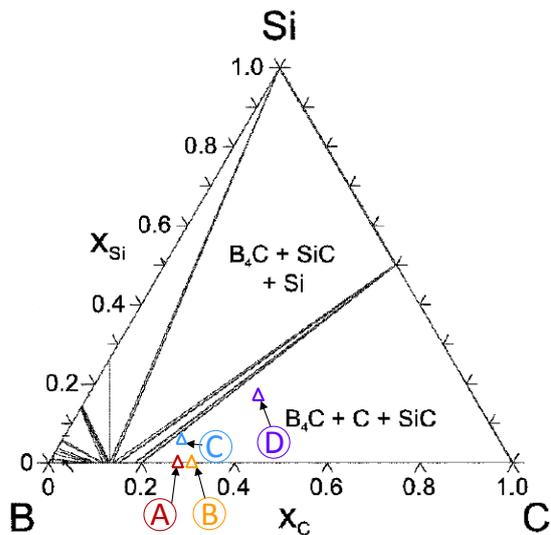


Figure 8-1 : Composition des dépôts (Si)-B-C

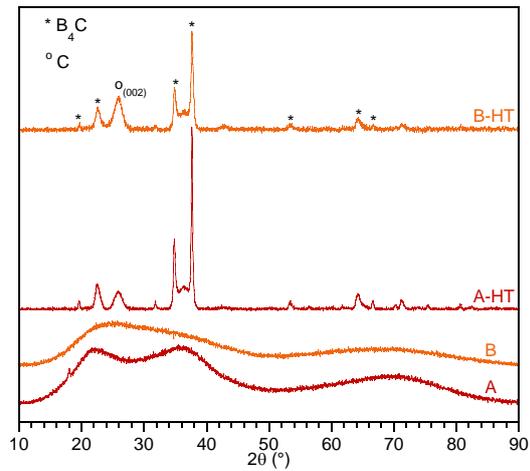


Figure 8-2 : Diagrammes XRD des dépôts B-C

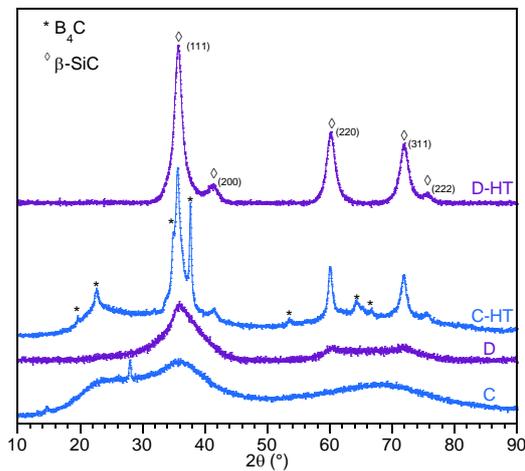


Figure 8-3 : Diagrammes XRD des dépôts Si-B-C

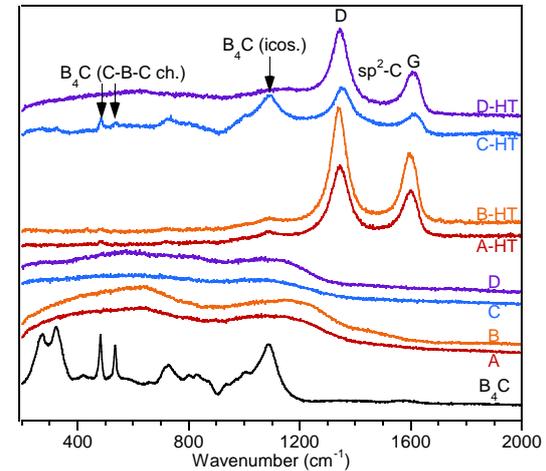


Figure 8-4 : Spectres Raman des dépôts (Si)-B-C

La structure locale des matériaux a été caractérisée par résonance magnétique nucléaire (NMR) à l'état solide du  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ , avec rotation à l'angle magique (MAS), en collaboration avec C. Gervais du LCMCP-UPMC. La NMR du solide est une analyse en volume réalisée sur dépôts en poudre débarrassée de tout substrat.

Les spectres  $^{11}\text{B}$  MAS NMR des quatre dépôts montrent deux environnements distincts (Fig. 8-5). Le pic le plus intense, centré à 0 ppm, est similaire au pic attribué aux sites icosaédriques du bore dans  $\text{B}_4\text{C}$  [Har96, Sim99]. Il est toutefois plus large et décalé (-5 ppm pour  $\text{B}_4\text{C}$ ), traduisant une structure plus désordonnée, en accord avec la spectroscopie Raman. Un autre pic, absent dans le cas de  $\text{B}_4\text{C}$ , est visible à ~50 ppm. Son intensité est plus élevée pour le dépôt B (le plus riche en carbone des matériaux B-C) que pour le A. Elle est également plus grande pour le dépôt D (le plus riche en Si et en C des matériaux Si-B-C) que pour C. Un pic ayant un déplacement chimique similaire a été attribué, dans des céramiques Si-B-C-N, à un environnement trigonal du bore  $\text{BC}_3$  [Ger03]. Ces sites sont absents de la structure  $\text{B}_4\text{C}$ , qui ne comporte que des environnements di et hexavalents du bore (respectivement dans les chaînes linéaires et les sites icosaédriques). Leur présence, à la place des sites linéaires  $\text{CBC}$ , pourrait expliquer l'absence de carbone  $\text{sp}^2$  malgré la composition excédentaire en carbone des céramiques B-C. Ces sites inter-icosaédriques permettraient en effet d'accommoder une plus grande quantité de carbone dans la structure que les chaînes linéaires ou les sites intra-icosaédriques. En effet, l'intensité du pic à 50 ppm augmente

avec la concentration en carbone. La proportion des sites  $\underline{BC}_3$  pourrait être liée à celle des interfaces entre les cristallites de SiC et la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  dans les céramiques Si-B-C. La contribution du pic à 50 ppm augmente en effet avec la concentration en Si et C et, par conséquent, avec la taille des cristallites et la proportion des interfaces SiC/ $a\text{-B}_x\text{C}$ .

Le faible signal d'analyse en  $^{13}\text{C}$  MAS NMR, ainsi qu'une large distribution des environnements du carbone dans l'ensemble des matériaux bruts, n'ont pas permis de mettre en évidence d'environnement caractéristique. Les spectres  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR des dépôts Si-B-C présentent une bande unique et large centrée à 5 ppm, attribuable aux environnements  $\underline{SiC}_4$  (Fig. 8-6). Elle est particulièrement large (et avec un rapport signal/bruit faible) dans le cas du dépôt C, le plus pauvre en silicium, indiquant une grande dispersion de longueurs et d'angles de liaisons, due à la présence de clusters de SiC de très petite taille. La bande est plus étroite dans le cas du dépôt D, plus riche en silicium, et présente deux composantes : l'une étroite à -13 ppm et l'autre plus large à 5 ppm. Ces deux composantes pourraient provenir des différentes contributions des atomes de Si situés respectivement au cœur et en périphérie des cristallites nanométriques de SiC.

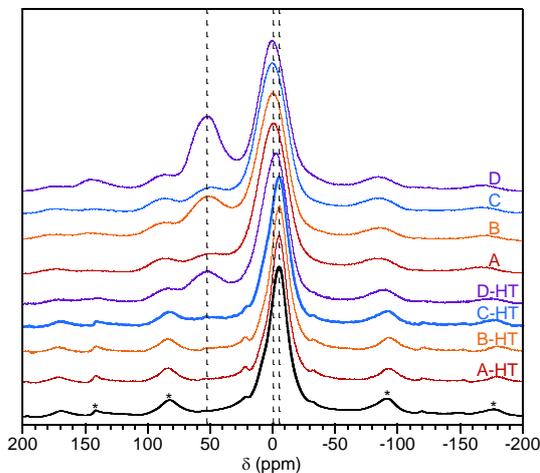


Figure 8-5 : Spectres  $^{11}\text{B}$  MAS NMR des dépôts (Si)-B-C

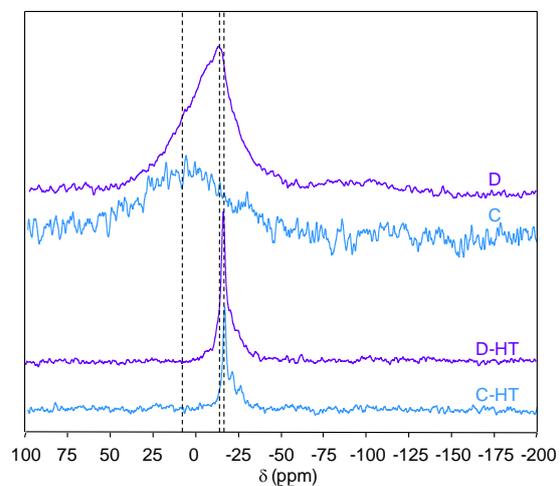


Figure 8-6 : Spectres  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR des dépôts Si-B-C

L'environnement local des atomes de B et de C a également été analysé par photoabsorption X (XANES) aux seuils  $1s$  du bore et du carbone (*en collaboration avec F. Sirotti, ligne TEMPO, Synchrotron SOLEIL, projet N°20110047*). Il est important de préciser que le XANES est une analyse de surface (le libre parcours moyen des électrons secondaires est d'environ 10 nm).

De manière générale, les spectres  $B_{1s}$  et  $C_{1s}$  révèlent un état d'hybridation complexe (sans nette distinction entre les états  $\pi^*$  et  $\sigma^*$ ), cohérent avec la présence d'une phase de carbure de bore amorphe (Fig. 8-7). Alors que le spectre  $B_{1s}$  de  $B_4C$  présente un seuil à 189,1 eV et un pic intense à 191,4 eV, attribués au bore des chaînes linéaires  $\underline{CBC}$  [Jim98], les spectres des céramiques B-C et Si-B-C montrent un seuil plus faible (188,0 eV) et quatre composantes d'intensité voisine. Ces caractéristiques sont très similaires à celles d'un carbure de bore amorphe élaboré par PVD [Car08]. Caretti et coll. ont attribué le pic de plus faible énergie à 189,7 eV (présent sur le spectre du carbure de bore amorphe et absent sur celui de  $B_4C$ ) à un environnement trigonal  $\underline{BC}_3$  [Car08]. Les autres composantes de plus haute énergie proviennent d'environnements partiellement oxydés ( $\underline{BC}_n\text{O}_{3-n}$ ), liés à la contribution d'une couche d'oxyde natif en extrême surface. La présence du pic à 189,7 eV sur les spectres des matériaux B-C et Si-B-C confirme l'existence des environnements  $\underline{BC}_3$  déjà suggérée par la  $^{11}\text{B}$  MAS NMR. Il est à noter que comme dans le cas des spectres  $^{11}\text{B}$  MAS, l'intensité du pic à 189,7 eV augmente avec le taux de carbone dans les dépôts B-C et celui de Si et de C dans les dépôts Si-B-C.

Les spectres du  $C_{1s}$  obtenus à partir des dépôts B-C et Si-B-C sont relativement similaires, avec un pic et un seuil situés respectivement autour de 284,9 et 286,5 eV (spectres non présentés). Ces caractéristiques sont elles-mêmes voisines de celles des références  $B_4C$  (le pic à 284,9 eV étant associé aux carbones des chaînes linéaires  $\underline{CBC}$ ) et SiC. Si l'énergie du pic principal est par ailleurs proche de la transition  $\pi^*$  du graphite, la forme générale des spectres évoque plutôt les carbures et reste très éloignée des carbones  $sp^2$ , qui se distinguent par deux transitions  $\pi^*$  et  $\sigma^*$  bien définies, respectivement à 285,2 et 291,5 eV.

Afin d'avoir une représentation plus précise de la phase  $a-B_xC$ , la structure d'une céramique amorphe B-C de composition  $a-B_{2,5}C$  (proche de A) a été modélisée par dynamique moléculaire *ab initio* par J.-M. Leyssale au LCTS. Celle-ci a été obtenue par la trempe thermique d'un liquide de densité 2,47 et constitué de 154 atomes de bore et 62 de C. La vitesse de trempe a été volontairement réduite dans la gamme de température la plus critique (2500-1500K). La structure obtenue renferme plusieurs icosaèdres complets  $B_{12}$ ,  $B_{11}C$  (comme dans  $B_4C$  rhomboédrique) et  $B_{10}C_2$  (Fig. 8-8a), conformément à ce que suggéraient les analyses Raman,  $^{29}Si$  MAS NMR et  $B_{1s}$  XANES. Elle présente également un grand nombre d'atomes de B (et un peu moins de C) hexavalents, mais isolés et d'environnement mixte  $\underline{BB}_{6-n}C_n$ . La phase amorphe est constituée principalement de B trivalents ( $\underline{BC}_3$  et  $\underline{BC}_{3-n}B_n$ ) et de C tétravalents ( $\underline{CB}_4$  voire  $\underline{CB}_{4-n}C_n$ ) (Fig. 8-8b), alors qu'elle est totalement dépourvue de chaîne  $\underline{CBC}$ . La nature des environnements chimiques du modèle est donc en excellent accord avec les résultats expérimentaux, tout particulièrement dans le cas des environnements  $\underline{BC}_3$  et  $\underline{BC}_{3-n}B_n$  dont les caractéristiques NMR et XANES sont originales.

Une première validation expérimentale du modèle structural a pu être obtenue grâce à des mesures de diffusion des neutrons (*en collaboration avec H. Fisher de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble*). Les facteurs de structure  $S(Q)$  et les fonctions de distribution de paires  $G_{PDF}(r)$  calculés à partir du modèle sont relativement fidèles à ceux obtenus expérimentalement (Fig. 8-9). Ils révèlent néanmoins plus de désordre, probablement du fait d'une vitesse de trempe un peu trop rapide. Toutes les liaisons associées aux environnements cités plus haut peuvent être identifiées sur la fonction  $G_{PDF}(r)$ . La comparaison avec la fonction associée à la structure  $B_4C$  rhomboédrique confirme l'absence de chaînes  $\underline{CBC}$  dans le matériau  $a-B_xC$ .

La seconde validation a pu être faite par l'intermédiaire de calculs DFT du spectre  $^{11}B$  MAS NMR des structures modèles  $a-B_xC$  et de  $B_4C$  (*en collaboration avec L. Truflandier de l'Institut des Sciences Moléculaires de Talence*). L'analyse des différentes contributions aux spectres calculés a permis d'attribuer sans ambiguïté les pics expérimentaux. Outre le pic principal à  $\sim 0$  ppm attribuable aux sites  $\underline{BB}_{6-n}C_n$  de type icosaédriques, le pic à  $\sim 50$  ppm est bien consécutif aux environnements trivalents  $\underline{BC}_{3-n}B_n$  (Fig. 8-10). Les deux pics de faible intensité à -32 et 22 ppm, bien visibles sur le spectre de  $B_4C$  (Fig. 8-5) et non dans le cas de  $a-B_xC$ , sont dus aux chaînes linéaires  $\underline{CBC}$ . Le spectre global du modèle rend compte là encore d'un désordre local plus important que dans le matériau réel.

La phase  $a-B_xC$  constituant les céramiques B-C semble donc constituée principalement d'icosaèdres mixtes  $B_{12-n}C_n$  et fautés, reliés entre eux par un amorphe constitué d'atomes de B trivalents et de carbone tétravalents, majoritairement  $\underline{BC}_3$  et  $\underline{CB}_4$ . Les céramiques Si-B-C peuvent être considérées comme un continuum de clusters de  $SiC_\beta$  et d'une phase amorphe  $a-B_xC$  contenant des sites  $\underline{BC}_3$  et  $\underline{CB}_4$  en plus grande proportion, par rapport aux icosaèdres, que dans  $a-B_xC$ . La continuité à l'interface des deux phases est assurée par des atomes de Si et de C tétraédriques distordus et mixtes dans le second cas ( $\underline{CSi}_{4-n}B_n$ ).

#### 8-4 Structure des matériaux traités thermiquement

Les mêmes matériaux ont été traités thermiquement à 1300°C pendant 2 h sous balayage d'argon, soit directement avec leur substrat (plaquette de SiC), soit purs sous forme de poudre (analyses en volume).

Comme le prévoit l'équilibre thermodynamique, la composition chimique des dépôts reste constante à cœur après traitement thermique. Des phénomènes de volatilisation interviennent uniquement au niveau de l'extrême surface (liés la décomposition de la couche d'oxyde natif). Les résultats des analyses XANES, qui sont affectés par cette décomposition superficielle, ne seront donc pas décrits par la suite. Les résultats les plus caractéristiques de la structure des dépôts à cœur ont été privilégiés.

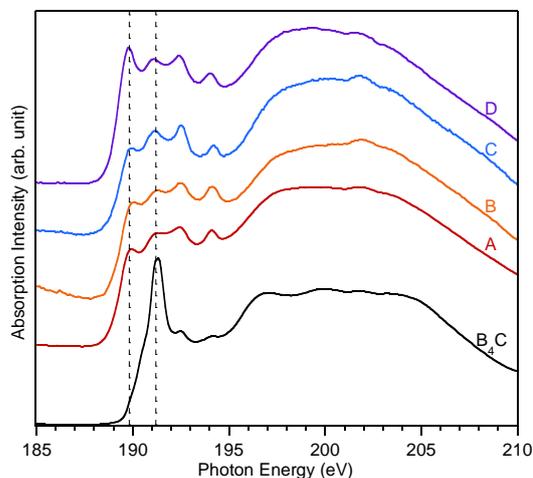


Figure 8-7 : Spectres  $B_{1s}$  XANES des dépôts (Si)-B-C

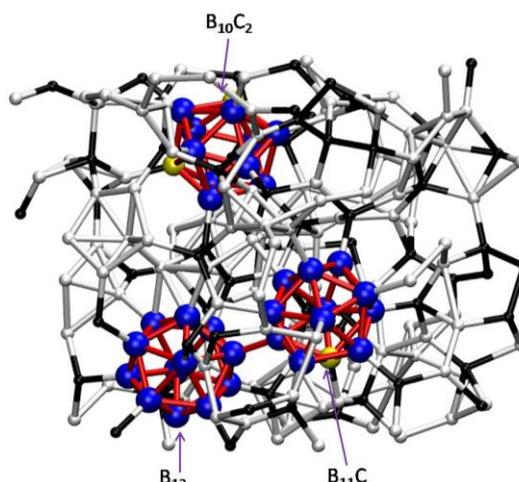


Figure 8-8a : Modèle obtenu par trempe d'un liquide de 216 atomes (154 B et 62 C) et de densité 2,47

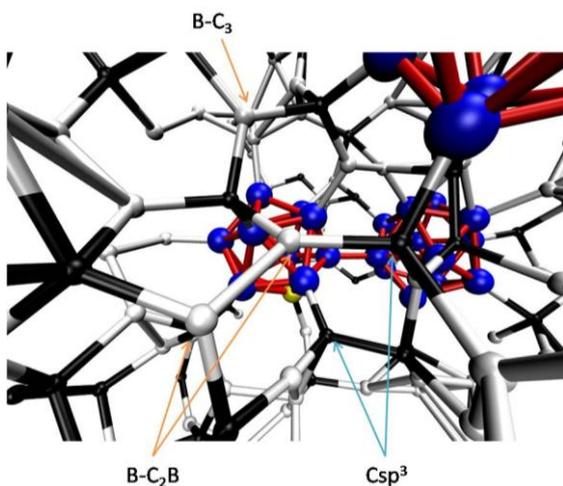


Figure 8-8b : Vue rapprochée du modèle structural de 216 atomes (154 B et 62 C) et de densité 2,47

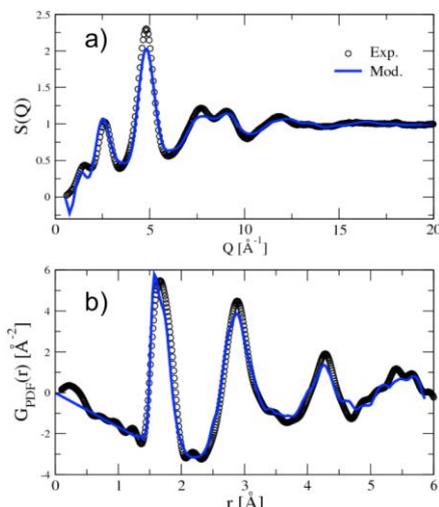


Figure 8-9 : facteur de structure (a) et fonction de distribution de paires (b) expérimentaux (diffusion des neutrons) et issus du modèle

Les diagrammes XRD obtenus à partir des dépôts B-C traités font clairement apparaître la phase  $B_4C$  rhomboédrique ainsi qu'un pic de diffraction (002) large et peu intense d'un carbone turbostratique très désordonné (Fig. 8-2). Les spectres Raman confirment la formation de  $B_4C$  rhomboédrique (caractérisé par les pics fins à  $485$  et  $535\text{ cm}^{-1}$  dus à la rotation des chaînes linéaires et la libration des icosaèdres, ainsi qu'aux modes de vibration dans les icosaèdres à  $1070\text{ cm}^{-1}$ ) [Tal89, Laz99] et de carbone libre  $sp^2$  (bandes D et G respectivement à  $1350$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 8-4). Pour les deux techniques, le caractère amorphe des matériaux a largement diminué et l'intensité relative des pics caractéristiques des phases est cohérente avec la composition des dépôts (B étant plus riche en carbone que A).

La XRD montre une augmentation significative de la taille des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  dans les dépôts Si-B-C après traitement (Fig. 8-3). Elle atteint environ 3 nm dans le dépôt C et 5-6 nm dans le dépôt D. Il est à noter que le diagramme XRD du dépôt C, le moins riche en Si, fait apparaître les pics caractéristiques de  $\text{B}_4\text{C}$ , alors que ceux-ci sont absents dans le cas du dépôt D. La spectroscopie Raman ne révèle la présence que de carbone libre et de  $\text{B}_4\text{C}$  pour le dépôt C et uniquement de carbone pour le dépôt D, dont la composition est la plus riche en Si et en C (c.à.d. la plus éloignée de  $\text{B}_4\text{C}$  dans le diagramme ternaire). Les spectres Raman des dépôts Si-B-C (D notamment) traduisent encore un caractère en partie amorphe du matériau après traitement. La XRD et la spectroscopie Raman sont complémentaires : la première se révèle plus adaptée à l'analyse de la phase  $\text{SiC}_\beta$  (du fait du facteur de diffusion atomique élevé du Si, par rapport à B et C) et la seconde plus favorable au suivi de la phase carbone libre (grâce à la section efficace de diffusion Raman élevée du carbone  $\text{sp}^2$  par rapport à  $\text{B}_4\text{C}$  et  $\text{SiC}$ ).

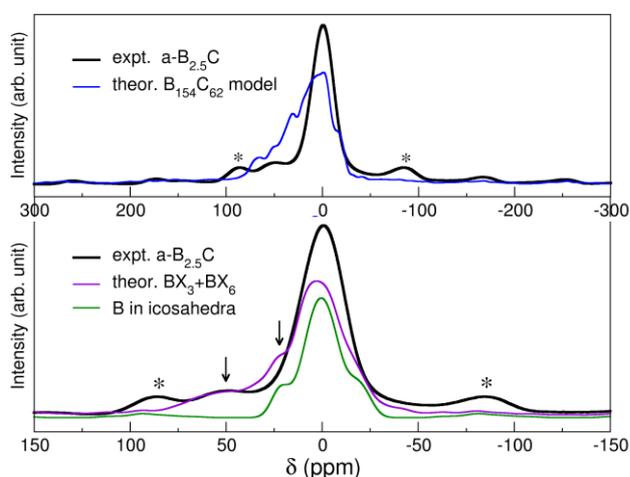


Figure 8-10 : Spectres  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR expérimental et simulés à partir du modèle (spectre global en bleu, composantes différenciées en mauve et vert)

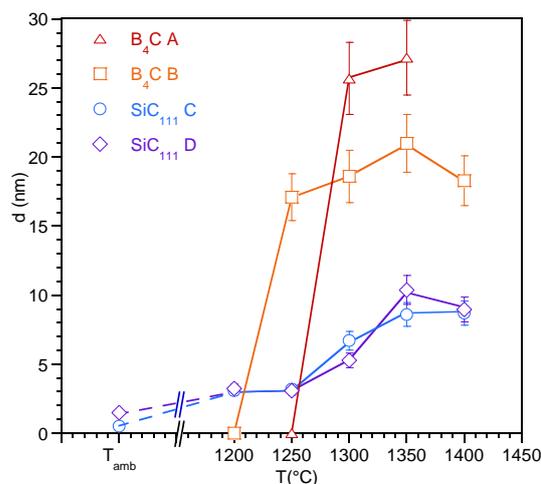


Figure 8-11 : Taille des cristallites de  $\text{B}_4\text{C}$  et de  $\text{SiC}$  dans les dépôts (Si)-B-C en fonction de la température de traitement

Les spectres  $^{11}\text{B}$  MAS NMR enregistrés après traitement thermique montrent une évolution de l'ordre local dans les différents dépôts (B-C ou Si-B-C) très similaire. L'intensité du pic à  $\sim 50$  ppm diminue considérablement, voire disparaît complètement, après traitement thermique (Fig. 8-5). Le pic principal initialement situé à 0 ppm dans les dépôts bruts se décale à  $-5$  ppm et s'affine après traitement thermique, ses caractéristiques étant alors identiques à celles du standard  $\text{B}_4\text{C}$ . La disparition des sites  $\text{BC}_3$  au profit des sites linéaires  $\text{CBC}$  et des icosaèdres  $\text{B}_{11}\text{C}$ , est naturellement liée à la conversion de la phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  en  $\text{B}_4\text{C}$  rhomboédrique. Quelques sites  $\text{BC}_3$  demeurent dans le dépôt D après traitement (Fig. 8-5), qui pourraient expliquer que le matériau ne soit pas encore totalement cristallisé (Fig. 8-4). La forte proportion des interfaces  $\text{SiC}/a\text{-B}_x\text{C}$  pourrait être liée à la relative stabilité des sites  $\text{BC}_3$  dans ce matériau riche en SiC.

Les spectres  $^{13}\text{C}$  MAS n'ont pu fournir d'informations que dans le cas des dépôts B-C traités. Ceux-ci révèlent deux pics à 1 et 80 ppm (non présentés), associés respectivement aux C des sites polaires icosaédriques et des chaînes linéaires dans  $\text{B}_4\text{C}$  [Mau01]. En revanche, la présence de C libre  $\text{sp}^2$  (pic attendu à environ 120 ppm) n'a pas pu être confirmée par NMR, du fait du rapport signal/bruit important, mais probablement aussi de la structure désordonnée et de la faible proportion de cette phase. Les spectres  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR montrent un affinement important et un décalage vers  $-16$  ppm du pic caractéristique des sites  $\text{SiC}_4$  (Fig. 8-6). La formation de sites tétraédriques plus réguliers résulte de la croissance de la taille des cristallites et donc, du plus grand nombre d'atomes de Si situés au cœur des grains par rapport à ceux situés à l'interface  $\text{SiC}/a\text{-B}_x\text{C}$ . Les épaulements placés à faible déplacement chimique indiquent la présence de fautes d'empilement dans la structure  $\text{SiC}_\beta$ .

## 8-5 Cinétique de cristallisation

L'influence de la température et du temps de traitement thermique ( $T$ ,  $t$ ) sur la structure des matériaux a été étudiée en effectuant des recuits sous vide poussé à des températures et des durées bien contrôlées, grâce à un dispositif conçu spécifiquement pour assurer un chauffage et un refroidissement rapide de petits échantillons. Les dépôts ont été caractérisés par XRD (Fig. 8-11) et spectroscopie Raman (Fig. 8-12-13). La taille moyenne des cristallites de  $B_4C$  et de  $SiC$  et l'intensité de la bande D et du pic à  $485\text{ cm}^{-1}$  (respectivement caractéristiques du carbone libre et de  $B_4C$ ) ont été suivies en fonction de  $T$  et  $t$ .

Pour une durée fixe de  $t = 15\text{ min}$ , le carbone libre apparaît progressivement à partir de  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$  pour l'ensemble des matériaux excepté A, pour lequel il n'apparaît que pour  $T \geq 1300^\circ\text{C}$  (Fig. 8-12-13). Sa proportion croît avec  $T$  puis devient constante au-delà de  $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ . La phase  $B_4C$  rhomboédrique apparaît à plus haute température ( $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ ) et se développe rapidement à mesure que  $T$  augmente, après que la proportion de carbone libre est stabilisée. La taille des cristallites reste constante au-delà de  $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$  (elle n'a pu être évaluée que pour les dépôts B-C), avec une valeur voisine de  $26\text{ nm}$  pour A et  $20\text{ nm}$  pour B (le dépôt le plus riche en C) (Fig. 8-11). Dans les céramiques Si-B-C, la phase  $SiC_\beta$  se réorganise plus progressivement. La taille des cristallites augmente régulièrement avec  $T$  et se stabilise à environ  $10\text{ nm}$  pour les deux dépôts C et D, pour  $T \geq 1350^\circ\text{C}$  (Fig. 8-11).

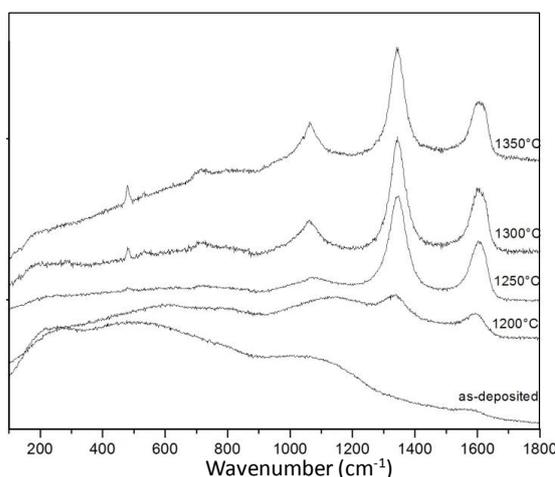


Figure 8-12 : Spectres Raman du dépôt C en fonction de la température de traitement thermique

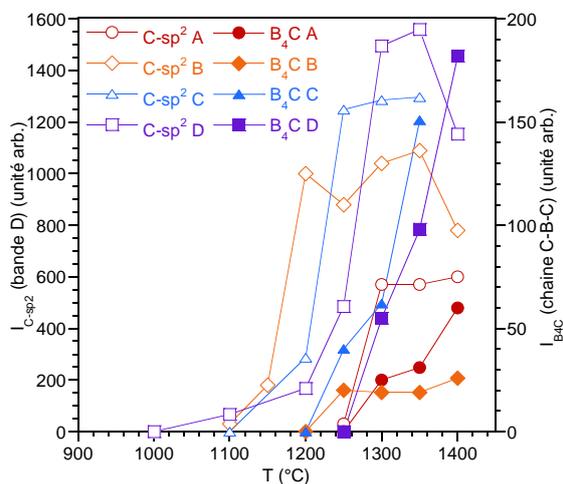


Figure 8-13 : Evolution de l'intensité des bandes Raman en fonction de la température de traitement thermique

Le temps de traitement n'a que peu d'influence sur l'état final du matériau. Le carbone libre est la seule phase qui apparaît après seulement quelques minutes à  $1200^\circ\text{C}$  dans les dépôts B, C et D, la taille de grains de  $SiC$  n'évoluant que très légèrement dans les dépôts Si-B-C (résultats non présentés). La structure n'évolue plus et reste principalement amorphe jusqu'à  $t = 60\text{ min}$ . A  $1300^\circ\text{C}$ , l'évolution est beaucoup conséquente : le carbone libre apparaît presque instantanément et sa proportion croît jusqu'à  $t = 15\text{ min}$ .  $B_4C$  apparaît peu après (excepté dans A, pour lequel les deux phases apparaissent simultanément) alors qu'en même temps, la taille des grains de  $SiC$  croît dans les matériaux Si-B-C. L'organisation structurale des diverses phases n'évolue pratiquement plus au-delà de  $t = 30\text{ min}$ .

Dans les matériaux B-C, lorsque  $T$  et/ou  $t$  croît, la phase carbone libre se forme au dépend de la phase amorphe  $a-B_xC$ , avant même que la phase  $B_4C$  n'apparaisse. La phase  $a-B_xC$  semble elle-même évoluer, avec la formation de motifs icosaédriques plus réguliers (la bande très large à  $850\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$  disparaît au profit de la bande plus étroite à  $1050\text{ cm}^{-1}$ , relative aux vibrations dans les icosaèdres), sans que n'apparaisse encore d'ordre à grande distance (absence de pics de diffraction des RX ou des pics Raman des chaînes C-B-C caractéristiques de  $B_4C$  rhomboédrique). Les

températures de seuil d'apparition du carbone libre et de  $B_4C$  dépendent du matériau considéré. Elles sont plus basses pour le matériau le plus riche en carbone (B), qui se trouve être aussi celui élaboré à plus basse température (900°C) et donc probablement le moins stable. La taille finale des cristallites de  $B_4C$  est plus faible dans le matériau le plus riche en carbone (B), les domaines de carbone libre formés contrariant vraisemblablement leur croissance.

La transformation de la phase  $\alpha-B_xC$  en carbone libre puis en  $B_4C$  est très similaire dans le cas des céramiques Si-B-C. Le carbone libre apparaît à plus basse température pour le matériau D, qui est à la fois le plus excédentaire en carbone (par rapport au quasi-binaire  $B_4C-SiC$ ) et celui élaboré à plus basse température. Si l'évolution de la phase  $SiC_\beta$  en fonction de T est beaucoup plus progressive que celle des deux autres phases, ces processus n'en demeurent pas moins intimement liés. De façon évidente, les cristallites de  $SiC$  déjà formées font obstacle à la croissance des cristaux de  $B_4C$ . La taille de ces derniers n'a pas pu être évaluée par XRD, du fait la faible intensité des pics de diffraction et de la proximité du pic (111) de  $SiC_\beta$ , mais tout indique que celle-ci est nettement inférieure à celle des matériaux B-C traités. Par ailleurs, la mobilité des atomes de B et de C qui accompagne la cristallisation de la phase  $\alpha-B_xC$  en  $B_4C$ , favorise probablement aussi la diffusion des atomes de silicium et donc la croissance des cristallites de  $SiC$ . C'est sans doute la raison pour laquelle le domaine de température où la taille des cristallites de  $SiC$  évolue le plus (1250-1350°C), coïncide avec celui de la formation de la phase  $B_4C$ .

## 8-6 Comportement thermomécanique des céramiques (Si)-B-C

Le comportement thermomécanique des céramiques B-C et Si-B-C a été évalué à partir de microcomposites  $C_f/(Si)-B-C_m$ , c.-à-d. de couches de plusieurs microns déposées sur monofilaments de carbone. Des fibres ex-brai XN05 ont été choisies du fait de leur diamètre régulier (10  $\mu m$ ), leur caractère isotrope et leur module de Young faible (53 GPa), minimisant ainsi l'influence du substrat. Des essais de fluage (de 1000 à 1300°C et sous 20 et 200 MPa) et de dilatation thermique (montée de 1000 à 1400°C et redescende, à 1 et 5°C/min), sous vide secondaire dynamique, ont été réalisés à l'aide d'une machine d'essais spécifique [Mic07].

Les céramiques étant supposées isotropes et ne subissant pas de perte de masse à chaud, les essais de « fluage » à faible charge sont un moyen de suivre en continu l'évolution de la densité  $d$  avec une très grande précision ( $\delta d/d_0 \approx \pm 0.01\%$ ). Un exemple de courbes de « fluage » à 20 MPa est présenté Figure 8-14a-b pour un revêtement B-C de composition  $B_{2,3}C$  proche B, mais élaboré à 1000°C. Les courbes de déformation en fonction du temps traduisent un comportement particulièrement complexe qui résulte d'un processus de réorganisation structurale en trois étapes successives, au fur et à mesure que le temps et la température augmentent. A basse température (1000°C) ou pour les temps courts ( $t$  inférieur 5 min à 1100°C ou 1 min à 1200°C), on observe (étape I) une densification du matériau qui se produit sans évolution structurale notable par spectroscopie Raman ou XRD (c.-à-d. sans apparition de  $C_{libre}$  ni de  $B_4C$ ). Une analyse SAED-TEM de l'échantillon testé à 1000°C a en effet révélé une réorganisation structurale sensible, mais sans que le matériau perde son caractère amorphe ( $\alpha-B_xC$ ). Il est probable que celui-ci subisse une redistribution des environnements locaux pour former des motifs icosaédriques plus réguliers. L'étape II (succédant à I à 1100 et 1200°C) correspond à une expansion très significative d'allure logarithmique. D'après les résultats de l'étude cinétique précédente, celle-ci peut être associée à la formation de carbone libre ( $C-sp^3 \rightarrow C-sp^2$ ), mais sans qu'il y ait toutefois apparition de  $B_4C$  cristallisé. Une phase  $\alpha-B_xC$  ( $x < x' < 4$ ) coexiste alors avec  $C_{libre}$ .  $B_4C$  apparaît vraisemblablement au cours de l'étape III qui induit une seconde brève expansion (courbe d'allure sigmoïde) consécutive à une forte mobilité atomique et la formation de davantage de  $C_{libre}$ . La cinétique de chacune des étapes est fortement activée par la température (Fig 14a).

A charge élevée (200 MPa), les courbes de fluage ont les mêmes allures générales et peuvent s'expliquer par les mêmes phénomènes liés à l'évolution structurale (Fig 14c). A 1000 et 1100°C toutefois, la déformation en fluage s'oppose à la tendance à la contraction observée à 20 MPa, ce qui se traduit par une absence de contraction longitudinale (absence d'étape I). A plus haute température, l'expansion due à l'apparition du  $C_{libre}$  intervient, mais la déformation observée pour

les temps longs est nettement supérieure à celle enregistrée à 20 MPa. Ceci suggère que la contrainte dans la matrice est alors relaxée par écoulement visqueux [Mic07] et qu'elle est ainsi transférée à la fibre dont le comportement demeure purement élastique.

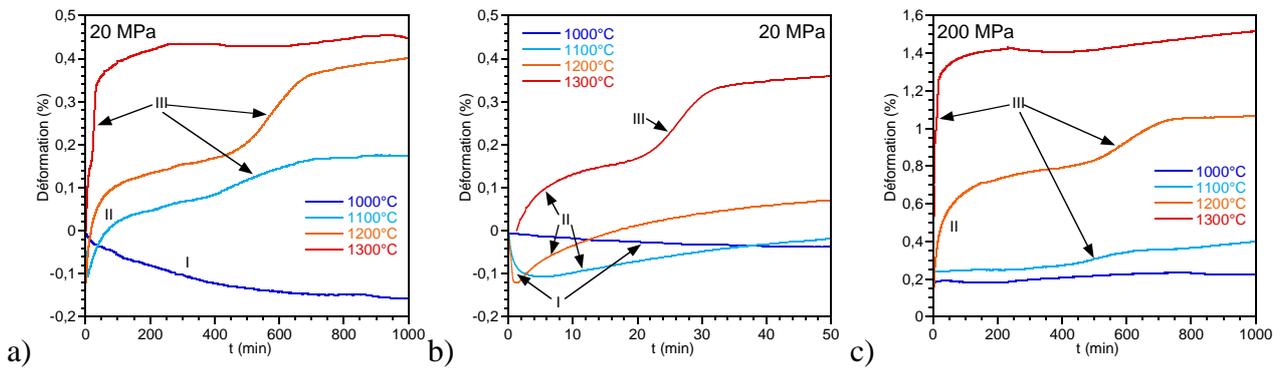


Figure 8-14 : Déformation d'un microcomposite  $C_f/B-C_m$  (composition  $B_{2,3}C$ ) en fonction du temps à température et charge constantes : (a) 20 MPa, courbes complètes ; (b) id. aux temps courts ; (c) 200 MPa courbes complètes

Les essais de fluage ayant été interrompus avant rupture, des cycles de charge/décharge réalisés avant et en fin d'essais ont permis d'évaluer l'influence de l'évolution structurale sur le module de Young à température ambiante. La valeur initiale élevée de 385 GPa (~450 GPa pour  $B_4C$ ) s'explique par le caractère fortement covalent du matériau malgré son état amorphe. L'évolution du module après un traitement thermique de 1000 min suit fidèlement l'évolution de la densité (c.-à-d. de l'inverse de la déformation à faible charge). E augmente de 6% après à 1000°C (étape I de densification), de 0,5% à 1100°C, puis diminue de 11,5% à 1200°C et de 13% à 1300°C (étape II et III d'expansion). Le module d'élasticité et la densité chutent fortement du fait de la formation de la phase  $C_{libre}$ , peu dense et souple, au dépend du  $C-sp^3$  de l'amorphe.

Les courbes enregistrées à partir du même matériau ( $a-B_{2,3}C$ ) en fonction de la température (Fig. 8-15a) traduisent la même succession des différentes étapes, c.-à-d. la densification au-delà de la température de dépôt (I), l'expansion volumique à partir de 1100-1150°C (II), progressive et qui s'étend sur une large gamme de température, liée à l'apparition du  $C_{libre}$  et la seconde expansion, plus brève, associée à la cristallisation de  $B_4C$  (III). La variation de la vitesse de montée en température induit un décalage en température des phénomènes par un effet cinétique. Le caractère irréversible de l'évolution structurale est nettement mis en évidence par le comportement linéaire lors de la redescente en température (dilatation thermique pure).

Deux autres dépôts ont été testés dans les mêmes conditions d'analyse thermomécanique : un revêtement B-C plus riche en carbone que le premier ( $a-B_{1,7}C$ ) et élaboré à 900°C et un autre de type Si-C-B, déposé à 900°C et de composition équivalente ( $a-B_{2,6}C + 0,3SiC$ ). Le comportement du dépôt  $a-B_{1,7}C$  subit les mêmes étapes I et II que dans le cas précédent (Fig. 8-15b). La densification initiale est néanmoins plus importante et l'expansion intervient à plus basse température, de part la température du dépôt -et donc sa stabilité de la céramique- plus faible. Cet échantillon se distingue aussi du premier par la présence d'une seconde étape de densification (IV) à haute température, suivant de près la cristallisation de  $B_4C$ . Ce comportement pourrait s'expliquer par une réorganisation différente de la microstructure due aux proportions distinctes de  $B_4C$  et  $C_{libre}$  dans les deux céramiques B-C. Le matériau B-C le plus riche en carbone (initialement  $a-B_{1,7}C$ ) semble en effet fortement nanoporeux après 1000 min à 1200°C, alors qu'il l'est un peu moins après 1000 min à 1300°C. En comparaison, la céramique la plus riche en bore paraît plus dense dans les mêmes conditions. Le revêtement Si-B-C est également le siège des phénomènes I et II, mais la transition entre densification et expansion a lieu à plus haute température (Fig. 8-15c). Les effets de l'évolution structurale de la phase  $a-B_xC$  et l'apparition de  $C_{libre}$  et  $B_4C$ , semblent dans ce cas ralentis par la présence des cristallites de SiC. Une légère densification due à une évolution de la

microstructure, au moins triphasée dans ce cas, est également observée à haute température (IV), mais la céramique demeure dense.

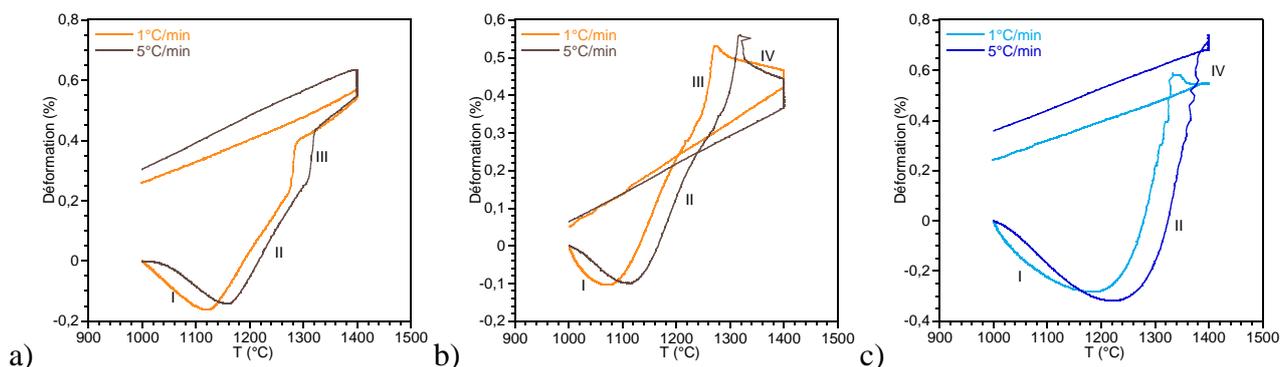


Figure 8-15 : Evolution de la déformation d'un microcomposité  $C_f/(Si)\text{-B-C}_m$  lors de la montée en température, en palier (1h) puis la redescente (l'ensemble sous 20 MPa) : (a)  $a\text{-B}_{2,3}\text{C}$ , (b)  $a\text{-B}_{1,7}\text{C}$ , (c)  $\text{Si-B-C}$  ( $a\text{-B}_{2,6}\text{C} + 0,3\text{SiC}$ )

## 8-7 Conclusion

Une caractérisation structurale détaillée (NMR, XANES, diffusion de neutrons), associée à une modélisation par dynamique moléculaire *ab initio*, a permis d'élucider l'environnement chimique local dans les céramiques (Si)-B-C brutes et traitées thermiquement. Les revêtements B-C tels que déposés sont constitués d'une phase amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$  caractérisée par des motifs quasi-icosaédriques fautés (principalement formés des sites hexacoordonnés  $\underline{\text{BB}}_{6-\chi}\text{C}_\chi$  et  $\underline{\text{CB}}_6$ ), reliés entre eux par des sites trigonaux  $\underline{\text{BC}}_3$  et tétraédriques  $\underline{\text{CB}}_4$  (voire  $\underline{\text{CB}}_{4-n}\text{C}_n$ ). Cette structure permet d'accommoder un excès de carbone ( $x < 4$ ) sans qu'apparaisse de  $\text{C-sp}^2$ . Dans les céramiques Si-B-C brutes, cette même phase  $a\text{-B}_x\text{C}$  forme un continuum avec les clusters nano ou subnanométriques de  $\text{SiC}_\beta$ , via des environnements tétraédriques mixtes  $\text{CSi}_{4-n}\text{B}_n$ . Lors d'un traitement thermique des céramiques B-C, la phase  $a\text{-B}_x\text{C}$  expulse progressivement du  $\text{C-sp}^2$  ( $1100 \leq T \leq 1250^\circ\text{C}$ ), les défauts des motifs icosaédriques et les sites  $\underline{\text{BC}}_3$  disparaissent et enfin, la phase  $\text{B}_4\text{C}$  rhomboédrique apparaît, révélatrice d'un ordre à grande distance. Le même phénomène se produit dans le cas des céramiques Si-B-C, associé à une croissance progressive des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$ . Les interfaces  $\text{SiC}/a\text{-B}_x\text{C}$  semblent jouer un rôle important sur la stabilité de la structure locale et à plus grande échelle des matériaux.

La caractérisation mécanique à haute température révèle un comportement irréversible particulièrement complexe, fortement dépendant de la température et directement lié à l'évolution structurale. On observe ainsi successivement à température et temps croissants : (I) une densification de l'amorphe  $a\text{-B}_x\text{C}$ , (II) une expansion due à la transformation de  $\text{C-sp}^3$  en  $\text{C}_{\text{libre-sp}^2}$ , (III) un fort accroissement de la mobilité atomique (c.-à-d. une chute de viscosité) consécutif à la cristallisation  $a\text{-B}_x\text{C}$  en  $\text{B}_4\text{C}$  et  $\text{C}_{\text{libre}}$  et enfin, éventuellement, (IV) une densification liée à une réorganisation microstructurale (minimisation des énergies de surfaces et interfaces).

## Publications issues du travail

C. Pallier, « Evolution structurale de céramiques (Si)-B-C sous sollicitation thermomécaniques », thèse de l'université de Bordeaux 1 N°4615, 2012 (<http://www.theses.fr/2012BOR14615>).

C. Pallier, G. Chollon, P. Weisbecker, F. Teyssandier, C. Gervais, F. Sirotti, Surf. Coat. Technol., 215 (2013) 178-185 (<http://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.087>).

C. Pallier, J.-M. Leyssale, L.A. Truflandier, A.T. Bui, P. Weisbecker, C. Gervais, H.E. Fischer, F. Sirotti, F. Teyssandier, G. Chollon, Chem. Mater. 25 [13] (2013) 2618-2629 (<http://doi.org/10.1021/cm400847t>).

C. Pallier, G. Chollon, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, F. Teyssandier, Ceram. Eng. Sci. Proc., 34 [2] (2014) 79-87.



## **Les interfaces et interphases**



## 9 Interfaces dans les multicouches à base de SiC : phénomènes transitoires en CVD

### Contexte

*Les recherches relatives à cette partie ont été menées dans le cadre de la thèse de Maud Placide (ingénieur ENSCPB et boursière BDI CNRS-SPS). J'ai co-encadré cette thèse avec F. Langlais (CR au LCTS), d'octobre 2004 à octobre 2007 (soutenance le 30/10/2007). Il s'agit de recherches appliquées et, à l'origine, guidées par un besoin précis de l'équipe Procédés Voie Gazeuse à SPS (maintenant Herakles), qu'il nous est difficile de préciser pour raison de confidentialité. Nous nous sommes malgré tout efforcés de lui donner un caractère aussi « académique » que possible, en utilisant une démarche expérimentale systématique (mesures cinétique, analyses in situ de la phase gazeuse, caractérisation fine du solide) et en mettant en œuvre des techniques nouvelles pour le LCTS (tests de rayage, en collaboration avec J.P. Manaud de l'ICMCB). Bien que le procédé utilisé (la CVD de SiC à partir de  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ ) ne soit pas nouveau (c'était une des contraintes d'un sujet lié à une problématique industrielle), des résultats originaux ont été obtenus, interprétés et mis à profit pour l'application visée. L'influence des phénomènes transitoires en CVD/CVI, au début, à la fin, ou lors de toute interruption de cycle stationnaire, sur la nature du dépôt et l'adhérence des multicouches, a été clairement identifiée. C'est ce qui est détaillé dans ce qui suit. Dans les cas les plus pénalisants, une couche anisotrope riche en carbone au sein d'une bicouche SiC/SiC peut conduire à un délaminage, un peu à la manière d'une interphase dans un composite. Un traitement par voie gazeuse à l'aide de  $\text{NH}_3$  a été proposé pour éliminer cette couche riche en carbone et ainsi améliorer l'adhérence. Cette dernière partie de la thèse n'est pas présentée ici car elle ne présente guère de liens avec les autres travaux décrits dans ce mémoire. Deux articles et deux actes de conférences ont été publiés suite à ce travail.*

### 9-1 Introduction

L'utilisation de matériaux réfractaires dans des conditions très sévères a permis de faire des avancées significatives dans de nombreux domaines. Ces composants sont généralement revêtus afin de les protéger contre la corrosion, le flux thermique ou l'usure. Du fait de ses propriétés exceptionnelles (inertie chimique, conductivité thermique, dureté...), le carbure de silicium est employé comme revêtement de surface des miroirs spatiaux, des composites thermostructuraux ou des futurs combustibles nucléaires. Le procédé le plus couramment utilisé est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Une des caractéristiques essentielles des dépôts élaborés par CVD est la maîtrise de l'adhérence des couches entre elles (dans le cas des multicouches) ou sur un substrat.

Lorsqu'une couche de SiC est élaborée par CVD, les paramètres expérimentaux (température, pression, débits) changent de façon très importante au début et à la fin du cycle de dépôt. Ceux-ci peuvent également évoluer de façon accidentelle et dans des proportions très variables. Ces phénomènes transitoires se traduisent par le dépôt d'une couche dont les propriétés physicochimiques peuvent être altérées. S'ils interviennent entre deux étapes de dépôt ordinaire (on alors formation d'une d'interphase), ils peuvent être à l'origine de décohésions entre ces deux couches de SiC.

L'objectif de ces recherches est de reproduire de façon contrôlée ces phénomènes transitoires et d'étudier leur incidence sur l'adhérence entre deux couches de SiC. Trois types de phénomènes transitoires ont été considérés, consistant à faire décroître respectivement (i) la température, (ii) le débit de méthyltrichlorosilane (MTS) et (iii) le débit d'hydrogène. Ce travail s'attache à évaluer leurs conséquences sur la composition de la phase gazeuse, les propriétés physicochimiques des interphases et l'adhérence entre couches de SiC.

### 9-2 Dépôt en conditions stationnaires

La CVD à partir du système  $\text{MTS}/\text{H}_2$ , dans des conditions expérimentales (T, P, composition initiale de la phase gazeuse :  $\alpha = Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{MTS}}$ ) stationnaires, a été largement étudiée, notamment au LCTS. En particulier, les lois cinétiques de dépôt ont été identifiées pour une large gamme de conditions expérimentales [Lou95a]. Par ailleurs, la confrontation de l'analyse *in situ* des espèces

gazeuses et la caractérisation physicochimique (composition, structure) du solide, a permis de proposer des mécanismes réactionnels homogènes et hétérogènes [Gan96, Lou95b-c]. Si la présente étude peut en grande partie se référer à ces travaux antérieurs, les conditions extrêmes de composition initiale du mélange précurseur et de température rencontrées lors des phases transitoires peuvent s'écarter sensiblement de celles qui ont déjà été étudiées. Il est donc nécessaire de compléter ces travaux en explorant un domaine expérimental plus vaste, notamment concernant le paramètre  $\alpha$ .

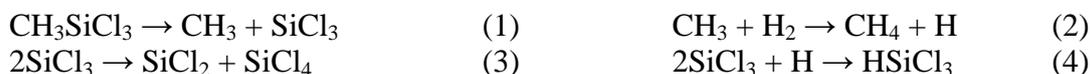
Le dispositif de dépôt est un réacteur vertical à parois chaudes fonctionnant sous pression réduite. Il est constitué d'un tube de silice de 100mm de diamètre, chauffé dans sa partie centrale par induction radio-fréquence. La zone de dépôt quasi-isotherme ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ) est d'environ 100mm. Les substrats utilisés sont des plaquettes de silicium monocristallin ( $20 \times 10 \times 0,5 \text{mm}^3$ ) préalablement nettoyées à l'éthanol puis portées en température sous balayage d'hydrogène avant d'effectuer le dépôt. Les dépôts ont été élaborés dans des conditions expérimentales s'écartant plus ou moins de la condition de référence ( $P=5\text{kPa}$ ,  $T=1000^\circ\text{C}$ ,  $\alpha=3$  et  $Q_{\text{tot}}=200\text{sccm}$ ), soit  $P=5$  ou  $10\text{kPa}$ ,  $T=700-1020^\circ\text{C}$ ,  $\alpha=0-\infty$ ,  $Q_{\text{tot}}=100-400\text{sccm}$ .

### 9-2-1 Analyse IRTF : influence de $\alpha$ et de la température

La phase gazeuse a été analysée *in situ* par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) [Ber07], à une pression de 5kPa, pour trois valeurs de  $\alpha$  ( $\alpha=0, 3$  et  $20$ ) et en fonction de la température. Le faisceau IR traverse le réacteur et sonde donc simultanément la colonne de gaz réactifs en amont, la zone chaude réactionnelle et la colonne de gaz produits en aval.

Pour la condition standard de  $\alpha=3$ , le spectre IR est conforme aux études antérieures sur le système  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$  [Jon95]. Outre l'espèce réactive  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , les espèces produites détectées sont  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{HCl}$  (Fig. 9-1).

L'évolution des aires de pics en fonction de la température (Fig. 9-2) traduit bien la décomposition homogène du MTS à partir d'environ  $750^\circ\text{C}$  pour former les espèces précédentes, selon le mécanisme suivant [Lou95a-c., Gan96] :



La diminution à partir de  $900^\circ\text{C}$  des concentrations en  $\text{CH}_4$  et  $\text{SiCl}_4$  est très vraisemblablement liée aux réactions chimiques hétérogènes (la vitesse de dépôt devenant significative à cette température) [Lou95a]. En effet ces espèces, ou plus probablement des intermédiaires plus réactifs (par ex.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{SiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_2$ ), réagissent au niveau des parois du réacteur pour former le dépôt de SiC.

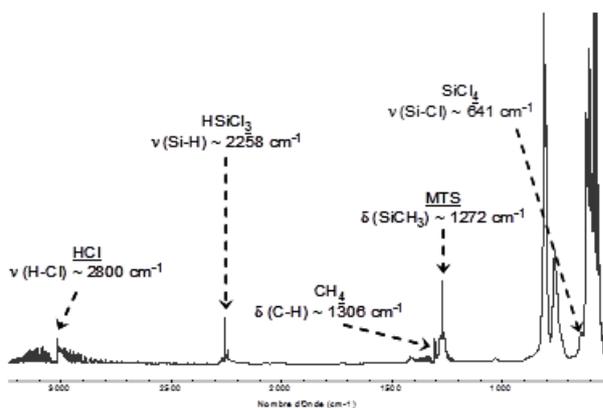


Figure 9-1 : Spectre IRTF de la phase gazeuse ( $P=5\text{kPa}$ ,  $T=1000^\circ\text{C}$  et  $\alpha=3$ ).

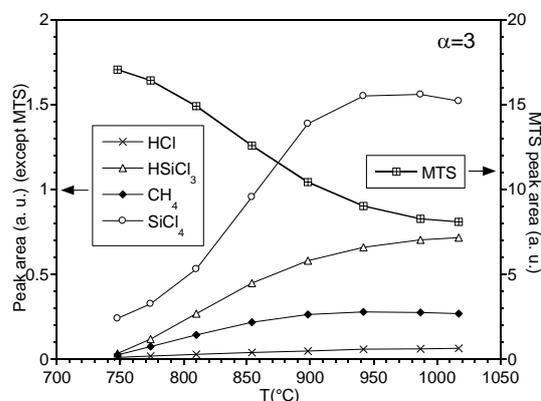


Figure 9-2 : Evolution des aires de pics IRTF en fonction de T ( $P=5\text{kPa}$ ,  $\alpha=3$ ).

Pour  $\alpha=0$ , outre les mêmes espèces que celle décrites précédemment, des hydrocarbures ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  et  $C_6H_6$ ) sont également détectés (Fig. 9-3). Tout comme pour  $\alpha=3$ , la concentration des espèces issues de la décomposition homogène du MTS (par ex.  $CH_4$ ,  $SiCl_4$ ) augmente fortement avec la température jusqu'à  $900^\circ C$  (Fig. 9-4). Elle diminue légèrement à partir de  $900^\circ C$ , là encore probablement du fait de leur consommation hétérogène (ou celle d'autres intermédiaires réactionnels), lors de la formation du dépôt à haute température. La concentration de  $C_2H_4$  et de  $C_6H_6$  décroît elle aussi au-delà de  $900^\circ C$  (alors que celle de  $C_2H_2$  continue d'augmenter), suggérant un accroissement du taux de carbone dans les dépôts.

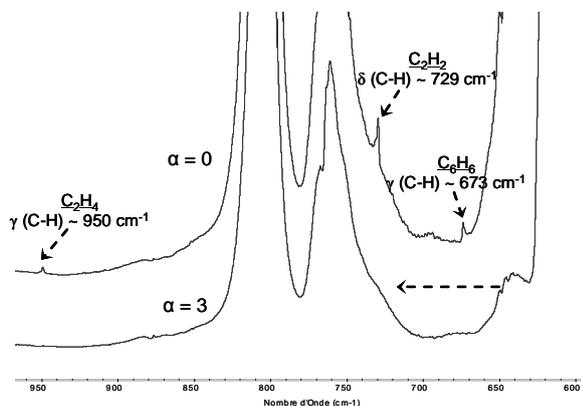


Figure 9-3 : Spectre IRTF de la phase gazeuse ( $P=5kPa$ ,  $T=1000^\circ C$ , pour  $\alpha=3$  et  $\alpha=0$ ).

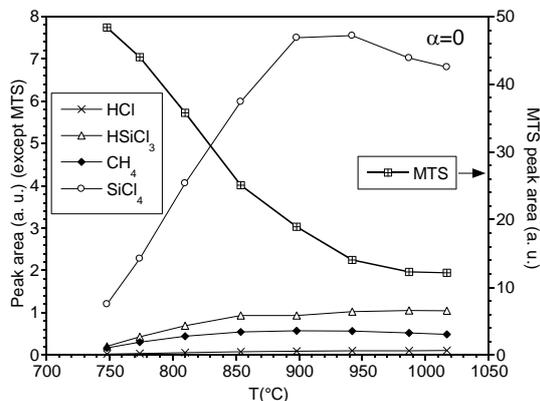


Figure 9-4a : Evolution des aires de pics IRTF en fonction de  $T$  ( $P=5kPa$ ,  $\alpha=0$ ).

Enfin pour  $\alpha=20$ , les espèces détectées *in situ* par spectroscopie IRTF sont les mêmes que pour  $\alpha=3$ . Une forte diminution de la concentration  $SiCl_4$  au-delà de  $900^\circ C$  suggère une consommation hétérogène des espèces siliciées à haute température et donc à l'augmentation du taux de silicium dans le dépôt.

### 9-2-2 Composition et structure des dépôts: influence de $\alpha$ , de la température et de la pression

L'analyse élémentaire par spectrométrie d'électrons Auger (SEA) montre que les dépôts obtenus dans les conditions standards ( $T=1000^\circ C$ ,  $P=5kPa$  et  $\alpha=3$ ) sont d'une composition proche de la stœchiométrie (à environ  $\pm 2\%$  at. près, Fig. 9-5). L'analyse par microspectroscopie Raman (MSR) montre les deux phonons optiques longitudinal et transverse (modes LO et TO, respectivement à  $700$  et  $1000cm^{-1}$ ) caractéristiques des phases cristallisées du SiC (Fig. 9-6). Leur largeur importante et la présence de phonons acoustiques intenses (en dessous de  $600cm^{-1}$ ) traduisent un faible état d'organisation structurale (grains de SiC nanométriques) [Cho07]. Les dépôts ne contiennent apparemment pas de quantité importante de silicium libre (caractérisé par une bande autour de  $500-520cm^{-1}$ ) et sont totalement dépourvus de carbone libre (bandes D et G à  $1350$  et  $1600cm^{-1}$ ). L'observation des dépôts par microscopie électronique à balayage (MEB) révèle une morphologie de surface lisse et une microstructure fine. Enfin, l'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) met en évidence la phase cubique ( $3C$  ou  $\beta$ ) du SiC, sous forme de grains de taille nanométrique (en moyenne environ  $3nm$ ) et de texture isotrope. Une telle structure/texte serait plutôt révélatrice d'un régime de dépôt de type  $RCC_3$  (selon Loumagne), limité par l'adsorption d'espèces chlorées telles HCl [Lou95c]. En effet, un régime limité par les transferts de masse (RTM), généralement observé à haute température ( $T>1000^\circ C$ ), ou un régime de limitation chimique à moyenne température ( $T<950^\circ C$ ) et basse pression ( $RCC_2$ ), se traduisent plutôt par une structure colonnaire à grains submicroniques.

Pour une pression de  $5kPa$  et une température de  $1010^\circ C$ , les analyses chimiques et structurales démontrent clairement que les dépôts obtenus pour  $\alpha<0,5$  contiennent du carbone libre, en proportion d'autant plus grande que  $\alpha$  est faible (Fig. 9-5-6a). En effet, comme le laissent supposer les analyses IRTF, qui révélaient la présence d'hydrocarbures réactifs au sein de la phase

gazeuse, le rapport  $\text{Si}/\text{C}_{\text{at}}$  diminue et les spectres Raman présentent deux bandes D et G caractéristiques des carbones  $\text{sp}^2$  désordonnés, qui sont de plus en plus intenses lorsque  $\alpha$  décroît de 1 à 0<sup>1</sup> (Fig. 9-6a) [Cho07]. Pour  $1 \leq \alpha \leq 20$ , les dépôts sont proches de la stœchiométrie (aux erreurs de mesure près), mais l'évolution de la largeur des bandes relatives à la phase SiC dénote une amélioration de l'état de cristallisation (augmentation de la taille des grains, réduction des défauts structuraux) lorsque  $\alpha$  diminue (Fig. 9-6a).

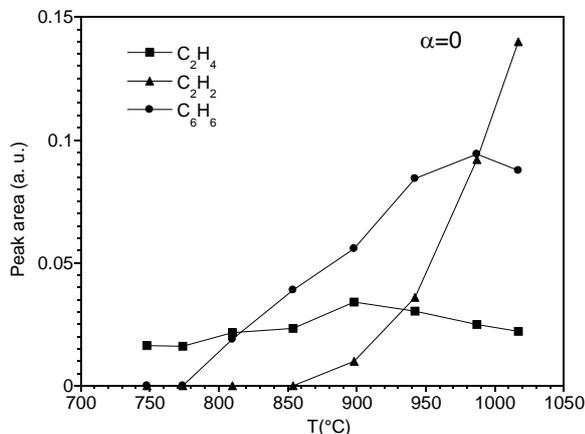


Figure 9-4b : Evolution des aires pics en fonction de T ( $P=5\text{kPa}$ ,  $\alpha=0$ )

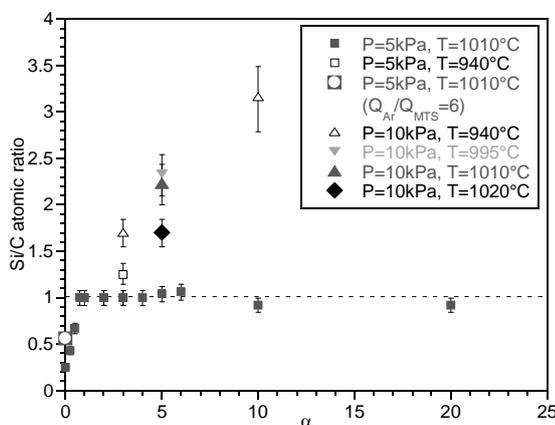


Figure 9-5 : Evolution du rapport atomique  $\text{Si}/\text{C}_{\text{at}}$  en fonction de P, T et  $\alpha$

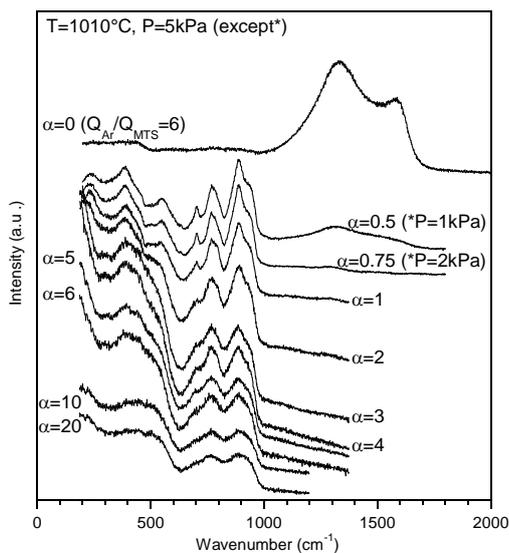


Figure 9-6a : Spectres Raman de dépôts en fonction de  $\alpha$  ( $T=1010^\circ\text{C}$ ,  $P=5\text{kPa}$  sauf\*)

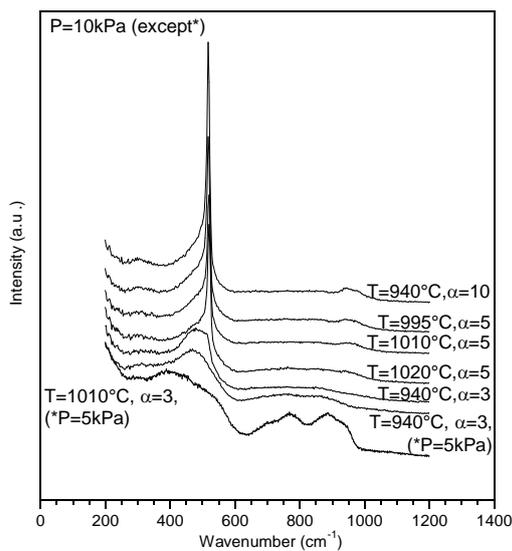


Figure 9-6b : Spectres Raman de dépôts en fonction de  $\alpha$  ( $P=10\text{kPa}$  sauf\*)

La diminution de la température (de 1010 à 940°C), mais surtout l'augmentation de la pression totale (de 5 à 10kPa), conduisent à des dépôts beaucoup plus riches en silicium, pour une même valeur de  $\alpha$ . L'évolution du rapport  $\text{Si}/\text{C}_{\text{at}}$  et les analyses par MSR confirment la présence de silicium libre, en proportion croissante avec le paramètre  $\alpha$ , et de structure soit amorphe (bande large de 400 à 550 $\text{cm}^{-1}$ ), soit partiellement cristallisée (pic étroit à 520 $\text{cm}^{-1}$ ) selon la température (Fig. 9-5-6b). L'augmentation de la pression accroît la réactivité du système MTS/ $\text{H}_2$  et notamment la formation de  $\text{SiCl}_2$ . A haute pression ( $P=10\text{kPa}$ ) et température moyenne ( $\approx 950^\circ\text{C}$ ), l'augmentation de la concentration en  $\text{H}_2$  (donc de  $\alpha$ ) favorise la réduction de  $\text{SiCl}_2$  et donc le co-

<sup>1</sup> Un phénomène de condensation du MTS est parfois observé en régime stationnaire pour les plus faibles dilutions du MTS dans  $\text{H}_2$  ( $\alpha \approx 0$ ). Dans ce cas, une diminution de pression totale ou une dilution dans l'argon a permis d'explorer ces conditions de compositions extrêmes.

dépôt de silicium libre, alors que simultanément, il facilite la formation de  $\text{CH}_4$  et défavorise ainsi le dépôt de carbone (le régime de dépôt associé est alors du type  $\text{RCC}_2$ /haute pression) [Lou95a, Lou95c].

### 9-3 Dépôt en conditions transitoires

Des expériences de CVD ont été réalisées en conditions transitoires, en faisant varier linéairement au cours du temps, l'un des trois paramètres suivants :  $Q_{\text{MTS}}$ ,  $Q_{\text{H}_2}$  ou  $T$ , à partir de sa valeur nominale. Comme précédemment lors du dépôt stationnaire, un suivi *in situ* par IRTF a été effectué afin de corrélérer la composition de la phase gazeuse avec les propriétés physicochimiques du solide déposé. Une mesure instantanée de la vitesse de dépôt a également été effectuée en suspendant l'échantillon à une microbalance et en enregistrant sa prise de masse au cours du temps. Ces données cinétiques permettent d'analyser de façon plus précise le gradient de propriétés (composition, structure) résultant du dépôt transitoire.

#### 9-3-1 Dépôt transitoire avec diminution de température

L'étape de dépôt CVD transitoire consiste dans ce cas à effectuer une diminution de la température à partir d'environ  $1010^\circ\text{C}$ , tous les autres paramètres restant inchangés ( $P=5\text{kPa}$ ,  $\alpha=3$ ).

L'analyse de la phase gazeuse par IRTF en fonction de la température a été faite en continu lors d'une rampe de température ( $-8^\circ\text{C}/\text{min}$ )<sup>2</sup> (Fig. 9-7). Les valeurs d'aire de pic des différentes espèces, mesurées en régime transitoire, sont tout à fait similaires à celles obtenues en régime stationnaire (voir §2-1 et Fig. 9-2). Les profils présentés à la Figure 9-7 ont donc été normalisés pour mieux visualiser l'évolution des concentrations en fonction de  $T$ . De  $1010$  à  $750^\circ\text{C}$ , l'intensité relative au MTS augmente rapidement avec la température, du fait de la réduction de sa décomposition homogène. Simultanément, les espèces  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HSiCl}_3$  et  $\text{SiCl}_4$ , qui sont issues de ces réactions, sont de moins en moins produites dans la phase gazeuse. En dessous d'environ  $750^\circ\text{C}$ , seul le MTS est détecté. La légère augmentation linéaire de l'aire du pic du MTS avec  $T$  est due à la contraction thermique du gaz. Les réactions hétérogènes (et donc la formation du dépôt) ne peuvent donc intervenir en dessous de  $750^\circ\text{C}$  [Lou95a, Lou95c].

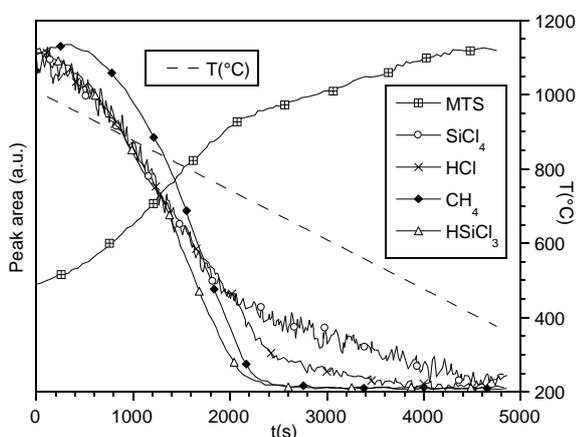


Figure 9-7 : Evolution des aires pics en fonction de  $T$  ( $P=5\text{kPa}$ ,  $\alpha=3$ )

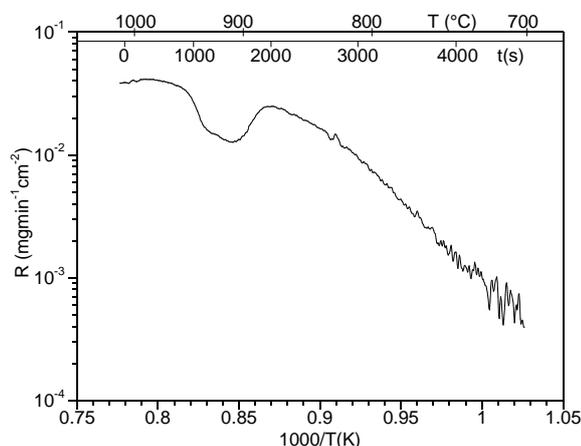


Figure 9-8 : Evolution de la vitesse de dépôt  $R$  en fonction de  $T$  ( $P=5\text{kPa}$ ,  $\alpha=3$ )

L'évolution de la vitesse de dépôt a également été enregistrée au cours d'un régime transitoire similaire, lors d'une rampe de température de  $1020^\circ\text{C}$  à environ  $700^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de  $-4^\circ\text{C}/\text{min}$ . La vitesse instantanée ( $R$  en  $\text{mgmin}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ) a été reportée en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius (Fig. 9-8). Des transitions entre les divers régimes de dépôt apparaissent clairement en fonction de la température. De  $1020$  à environ  $950^\circ\text{C}$ , la vitesse de dépôt

<sup>2</sup> Des mesures de température à l'aide d'un thermocouple placé au milieu du four ont montré que cette vitesse de montée en température autorisait l'établissement de l'équilibre thermique entre les parois, la phase gazeuse et le substrat.

est à peu près indépendante de T, traduisant que la cinétique de dépôt est contrôlée par les transferts de masse. Un minimum de vitesse de dépôt est observé dans un sous-domaine étroit de température (~950-880°C), qui pourrait être lié à une inhibition du processus de croissance par HCl (analogue au régime RCC<sub>3</sub>) [Lou95c]. A plus basse température, R diminue avec T et présente une transition progressive d'un premier régime limité par les réactions chimiques, faiblement activé à moyenne température (880-820°C), à un second régime, fortement activé à basse température (T<820°C). Ces deux régimes sont vraisemblablement à rapprocher de ceux décrits en régime stationnaire, soit respectivement RCC<sub>2</sub>/basse pression, associé à un contrôle par les réactions hétérogènes (par adsorption des radicaux SiCl<sub>3</sub> et CH<sub>3</sub>) et RCC<sub>1</sub>, consécutif à une limitation par la décomposition du MTS [Lou95a, Lou95c].

Comme attendu, Le dépôt obtenu lors d'une diminution de température présente un gradient de composition. Les analyses par MSR montrent qu'il est stœchiométrique au départ (à haute température) alors qu'au voisinage de sa surface (aux plus basses températures) il devient riche en silicium libre amorphe (bande à 400-550cm<sup>-1</sup>). La composition déterminée par SEA est en effet excédentaire en silicium (Si/C<sub>at.</sub>≈1,2).

### 9-3-2 Dépôt transitoire avec diminution de Q<sub>MTS</sub>

Dans le cas du dépôt transitoire avec diminution du débit de MTS, la température, la pression et le débit de H<sub>2</sub> sont conservés identiques au cas précédent (T=1010°C, P=5kPa, Q<sub>H2</sub>=150sccm). Lors de l'expérience, deux rampes symétriques de Q<sub>MTS</sub> d'une durée de 60 minutes et séparées par un palier de 10 minutes, sont imposées : de 0 à 50sccm, puis de 50 à 0sccm (α variant de l'infini à 3 puis à nouveau à l'infini)<sup>3</sup>. Les espèces détectées sont les mêmes que celles décrites pour α=3 ou α=20 en régime stationnaire. Comme attendu, les profils d'aires de pics sont symétriques, excepté à la fin de la seconde rampe, du fait de la difficulté du contrôle des faibles valeurs de Q<sub>MTS</sub> décroissant (Fig. 9-9). La concavité des courbes d'évolution des aires de pic en fonction du temps renseigne sur le taux de décomposition du MTS et de formation des espèces qui en sont issues. L'évolution du MTS est quasi linéaire (conformément aux rampes de débit imposées), ce qui traduit que le taux de décomposition du MTS évolue peu en fonction de sa dilution dans l'hydrogène. Elle est toutefois très légèrement convexe, la diminution du débit total (l'augmentation du temps de séjour) favorisant sa dissociation. En revanche, l'évolution est plutôt en forme de cloche dans le cas de HSiCl<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> et HCl. Cette allure démontre que la formation des espèces hydrogénées (contrairement à celle de SiCl<sub>4</sub>) est largement favorisée pour des valeurs de α très élevées, soit lorsque le MTS est fortement dilué dans H<sub>2</sub>.

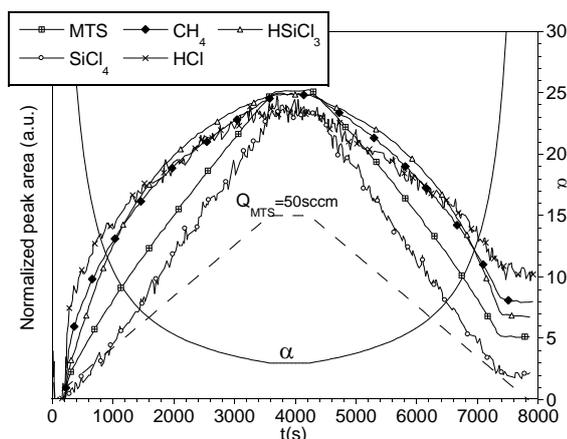


Figure 9-9 : Evolution des aires pics en fonction de Q<sub>MTS</sub> (P=5kPa, T=1000°C Q<sub>H2</sub>=150sccm)

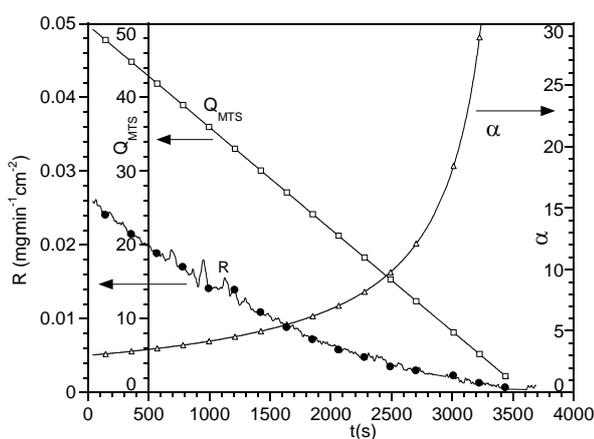


Figure 9-10 : Evolution de dépôt R en fonction de Q<sub>MTS</sub> (P=5kPa, T=1000°C Q<sub>H2</sub>=150sccm)

<sup>3</sup> Des analyses préalables par spectroscopie IRTF résolue dans le temps ont montré que pour une variation instantanée de Q<sub>H2</sub> (de 150 à 0sccm ou de 0 à 150sccm), l'établissement d'un régime stationnaire des concentrations des diverses espèces ne dépassait pas 90s

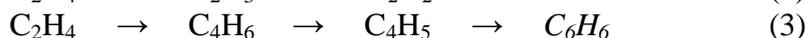
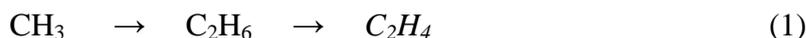
La vitesse de dépôt a également été enregistrée au cours d'un régime transitoire identique ( $T=1010^{\circ}\text{C}$ ,  $P=5\text{kPa}$ ,  $Q_{\text{H}_2}=150\text{sccm}$ ), lors d'une rampe décroissante de  $Q_{\text{MTS}}$  d'une heure de 50 à 0sccm ( $\alpha$  variant de 3 à l'infini). La vitesse ( $R$  en  $\text{mgmin}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ) est reportée en fonction du temps et des paramètres  $\alpha$  et  $Q_{\text{MTS}}$  à la Figure 9-10. Du fait de la dilution progressive dans  $\text{H}_2$  de l'espèce précurseur du solide,  $R$  diminue continûment au cours du temps et avec  $Q_{\text{MTS}}$  ( $\alpha$  augmentant fortement vers l'infini), pour atteindre une valeur nulle.  $\ln R$  varie proportionnellement à  $\ln P_{\text{MTS}}$  lorsque  $P_{\text{MTS}} < 0,5\text{kPa}$ .

Comme dans le cas des dépôts élaborés dans des conditions stationnaires, les analyses par MSR et SEA à partir de la surface du dépôt transitoire (correspondant aux plus fortes valeurs de  $\alpha$ ) indiquent une réduction de l'organisation structurale de SiC mais ne révèlent pas la présence d'autres phases que SiC nanocristallisé.

### 9-3-3 Dépôt transitoire avec diminution de $Q_{\text{H}_2}$

Le dépôt transitoire avec diminution du débit de  $\text{H}_2$  a été réalisé pour des conditions de température, pression et débit de MTS de  $T=1000^{\circ}\text{C}$ ,  $P=5\text{kPa}$  et  $Q_{\text{MTS}}=50\text{sccm}$ , respectivement. Lors de l'expérience, deux rampes symétriques de  $Q_{\text{H}_2}$  d'une durée de 60 minutes et séparées par un palier de 10 minutes, sont appliquées : de 0 à 150sccm, puis de 150 à 0sccm ( $\alpha$  variant de 0 à 3 puis de 3 à 0).

Outre les espèces  $\text{HSiCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{HCl}$ , des hydrocarbures tels que  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$  sont détectés pour les plus faibles valeurs de  $\alpha$  ( $\alpha < 2$ ). Les profils d'aire de pic ont une forme parfaitement symétrique et montrent là encore que les concentrations du MTS et des espèces gazeuses issues de sa décomposition augmentent avec la proportion dans le mélange initial (Fig. 9-11a-b). La forme concave du profil de  $\text{SiCl}_4$  traduit que sa formation est privilégiée pour les plus faibles valeurs de  $\alpha$ . La formation des hydrocarbures est consécutive à l'augmentation de la pression partielle de MTS, qui favorise sa dissociation (et donc la formation de  $\text{CH}_3$ ) et la forte diminution de  $P_{\text{H}_2}$  qui favorise la formation d'espèces insaturées et le dépôt de carbone. Les trois hydrocarbures formés n'apparaissent pas simultanément lors de la diminution de  $Q_{\text{H}_2}$  :  $\text{C}_2\text{H}_4$  est la première espèce produite, puis apparaît  $\text{C}_2\text{H}_2$  et enfin  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Ce résultat est tout à fait cohérent avec les mécanismes chimiques qui ont été proposés pour décrire la maturation des hydrocarbures à partir du radical  $\text{CH}_3$  (les espèces en italique sont détectées par IRTF) [Lep05].



L'apparition de ces espèces réactives et la diminution à haute température ( $T \sim 1010^{\circ}\text{C}$ ) de la concentration de  $\text{C}_4\text{H}_4$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$  observée en régime stationnaire pour  $\alpha=0$  (Fig. 9-4) suggèrent une augmentation de la teneur en carbone dans le dépôt pour les plus faibles valeurs de  $Q_{\text{H}_2}$  et  $\alpha$  (voir en régime stationnaire pour 5kPa, 1010°C et  $\alpha < 0,5$ , Fig. 9-5).

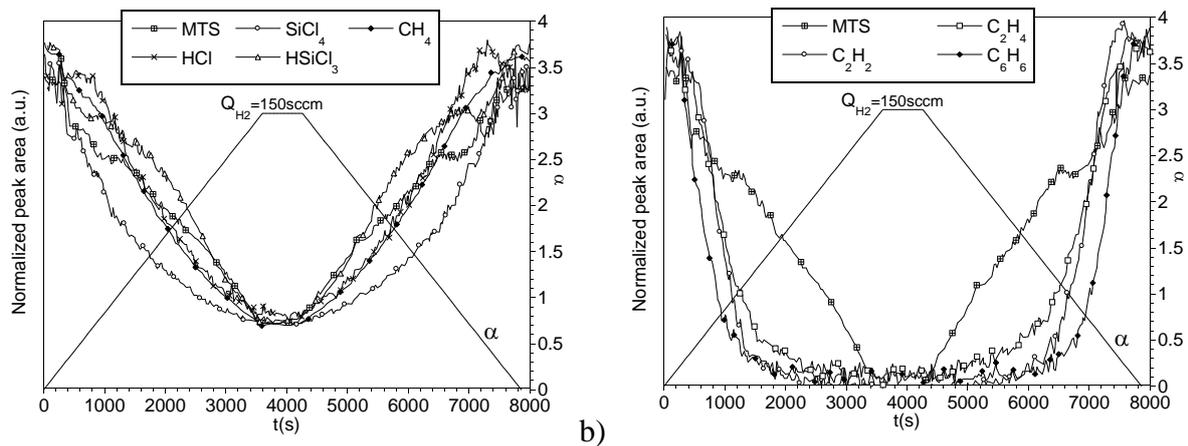


Figure 9-11a-b : Evolution des aires pics en fonction de  $Q_{H_2}$  ( $P=5\text{kPa}, T=1000^\circ\text{C}, Q_{MTS}=50\text{sccm}$ )

L'évolution de la vitesse de dépôt a également été enregistrée au cours d'une rampe décroissante de  $Q_{H_2}$  de 150 à 0 sccm, pour  $T=985^\circ\text{C}$ ,  $P=5\text{kPa}$  et  $Q_{MTS}=50\text{sccm}$  ( $\alpha$  diminuant linéairement de 3 à 0) (Fig. 9-12). La vitesse de dépôt évolue peu de  $\alpha=3$  à 2. En revanche, elle augmente fortement à partir de  $\alpha=2$  pour atteindre un maximum vers  $\alpha=0,3$ . Cette évolution de  $R$  en fonction de  $Q_{H_2}$  est à rapprocher de celle des aires de pic relatives aux hydrocarbures insaturés. L'augmentation de la cinétique hétérogène est vraisemblablement liée à l'apparition de ces espèces réactives au sein de la phase gazeuse et elle devrait ainsi conduire à l'enrichissement du dépôt en carbone.

L'épaisseur de dépôt consécutive à une seule rampe de  $Q_{H_2}$  décroissante (de 150 à 0 sccm, pour  $T=1010^\circ\text{C}$ ,  $P=5\text{kPa}$ ,  $Q_{MTS}=50\text{sccm}$ ) est d'environ  $1,5\mu\text{m}$ . Conformément aux analyses IRTF, les analyses chimiques et structurales montrent clairement que la zone correspondant aux valeurs de  $\alpha$  les plus faibles contiennent une grande proportion de carbone libre. L'enregistrement d'un profil par MSR le long du dépôt transitoire (en coupe transverse), et SEA (en décapage ionique de surface) montre une organisation progressive de la structure du SiC (affinement des bandes TO et LO) à partir de  $\alpha=3$ , suivie par l'apparition de carbone libre en quantité croissante pour les valeurs de  $\alpha$  les plus faibles. Le profil de concentration atomique SEA (en décapage ionique de surface) révèle que la teneur en carbone augmente progressivement au cours du dépôt pour atteindre environ 80% at. en surface (Fig. 9-13).

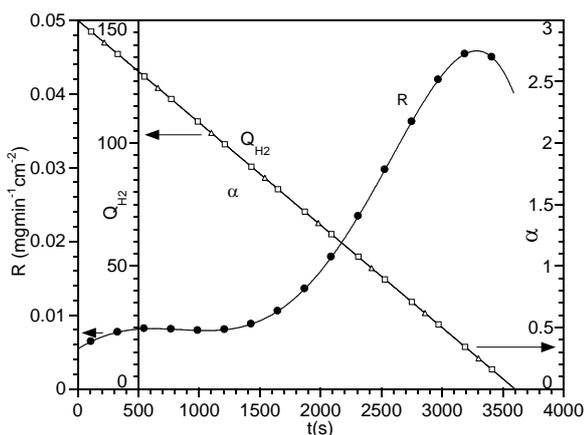


Figure 9-12 : Evolution de  $R$  en fonction de  $Q_{H_2}$  ( $P=5\text{kPa}, T=1000^\circ\text{C}, Q_{MTS}=50\text{sccm}$ )

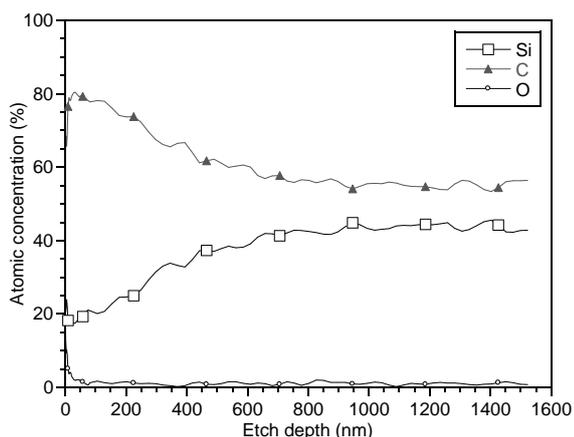


Figure 9-13 : Profil SEA d'un dépôt avec diminution de  $Q_{H_2}$  ( $P=5\text{kPa}, T=1000^\circ\text{C}, Q_{MTS}=50\text{sccm}$ )

Un dépôt en régime transitoire identique au précédent ( $T=1010^\circ\text{C}$ ,  $P=5\text{kPa}$ ,  $Q_{MTS}=50\text{sccm}$ ,  $Q_{MTS}=150 \rightarrow 0\text{sccm}$ ) a été intercalé entre deux couches réalisées en condition standards ( $T=1010^\circ\text{C}$ ,  $P=5\text{kPa}$ ,  $\alpha=3$ ), afin d'être analysé par microscopie électronique en transmission (MET). Ces observations corroborent les analyses par MSR et SEA. Au cours du dépôt, elles mettent tout

d'abord en évidence une rapide évolution des cristallites de SiC, d'une taille nanométrique et d'une texture isotrope, à des grains sub-micrométriques, colonnaires et fautés, orientés dans l'axe de croissance (Fig. 9-14). Cette microstructure évolue à la fin du dépôt vers un matériau biphasé SiC/carbone, avec une taille des grains de SiC à nouveau nanométrique et des empilements de couches de graphène courts, distordus, et orientés parallèlement à la surface (Fig. 9-14). Cette première évolution de la structure et de la texture de la phase SiC, alors que le dépôt est proche de la stœchiométrie, (à  $\pm 2\%$  at. près), peut paraître étonnante.

Elle pourrait être liée à l'élimination,  $\alpha$  décroissant, d'un léger excès de silicium libre qui serait présent à l'origine du dépôt ( $\alpha=3$ ). Elle pourrait également résulter d'une transition d'un régime de dépôt de type RCC<sub>3</sub>, caractérisé par une microstructure nanocristallisée, à un régime RTM ( $T>1000^\circ\text{C}$ ) voire RCC<sub>2</sub>/basse pression, qui sont plutôt caractérisés par une structure colonnaire à grains submicroniques [Lou95b]. Cette hypothèse pourrait être étayée par l'évolution initiale de la vitesse de dépôt qui présente un minimum aux alentours de  $\alpha=2$  (Fig. 9-12). Comme cela avait été suggéré plus haut, dans le cas des valeurs de  $\alpha$  les plus faibles, l'apparition du carbone aromatique dans le dépôt est liée à celle des hydrocarbures insaturés dans la phase gazeuse (Fig. 9-11b) et à la forte augmentation de R (Fig. 9-12).

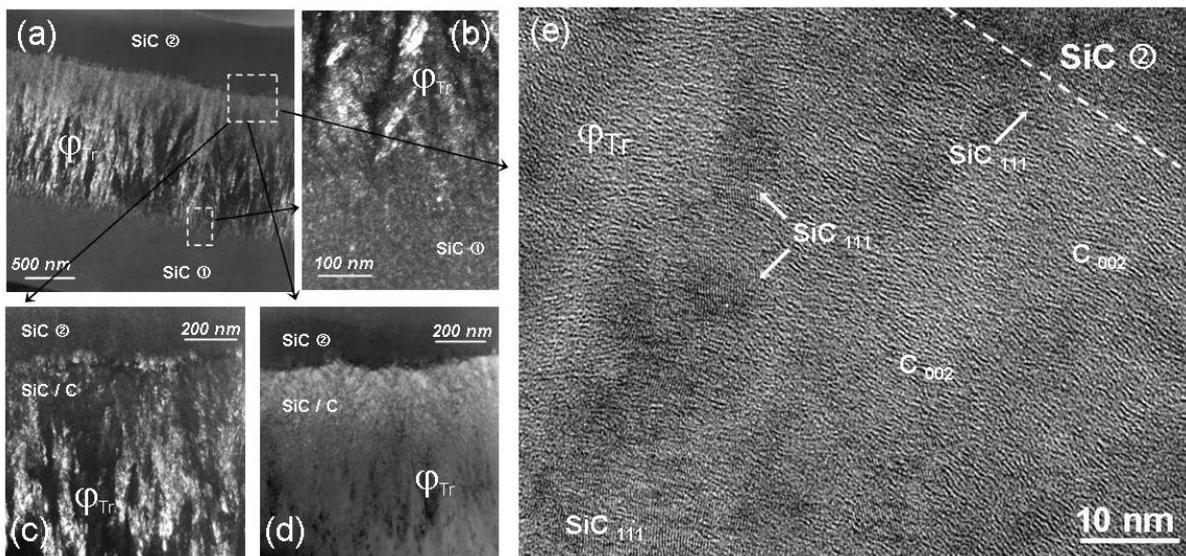


Figure 9-14 : Clichés MET d'un dépôt avec diminution de  $Q_{\text{H}_2}$  ( $P=5\text{kPa}, T=1000^\circ\text{C}, Q_{\text{MTS}}=50\text{sccm}$ ). (a)-(c) : fond noir SiC111, (d) : fond noir C002, (e) : haute résolution

Ces différents régimes transitoires de CVD conduisent à des dépôts présentant des gradients de composition et de structure très diverses (par ex. Si amorphe, carbone aromatique anisotrope). S'ils interviennent entre deux régimes stationnaires de dépôt stœchiométrique, ils conduiront à une interphase ( $\phi_{\text{Tr}}$ ) dont la nature influencera l'adhérence du multicouche SiC/ $\phi_{\text{Tr}}$ /SiC.

#### 9-4 Adhérence des multicouches SiC<sub>1</sub>/ $\phi_{\text{Tr}}$ /SiC<sub>2</sub>

Les matériaux modèles élaborés pour cette étude sont des bicouches plans de SiC séparées par l'interphase résultant du dépôt transitoire et déposés sur des wafers de silicium (Fig. 9-15). Les deux couches stœchiométriques ont été élaborées dans les conditions standards ( $P=5\text{kPa}, T=1000^\circ\text{C}, \alpha=3$  et  $Q_{\text{total}}=200\text{sccm}$ ). La première couche déposée (SiC<sub>1</sub>) est d'une épaisseur d'environ  $2,5\mu\text{m}$  et la seconde (SiC<sub>2</sub>) de l'ordre de  $0,5\mu\text{m}$ .

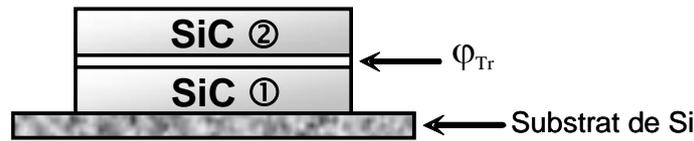


Figure 9-15: Schéma du bicouche SiC/ $\phi_{Tr}$ /SiC

Dans le cas présent, la difficulté principale des mesures d'adhérence tient au fait que les propriétés recherchées correspondent à l'interface entre deux couches de propriétés rigoureusement identiques. Les essais macroscopiques de cisaillement interfacial (flexion 4 points ou traction uniaxiale d'éprouvette entaillée) ont par conséquent été abandonnés au profit d'une sollicitation très locale pour entraîner de façon plus systématique la décohésion interfaciale. Les mesures ont donc été réalisées à l'aide d'essais de rayage [Val86, Per86]. Une pointe à bout sphérique ( $\varnothing=200\mu\text{m}$ ) en diamant parcourt la surface de l'échantillon avec une charge croissante ( $30\text{Nmin}^{-1}$ ). L'endommagement et, le cas échéant, la décohésion du revêtement, sont détectés à partir du signal d'émission acoustique (EA), et à l'aide d'observations microscopiques le long de la rayure (environ 7mm de long) et d'analyses par profilométrie laser.

#### 9-4-1 Interphases riches en carbone

Les essais de rayage ont été effectués sur plusieurs bicouches, l'interphase ( $\phi_{Tr}$ ) entre les couches étant réalisée suivant différentes étapes transitoires comportant une diminution de  $Q_{H_2}$ , c.-à.-d., (1) soit une chute brutale à une valeur fixe de  $\alpha$ , soit une rampe de durée définie vers  $\alpha=0$ , (2) éventuellement un palier d'une durée définie à cette valeur de  $\alpha$  et enfin (3) une remontée brutale de  $Q_{H_2}$  à son niveau initial afin de débiter le dépôt de  $\text{SiC}_2$  (Tableau 9-1). L'objectif était d'évaluer quelle était l'influence de la composition et de l'épaisseur de l'interphase sur l'adhérence des deux couches de SiC.

Tout d'abord, des interphases ont été élaborées avec des variations brusques de  $\alpha$  vers des valeurs fixes (comprises entre 0 et 0,5) et pendant des durées  $t$  différentes (de 90 à 450s). Comme attendu, la concentration en carbone et l'épaisseur de  $\phi_{Tr}$  augmentent lorsque  $\alpha$  diminue et  $t$  augmente (Tableau 9-1). Pour une valeur de  $\alpha=0$  ( $\text{Si}/\text{C}_{at.}=0,25$ ) et une durée supérieure ou égale à 150s, le signal d'émission acoustique augmente fortement au-delà de 10N (Fig. 9-16). Les observations morphologiques par MEB de la rayure montrent clairement que l'augmentation du signal EA correspond à l'apparition de zones sombres et rugueuse, en creux, de part et d'autre de la zone de contact (Fig. 9-16), et suggérant fortement un phénomène d'écaillage [Bul97]. En effet cette morphologie de surface est très similaire à celle des interphases riches en carbone (qui avaient été observées par ailleurs). Les analyses par profilométrie laser ont montré que ces dépressions étaient planes et d'épaisseur égale à celle de la couche de SiC externe (Fig. 9-17). Enfin, des analyses par SEA ont par ailleurs établi que la surface de ces zones écaillées sont également très riches en carbone ( $\sim 60\%$  at. libres), ce qui confirme que l'interphase riche en carbone conduit à l'écaillage de la couche externe de SiC, la décohésion intervenant plutôt au voisinage de l'interface  $\phi_{Tr}/\text{SiC}_2$  externe.

Les bicouches réalisées avec des interphases ayant une teneur en carbone plus faible que  $\text{Si}/\text{C}_{at.}=0,25$  ( $\alpha=0$ ) ou d'épaisseur inférieure à 150nm se sont révélées adhérentes et aucun phénomène d'écaillage n'a pu être mis en évidence par rayage (Tableau 9-1).

#### 9-4-2 Interphase riches en silicium

Deux types d'interphases riches en silicium ont été caractérisés à l'aide d'essai de rayage (Tableau 9-1). La première a été préparée en appliquant une variation relativement rapide (d'une durée d'environ 300s) à la fois de  $\alpha$ ,  $P$  et  $T$ , puis en maintenant ces conditions stationnaires ( $\alpha=10$ ,  $P=10\text{kPa}$  et  $T=940^\circ\text{C}$ ) pendant 1 heure. L'objectif était ici d'insérer entre  $\text{SiC}_1$  et  $\text{SiC}_2$  une interphase de composition homogène très riche en silicium libre cristallisé ( $\text{Si}/\text{C}_{at.}\approx 3$ ). La seconde interphase a été élaborée avec une diminution linéaire de la température, qui conduit à un gradient

de composition et un excès de silicium amorphe en fin de dépôt (voir § 3-1). La présence des ces deux interphase riches en silicium au sein du bicouche n'est pas préjudiciable quant à l'adhérence. Aucun phénomène d'écaillage ni même de décohésion n'a pu en effet être mis en évidence.

Conditions de dépôt de $\varphi_{Tr}$				Si/C <sub>at.</sub> (%)	$e_{\varphi_{Tr}}$ (nm)	Décohésion
$\alpha$	P (kPa)	T (°C)	t (s)			
0	5	1000	300	~0,25	~350	<b>Oui</b>
0,25	5	1000	300	~0,43	~300	Non
0,5	5	1000	300	~0,67	~300	Non
0	5	1000	150	-	~100	<b>Oui</b>
0	5	1000	90	-	~30	Non
3→0	5	1000	600	-	~200	Non
3→0	5	1000	3600	1→0,25	~1500	<b>Oui</b>
10	10	940	3600	~3	-	Non
3	5	1000→740	3600	1→1,2	~250	Non

Tableau 9-1: Conditions d'élaboration des interphases  $\varphi_{Tr}$

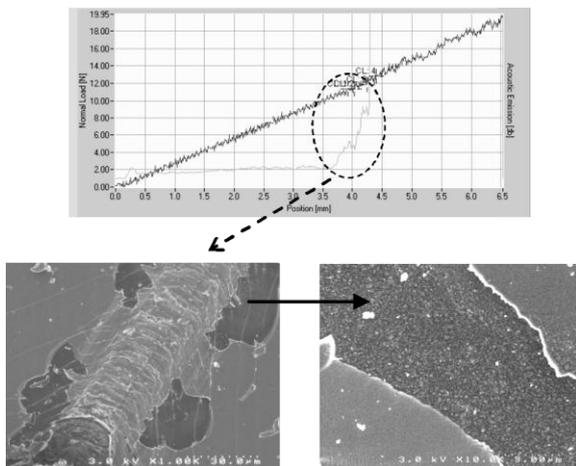


Figure 9-16 : Courbe de rayage, signal d'EA et morphologie de la bicouche à interphase SiC+C (75%at.)

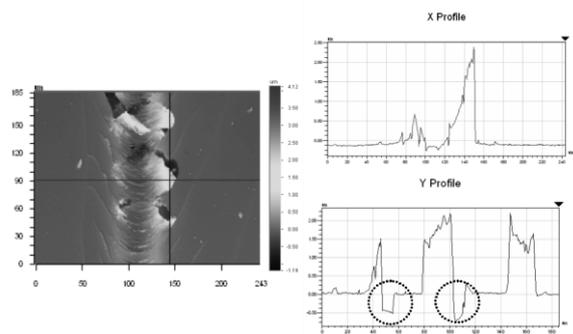


Figure 9-17 : Topographie de surface de la bicouche à interphase SiC+C (75%at.)

### 9-5 Conclusion

Ce travail introduit pour la première fois la notion de régime transitoire dans l'étude du procédé de CVD. Celui-ci se traduit par une évolution continue et plus ou moins rapide des paramètres expérimentaux de CVD, de la composition de la phase gazeuse et de la nature (structure, composition) du dépôt  $\varphi_{Tr}$ . L'influence de ces phénomènes transitoires sur les propriétés d'adhérence de bicouches SiC/ $\varphi_{Tr}$ /SiC a été en particulier examinée.

Dans les cas de phases transitoires résultant d'une diminution du débit de MTS, d'une augmentation de la pression totale, ou d'une diminution de la température à partir des conditions nominales, les interphases obtenues contiennent un excès de silicium, cristallisé ou amorphe et en proportion variable selon les conditions. Cet enrichissement en silicium s'accompagne d'une diminution de la taille des grains de SiC dans les dépôts. Ce phénomène s'explique par l'évolution de la phase homogène, activée par la température et la pression (dissociation de MTS, formation  $\text{SiCl}_2\dots$ ), ainsi que par la plus forte réactivité des espèces siliciées (par rapport aux hydrocarbures) en présence de  $\text{H}_2$ . Ces interphases riches en silicium n'occasionnent aucune chute d'adhérence au sein des bicouches SiC/ $\varphi_{Tr}$ /SiC, du moins lorsqu'elles sont sollicitées par rayage.

Les phases transitoires résultant d'une diminution du débit de H<sub>2</sub> conduisent, elles, au co-dépôt de carbone libre mal organisé, mais qui peut toutefois mener, lorsqu'il est en quantité importante (jusqu'à 60% at. libres) à une texture anisotrope. Ce phénomène, qui s'accompagne d'une augmentation de la vitesse de dépôt, est lié à l'apparition d'hydrocarbures de grande réactivité dans la phase gazeuse (par ex. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), de façon analogue à la maturation de la phase gazeuse dans le cas de la CVD du pyrocarbone. Ces interphases, les plus riches en carbone et d'épaisseur supérieure à 150nm, s'avèrent particulièrement pénalisantes en termes d'adhérence. Les essais de rayure mettent en effet en évidence un phénomène de décohésion au niveau de l'interphase entre les deux couches de SiC, qui conduit à l'écaillage de la couche externe.

### **Publications issues du travail**

- M. Placide, « Interfaces dans les revêtements de carbure de silicium », thèse de l'université de Bordeaux 1, N°3442, 2007 (<http://www.theses.fr/2007BOR13442>).
- G. Chollon, F. Langlais, and M.Placide “Transient Stages in the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide”, J. Nanosci. Nanotechnol., 11 [10] (2011) 8333-8336. (<http://doi.org/10.1166/jnn.2011.5030>)
- G. Chollon, F. Langlais, and M. Placide “Transient stages during the chemical vapour deposition of silicon carbide from CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>: Impact on the physicochemical and interfacial properties of the coatings”, Thin Solid Films 520 [19] (2012) 6075-6087 (<http://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.05.066>).
- M. Placide, F. Langlais and G. Chollon, “Interfaces in Silicon Carbide Multilayered Ceramics”, Proceedings of the 16th International Conference on Composite Materials, CD-ROM, 2007.
- G. Chollon, M. Lalanne, M Placide, F. Langlais, N. Capelle and H. Plaisantin, “The High Temperature Reaction of Ammonia with Carbon Materials and SiC+C Compounds”, Carbon 2008 Proceedings, CD-ROM, Y. Kaburagi ed., 2008.

## 10 Interphases h-B-C-N-CVD : élaboration et caractérisations physicochimiques et mécaniques

### Contexte

*Les recherches relatives à cette partie ont été menées de 2008 à 2011 dans le cadre de la thèse de Géraldine Puyoo (voir partie 1). Le travail qui est décrit ici concerne la deuxième voie d'amélioration de la durée de vie des composites à matrice céramique envisagée lors de la thèse (financée par le programme ArCoCe, cf. partie 1). La solution retenue était assez traditionnelle puisqu'elle consistait à élaborer un revêtement par CVD jouant à la fois le rôle de fusible mécanique et de protection de la fibre contre l'oxydation. Un revêtement dans le ternaire B-C-N a été choisi sur la base de résultats prometteurs obtenus par F. Saugnac au CRPP à Pessac, en 1990. Ce matériau, décrit par Saugnac comme une solution solide B-C-N, a été élaboré dans différentes conditions à partir du mélange précurseur  $\text{BCl}_3/\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2$  et caractérisé en composition, structure et résistance à l'oxydation. Il a été évalué et a démontré un réel intérêt en tant qu'interphase dans des composites SiC/SiC modèles.*

*Ma principale contribution ici a été de participer à la conception et la mise en œuvre d'un nouveau réacteur de CVD avec un système chimique particulièrement complexe et nouveau au LCTS. J'ai choisi de terminer mon bilan scientifique sur cette partie pour deux raisons principales. La première est qu'il s'agit là de ma première et seule expérience de fabrication de composites à matrice céramique. J'ai eu l'occasion d'aborder la synthèse et les propriétés des divers constituants des composites, mais toujours sous leur forme intrinsèque : filaments ou couches minces, céramiques ou carbonés. Une fois n'est pas coutume, j'en termine avec cette étude sur les revêtements d'interphase par la synthèse et l'évaluation de composites. La seconde raison qui m'a incité à terminer sur ce point est le souhait d'ouvrir quelques perspectives. Même s'il s'agit là de la première utilisation du ternaire B-C-N comme matériau d'interphase dans les CMC (qui plus est, plutôt concluante), ce travail n'est sans doute pas aussi abouti scientifiquement que je l'aurais souhaité. Conformément à ce que j'ai décrit à plusieurs reprises dans ce mémoire, j'aurais naturellement privilégié une étude plus fondamentale de la CVD de ce système (notamment de la phase gazeuse) pour mieux appréhender les mécanismes chimiques à l'origine du dépôt. J'aurais également agi pour une connaissance plus précise de l'organisation structurale, au sein des couches (à l'échelle atomique) et entre les couches hexagonales (microtexture). En effet, la controverse sur l'existence d'une solution solide n'est pas définitivement tranchée et des travaux récents de l'ICMM à Madrid décrivent une structuration très inattendue de multicouches C/BN à l'échelle atomique. Je reviendrai sur ces divers points ainsi que sur mon souhait de revisiter le carbone hexagonal substitué par le bore (h-CB<sub>x</sub>) dans mes perspectives de recherche à la fin de ce mémoire.*

### 10-1 Introduction

Les revêtements lamellaires h-B-C-N pourraient constituer un excellent matériau d'interphase pour les composites SiC/SiC. Une substitution partielle du carbone par le bore et d'azote permettrait en effet de conserver une texture lamellaire [Kaw97], propice à la déviation des fissures matricielles, tout en améliorant la résistance à l'oxydation [Sau90, Der93]. La CVD sous pression réduite est apparue le procédé le plus pertinent [Sau90-91]. C'est en effet un des rares procédés qui permettent un dépôt d'épaisseur et de composition homogènes au sein de préformes fibreuses.

Les matériaux h-B-C-N n'ont encore jamais été utilisés en tant qu'interphase dans les composites SiC/SiC. L'objectif final de ce travail était de montrer que les revêtements h-B-C-N peuvent jouer le rôle d'interphase dans les composites SiC/SiC, encore plus efficacement que le PyC. Un réacteur CVD original a été conçu afin d'étudier l'influence des conditions de dépôt sur la cinétique, la composition et la structure des revêtements B-C-N. Leur résistance à l'oxydation a été évaluée et les propriétés mécaniques de composites modèles ont été estimées pour valider le concept d'interphases h-B-C-N.

## 10-2 Elaboration par CVD

Le réacteur est à parois chaudes et fonctionne sous pression réduite à partir de  $\text{BCl}_3/\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3/\text{H}_2$ . Afin d'éviter la formation de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et des adduits  $\text{Cl}_3\text{B}|\text{NH}_3$  et  $\text{Cl}_3\text{B}|\text{C}_2\text{H}_2$  susceptibles de se former à basse température, les mélanges  $\text{BCl}_3/\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3/\text{C}_2\text{H}_2$  ont été introduits séparément dans la zone de dépôt.

La pression a été fixée à 5kPa et les fractions molaires des différents gaz à  $X_{\text{BCl}_3}=4\%$ ,  $X_{\text{NH}_3}=0,5\%$ ,  $X_{\text{C}_2\text{H}_2}=11\%$  et  $X_{\text{H}_2}=84,5\%$ . Du fait de la faible réactivité de l'acétylène par rapport à  $\text{BCl}_3/\text{NH}_3/\text{H}_2$  et du rôle de  $\text{BCl}_3$  sur la décomposition de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , le mélange présente un excès de  $\text{BCl}_3$  par rapport à  $\text{NH}_3$  et de  $\text{C}_2\text{H}_2$  par rapport à  $\text{BCl}_3$ .

Pour  $Q_{\text{total}}=250\text{sccm}$  et  $T \leq 980^\circ\text{C}$ , la vitesse de dépôt augmente sensiblement avec la température ( $E_a=150\text{-}170\text{kJmol}^{-1}$ ). Cette évolution traduit un contrôle de la vitesse par les réactions chimiques. Pour  $980 < T < 1050^\circ\text{C}$ , la vitesse semble limitée par les transferts de masse. Les concentrations atomiques des dépôts varient peu avec la température ( $C_B \approx C_N \approx 15\% \text{at}$ ,  $C_C \approx 67\% \text{at}$ ,  $C_O \approx 3\% \text{at}$ ). Ces résultats montrent que dès  $900^\circ\text{C}$ , la décomposition de l'acétylène est suffisante pour que le dépôt de carbone prédomine par rapport à celui de bore et d'azote. La décomposition de  $\text{C}_2\text{H}_2$  est manifestement activée par l'excès de  $\text{BCl}_3$  dans la phase gazeuse.

La vitesse diminue et  $E_a$  augmente fortement lorsque la pression diminue ( $100\text{kJmol}^{-1}$  à 4kPa et  $500\text{kJmol}^{-1}$  à 1kPa) (Fig. 10-1a). Cette évolution pour  $975 < T < 1050^\circ\text{C}$ , suggère une première transition, de 5 à 3kPa, d'un régime de transfert de masse à un premier régime cinétique faiblement activé par la température, puis une seconde, de 3 à 2kPa, vers à un régime cinétique caractérisé par un mécanisme différent, plus fortement activé.

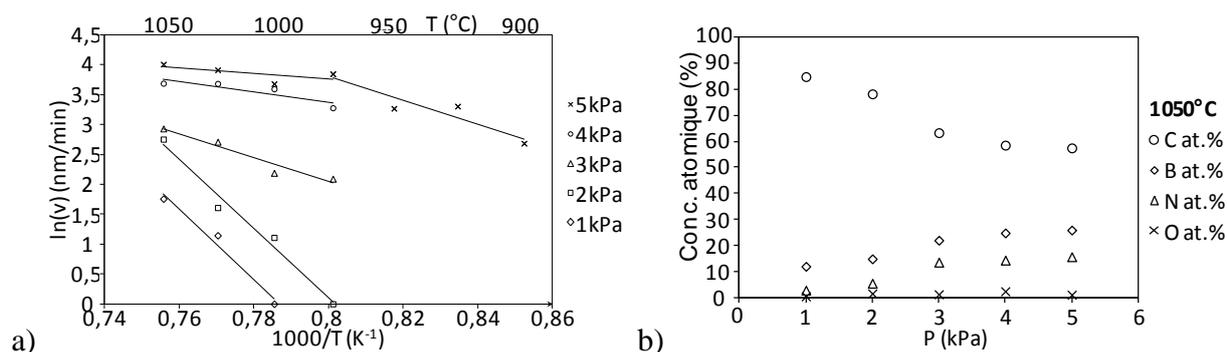


Figure 10-1 : Influence de T et P sur la vitesse (a) et la composition (b) des dépôts ( $Q_{\text{tot}} \approx 500\text{sccm}$ )

A  $T = 1050^\circ\text{C}$ , la concentration en N et en B augmente avec P, alors que la teneur en C diminue (Fig. 10-1b). A basse pression (1kPa), la vitesse de dépôt est lente et dominée par le dépôt de carbone et d'une faible proportion de bore. L'étape limitante est alors la décomposition de  $\text{C}_2\text{H}_2$  en hydrocarbures réactifs (favorisée par  $\text{BCl}_3$ ), fortement activée thermiquement. Ce phénomène s'accélère à 2kPa mais le mécanisme demeure inchangé. Lorsque P augmente à nouveau, le dépôt s'enrichit en B et N et la vitesse augmente considérablement, alors qu' $E_a$  diminue. Cette dépendance de la composition vis-à-vis de la pression a déjà été mise en évidence pour le système  $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$  [Mat89].

Des profils d'épaisseur et de composition chimique ont été mesurés pour diverses conditions. A  $P=2\text{kPa}$ , les dépôts sont riches en carbone, dépourvus d'azote et de faible épaisseur à l'entrée de la zone chaude (Fig. 10-2a). La vitesse augmente fortement et les dépôts s'enrichissent en B et N vers la sortie de la zone chaude. L'augmentation de 2 à 4 kPa permet d'enrichir les dépôts en B et N dès l'entrée de la zone réactionnelle et d'atténuer les gradients de composition et d'épaisseur (Fig. 10-2b). L'augmentation de P et de la maturation des gaz permettent d'obtenir des cinétiques de dépôt similaires, de C à partir du système  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{BCl}_3/\text{H}_2$ , et de B et N à partir de  $\text{NH}_3/\text{BCl}_3/\text{H}_2$ . Ces conditions conduisent à des dépôts ternaires B-C-N homogènes en épaisseur.

T étant fixée à  $1025^\circ\text{C}$  et P à 4kPa, les débits de  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{NH}_3$  ont été modifiés, en conservant un débit total proche de 500sccm et un rapport de dilution précurseurs/ $\text{H}_2$  entre 5 et 9.

Paradoxalement, l'augmentation de  $Q_{\text{BCl}_3}$  conduit à des dépôts de plus en plus riches en C et plus pauvres en B et N. En effet,  $\text{BCl}_3$  ou ses dérivés favorisent la décomposition de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et le dépôt de carbone. Cette réaction devient alors majoritaire par rapport à la réduction de  $\text{BCl}_3$  et la dissociation de  $\text{NH}_3$ , et donc au dépôt de B et de N. Pour un rapport  $Q_{\text{BCl}_3}/Q_{\text{C}_2\text{H}_2}$  constant, l'augmentation de  $Q_{\text{NH}_3}$  permet d'enrichir les dépôts en B et N.

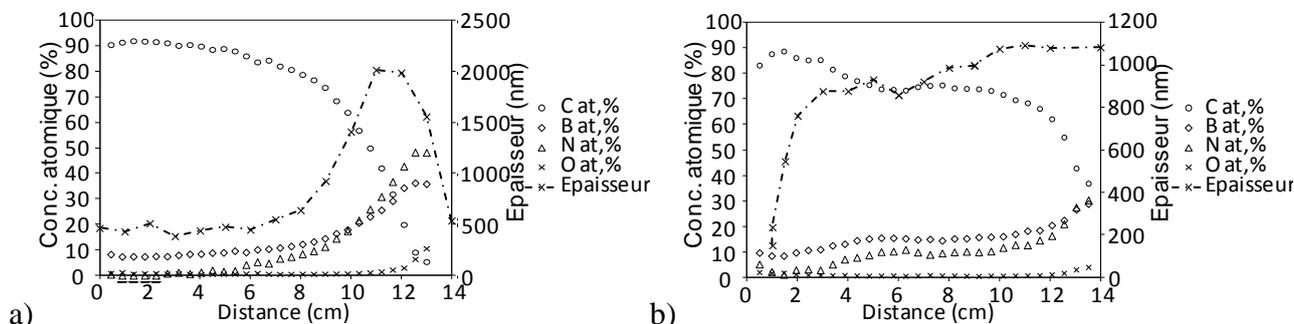


Figure 10-2 : Profils de composition et d'épaisseur des dépôts : a) 2kPa, b) 4kPa ( $T=1025^\circ\text{C}$ ,  $Q_{\text{tot}}\approx 500\text{sccm}$ )

Ainsi, à  $T$ ,  $P$  et  $Q_{\text{total}}$  fixés, il est aisé de contrôler la composition du dépôt en jouant sur les proportions en gaz réactifs. En choisissant un débit d'acétylène de  $7,5\text{sccm}$  (Fig. 10-3), il est ainsi possible d'atteindre la composition chimique de la solution solide " $\text{C}_5\text{B}_2\text{N}$ ", élaborée par F. Sagnac [Sau90-91].

$Q_{\text{C}_2\text{H}_2}$ (sccm)	28	10	7,5	5
$Q_{\text{H}_2}$ (sccm)	415	415	415	415
$Q_{\text{BCl}_3}$ (sccm)	20	20	20	20
$Q_{\text{NH}_3}$ (sccm)	2,4-2,8	1,2-3,6	3,0-3,6	2,8-4,0
$Q_{\text{H}_2}/\Sigma Q_{\text{prec}}$	8,2	13-12,4	13,6-13,3	14,9-14,3
$Q_{\text{BCl}_3}/Q_{\text{C}_2\text{H}_2}$	0,7	2,0	2,7	4,0
$Q_{\text{C}_2\text{H}_2}/Q_{\text{NH}_3}$	11,7-10	8,3-2,8	2,5-2,1	1,8-1,25
t de séj (ms)	21	22	22	22

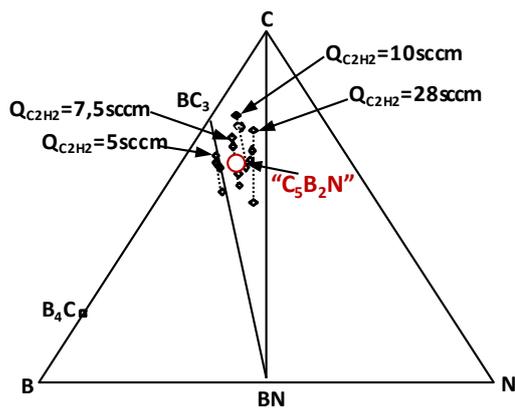


Figure 10-3 a) Débits des différents gaz et b) composition chimique des dépôts B-C-N ( $P=40\text{mbar}$ ,  $T=1025^\circ\text{C}$ )

### 10-3 Caractérisation physicochimiques des revêtements B-C-N

Quatre revêtements, élaborés dans des conditions différentes et ayant des compositions distinctes ont été sélectionnés pour des caractérisations plus approfondies (Tableau 10-1).

N°	$Q_{\text{BCl}_3}$ (sccm)	$Q_{\text{C}_2\text{H}_2}$ (sccm)	$Q_{\text{NH}_3}$ (sccm)	$Q_{\text{H}_2}$ (sccm)	$C_{\text{B}}$ (%at)	$C_{\text{C}}$ (%at)	$C_{\text{N}}$ (%at)	$v$ ( $\mu\text{m h}^{-1}$ )
1	20	10	2,8	415	22,2	74,8	3,0	3,5
2	20	28	3,6	415	22,2	65,7	11,7	2,9
3	20	7,5	3,0	415	29,5	59,5	10,7	3,3
4	20	5	3,8	415	34,1	57,3	8,1	3,8

Tableau 10-1 : Caractéristiques des quatre revêtements étudiés ( $P=40\text{mbar}$ ,  $T=1025^\circ\text{C}$ )

Le revêtement N°1, élaboré avec un débit de  $\text{NH}_3$  faible, est le plus riche en carbone et le plus pauvre en azote et en bore. Le N°2 est le plus proche du quasi-binaire C-BN et le N°4, obtenu avec

le débit de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> le plus faible, est le plus riche en azote et en bore et le plus pauvre en carbone. Les vitesses de dépôt sont relativement proches dans tous les cas.

Les dépôts N°3 et 4, riches en B et N, présentent un faciès de rupture uniformément rugueux (Fig. 10-4). Au contraire, les dépôts riches en carbone (N°1 et 2), présentent un aspect feuilleté caractéristique. Le dépôt N°2 (pression partielle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> élevée) est le plus lamellaire, après le pyrocarbone (PyC) de référence.

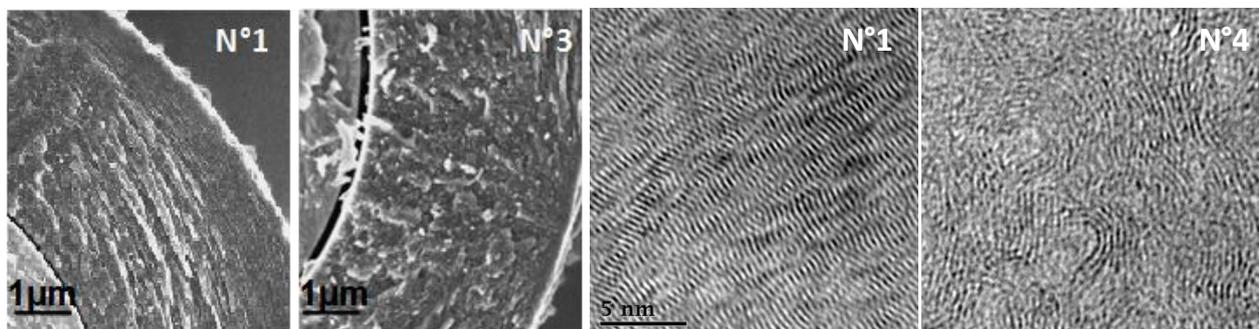


Figure 10-4 : Faciès de rupture des revêtements B-C-N

Figure. 10-5 : Clichés MET-HR des revêtements B-C-N

L'anisotropie des revêtements été mesurée par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP), microspectroscopie Raman polarisée (MSRP) et diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS). La MOLP aboutit à la mesure de l'angle d'extinction ( $A_e$  en °, d'autant plus élevé que l'anisotropie est grande [Bou00]). La MSRP conduit au paramètre Ra (d'autant plus grand que le dépôt est anisotrope [Bou06]). La DEAS est déduite du diagramme de diffraction électronique, pour un diamètre de zone défini par le diaphragme de sélection (ici de 0,1μm). L'ouverture angulaire (OA en °), qui est directement mesurée sur le cliché de DEAS, est d'autant plus faible que l'anisotropie est grande [Bou00]. Les valeurs de  $A_e$ , Ra et OA sont reportées dans le Tableau 10-2, pour les différents dépôts B-C-N et le PyC de référence.

	PyC	N°1	N°2	N°3	N°4
$A_e$ (°)	16	10	8	n.m.	n.m.
Ra	5,4	4,5	4,6	3,5	3,5
OA(°)	-	55	68	-	135
$d_{002}$ (nm)	0,351	0,340	0,341	0,343	0,346
Lc(nm)	2,7	11,3	4,8	5,3	4
$w_D$	-	193	174	157	167

Tableau 10-2 : Paramètres texturaux et structuraux des dépôts B-C-N et du PyC (n.m.=non mesurable)

Les valeurs de OA indiquent que le dépôt N°1 est proche des dépôts hautement texturés, le dépôt N°2 est moyennement texturé et le dépôt N°4 faiblement texturé. D'après la MOLP, le dépôt N°3 est faiblement texturé ( $A_e$  trop faible pour être mesuré) alors que le PyC est, lui, hautement texturé ( $A_e=16^\circ$ ). Les valeurs de Ra des dépôts N°1 et N°2 sont plus élevées que celles des N°3 et 4, ce qui traduit un degré d'anisotropie plus élevé. Elles restent néanmoins nettement inférieures à celle obtenue pour le PyC.

La structure de revêtements a été examinée par diffraction des RX, microscopie électronique à haute résolution et par spectroscopie Raman. L'absence de pics  $h$  et  $k$  non nuls sur le diagramme de diffraction témoigne d'une structure turbostratique. Le décalage et l'élargissement du pic (002) révèle respectivement des fluctuations de  $d_{002}$  (distance interfrange) et de Lc (épaisseur d'empilement des couches) (Tableau 10-2). Les revêtements h-B-C-N sont mieux structurés ( $d_{002}$

plus faible, Lc plus grand) que le PyC. Le bore en substitution au carbone entraîne en effet une diminution de la distance inter-plan [Jon87]. Le dépôt N°1 possède la distance Lc la plus élevée et la distance inter-plan la plus faible ( $d_{002}=0,3395\text{nm}$  contre  $0,3354\text{nm}$  pour le graphite).

Les résultats MET-HR confirment la forte anisotropie des dépôts N°1 et N°2 (Fig. 10-5). Les franges ont des épaisseurs d'empilements(Lc) importantes. Le dépôt N°1 présente des tailles moyennes de domaines cohérents légèrement plus grandes que celles du dépôt N°2. Les couches dans ces dépôts riches en carbone sont orientées parallèlement à la surface des fibres. Lorsque le pourcentage en B et N augmente dans le dépôt, l'anisotropie des dépôts diminue et leur structure se désorganise (N°4, Fig. 10-5). Les couches de h-B-C-N sont alors distordues et la proportion de zones amorphes/poreuses devient plus grande que pour les dépôts N°1 et 2.

Les spectres Raman des dépôts N°1 et 2 ont les largeurs de bandes les plus élevées ( $w_D$ , Tableau 10-2). Leur structure est similaire à celle des PyC laminaires régénérés [Val06]. Malgré leur forte anisotropie (Ra élevé), ils présentent des ondulations des couches prononcées à l'échelle de  $d_{002}$  (Fig. 10-5), révélatrices d'une forte densité de défauts intra-plan. Les dépôts N°3 et 4 ont des caractéristiques proches des PyCs laminaires lisses [Val06], c.-à.-d. qu'ils ont légèrement moins de défauts intra-plan ( $w_D$  plus faible) et des rayons de courbure des couches voisins du nanomètre (Fig. 10-5).

Les analyses par spectrométrie photoélectronique X (SPX) ont été réalisées sans décapage, pour ne pas modifier les énergies de liaison. Des dépôts B-C ont été élaborés (à partir de  $C_2H_2-BCl_3-H_2$ ) et caractérisés afin d'aider à identifier les environnements du B. La position de la liaison  $\underline{BN}_3$  sur un spectre  $B_{1s}$  est identifiée à  $190,5\text{eV}$ , en accord avec la littérature (h-BN) (Fig. 10-6). Les énergies de  $187,5$  et  $188,4\text{eV}$  correspondent à des liaisons du binaire B-C. La composante à  $188,4\text{eV}$  pourrait correspondre à un atome de B en substitution ( $\underline{BC}_3$ ) et celle à  $187,5\text{eV}$  à une structure de type  $\underline{BBC}_2$  ou  $\underline{BB}_2C$ . La composante à  $189,5\text{eV}$  pourrait être caractéristique d'environnements  $\underline{BC}_2N$ . Cependant, ce pic est également visible dans le système B-C et pourrait être lié à une oxydation de surface. De même, le pic à  $190,7\text{eV}$ , signature des liaisons  $\underline{BN}_3$  pourrait traduire une proportion d'environnements oxydés, de type  $B_xC_yO_z$ . A plus haute énergie apparaissent les environnements fortement oxydés :  $B_xN_yO_z$  ( $191,8\text{eV}$ ),  $B_2O_3$  ( $192,5\text{eV}$ ) et  $H_3BO_3$  ( $192,8\text{eV}$ ). Les environnements  $\underline{BC}_3$  sont majoritaires dans les deux systèmes h-B-C et h-B-C-N. Des pics supplémentaires intenses, associés aux environnements  $\underline{BN}_3$ ,  $\underline{BC}_xO_y$  et  $\underline{BC}_xN_y$  distinguent les revêtements h-B-C-N. Enfin, l'intensité de la composante caractéristique des environnements  $\underline{BB}_x$  est très faible, voire inexistante.

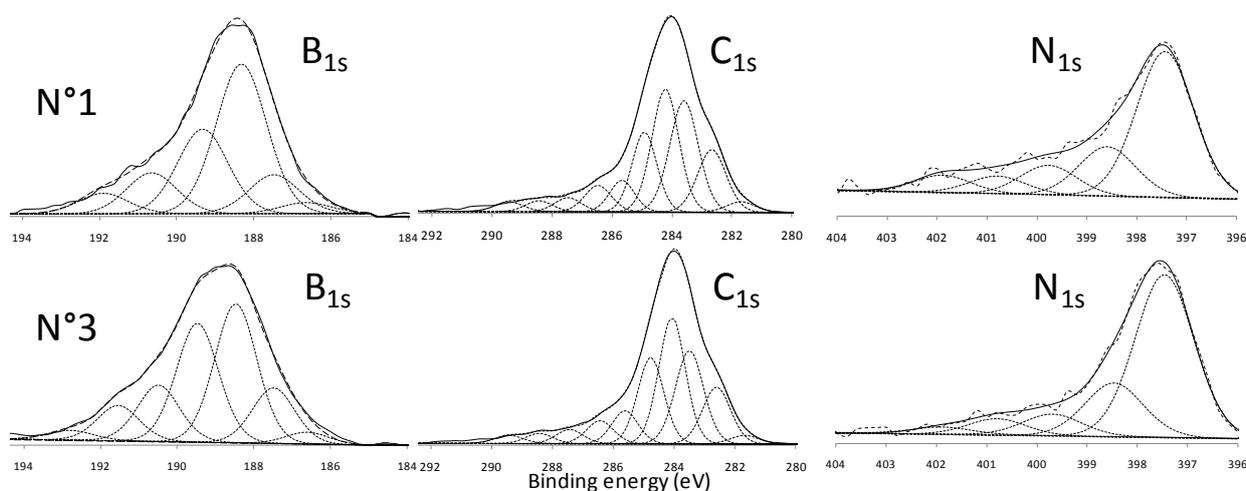


Figure 10-6 : Spectres XPS des revêtements B-C-N

Les spectres  $N_{1s}$  des revêtements h-B-C-N présentent un pic principal à  $397,4\text{eV}$ , qui correspond à une majorité d'environnements  $\underline{NB}_3$ . Plusieurs autres composantes apparaissent à haute énergie, indiquant une variété d'environnements chimiques. Le pic à  $398,7\text{eV}$  pourrait correspondre à un

environnement  $\underline{NB}_2C$  ou  $\underline{NBC}_2$  et le pic à 399,9eV à  $\underline{NC}_3$  ou à des liaisons oxydées. Ces pics sont intenses sur le spectre du dépôt N°4, le plus riche en N et en B. Le spectre du  $C_{1s}$  est difficile à analyser. La composante principale correspond à un environnement  $\underline{CC}_3$  de type  $sp^2$ .

Les dépôts N°1, 2 et 3 ont des compositions de surface très proches. Le dépôt N°4, le moins riche en C et très riche en B, possède un taux d'O plus élevé que les dépôts n°1, 2 et 3. Les dépôts riches en B et en N sont probablement particulièrement sensibles et réactifs vis-à-vis de l'humidité et de l'oxygène de l'air.

Le modèle structural envisagé est principalement composé de domaines de carbone aromatique, constitués d'environnements principalement  $\underline{CC}_3$  pour le carbone, et mixtes pour le bore :  $\underline{BC}_3$ ,  $\underline{BBC}_2$  et  $\underline{BB}_2C$ . Les liaisons B-B, N-N et C-N sont défavorables à la stabilité des plans hexagonaux [Aze06]. Pour cette raison, le nombre d'environnements  $\underline{BB}_2C$  est sans doute faible, notamment dans les structures pauvres en bore. Les environnements  $\underline{NB}_3$  sont majoritaires, comme dans h-BN. Des clusters de h-BN pourraient être présents en faible proportion. La largeur élevée des bandes sur les spectres  $N_{1s}$  et  $B_{1s}$  laisse tout de même supposer que d'autres combinaisons d'atomes sont possibles, bien que minoritaires.

#### 10-4 Résistance à l'oxydation

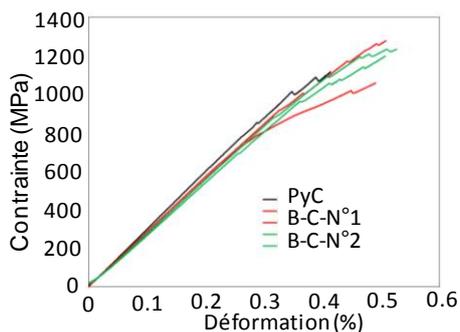
Les quatre dépôts de carbonitride de bore ont tout d'abord été soumis à des analyses thermogravimétriques (ATG) sous air sec, de 550°C à 700°C. La vitesse de perte de masse du PyC est très supérieure à celle des dépôts B-C-N. Elle est linéaire en fonction du temps et augmente avec T pour tous les revêtements B-C-N excepté le dépôt n°4 où elle est quasi nulle. Mais si l'avancement de la réaction est proportionnel à la variation de masse, il dépend aussi beaucoup de la composition initiale du matériau. Les observations par MEB montrent que les dépôts B-C-N ont une vitesse de récession plus faible que le PyC. Une diminution d'épaisseur de 20 à 30% des dépôts est observée pour les échantillons N°1, 2 et 3, contre 60 à 70% pour le N°4. Le dépôt n°4, le plus riche en bore, est couvert d'une couche de  $B_2O_3$ , épaisse et de section variable. Les zones poreuses ou amorphes et riches en B et en N, plus réactives, pourraient expliquer la faible résistance à l'oxydation de ce dépôt. Les cinétiques linéaires indiquent une limitation par la réaction à l'interface céramique/oxyde. Des énergies d'activation apparentes  $E_a$  voisines pour les différents revêtements h-B-C-N et le PyC, suggèrent un mécanisme d'oxydation comparable à celui des carbones graphitiques et enrichis en bore [Jon87, Fer04]. Le revêtement N°1, à la fois riche en carbone, anisotrope et bien cristallisé, est le plus résistant à l'oxydation sous air sec.

Les dépôts ont également été soumis à des essais de vieillissement sous air ambiant ( $P_{H_2O}=0,7-1kPa$ ) à 450 et 550°C. Les vitesses de récession du revêtement N°1 sont respectivement d'environ  $12nmh^{-1}$  et  $60nmh^{-1}$ . Elles sont plus élevées pour les autres dépôts h-B-C-N (notamment le N°4) et négligeables pour le PyC. La réactivité vis-à-vis de  $H_2O$  est liée à la formation d'hydroxydes de B volatils.

#### 10-5 Propriétés mécaniques

Quatre lots de microcomposites SiC/h-B-C-N/SiC (fibres Nicalon NL200/matrice SiC voie gazeuse) ont été préparés à partir d'interphases N° 1 à 4. Leur propriétés mécaniques ont été comparées à celles d'un lot SiC/PyC/SiC de référence (Fig. 10-7). Les épaisseurs d'interphase ont été fixées à 150nm pour tous les échantillons. Toutes les interphases h-B-C-N révèlent un comportement élastique endommageable. Les microcomposites ayant les interphases B-C-N les plus riches en C (notamment N°2), présentent une contrainte à la rupture moyenne légèrement plus élevée ( $\sigma^R=1190\pm 152MPa$ ). Les analyses par MEB et microsonde Auger montrent que la rupture, dans les microcomposites à interphases N°3 et 4, riches en B et en N et faiblement anisotropes, intervient principalement à l'interface fibre/interphase. L'interphase N°1 présente à la fois des décohésions entre fibre et interphase et entre interphase et matrice. Ce mode d'endommagement, qui permet une plus grande dissipation d'énergie, contribue probablement à différer la rupture du microcomposite. Dans le cas de l'interphase N°2 ( $P_{C_2H_2}$  élevée), la décohésion se produit

majoritairement entre l'interphase et la matrice, voire au sein de l'interphase. Elle devrait donc assurer une meilleure protection de la fibre vis-à-vis de l'oxygène lors de la fissuration matricielle.



	E(GPa)	$\sigma^{LL}$ (MPa)	$\varepsilon^{LL}$ (%)	$\sigma^R$ (MPa)	$\varepsilon^R$ (%)
PyC	290±20	830±185	0,280±0,060	1085±155	0,490±0,075
N°1	280±25	820±165	0,290±0,045	1050±135	0,500±0,120
N°2	280±20	915±150	0,330±0,055	1190±150	0,495±0,100
N°3	260±30	820±150	0,310±0,070	1100±850	0,550±0,105
N°4	265±20	770±220	0,290±0,080	1015±135	0,490±0,090

Figure 10-7 : Comportement et caractéristiques mécaniques à température ambiante des microcomposites SiC/SiC ( $L_0=10\text{mm}$ ,  $^{LL}$  limite élastique, R rupture)

Les essais de vieillissement des microcomposites à interphase N°1 et PyC ont été effectués à 550°C sous air ambiant. Les microcomposites à interphase PyC et un premier lot à interphases N°1 ont été testés à une contrainte 10% au-delà de la limite élastique ( $\sigma^{LL}$ ), alors que le second lot à interphase N°1 a été soumis à une contrainte de 15% supérieure à  $\sigma^{LL}$  (supérieure à l'écart type). La dispersion des durées de vie des microcomposites à interphase PyC est élevée (de quelques minutes à plusieurs dizaines d'heures). La valeur moyenne sur 20 essais est de l'ordre de 3h. A 550°C, la cinétique d'oxydation de la matrice SiC n'est pas suffisante pour permettre à  $\text{SiO}_2$  de colmater les fissures. Dans des conditions similaires et mêmes plus sévères (2<sup>nd</sup> lot), aucune rupture des microcomposites à interphase N°1 n'a été observée jusqu'à une durée de 2000h.

## 10-6 Conclusion

T et P ont une forte influence sur la composition et la vitesse de dépôt de B-C-N à partir de  $\text{BCl}_3/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ . L'ajout de  $\text{BCl}_3$  provoque une décomposition rapide de l'acétylène dès 900°C, qui conduit au dépôt simultané de C et de B. A l'opposé,  $\text{NH}_3$  ne réagit que pour des temps de séjour plus longs et à pression élevée. L'incorporation d'azote dans le dépôt s'accompagne alors d'une augmentation de la teneur en B, en même proportion. La présence d'hydrocarbure dans la phase gazeuse, et le dépôt de C qui en résulte, inhibe la réaction de  $\text{NH}_3$  et la formation de liaisons B-N dans le solide.

Les dépôts les plus riches en carbone sont les plus lamellaires et anisotropes. L'addition de B et N dans le réseau de C hexagonal entraîne une chute de l'anisotropie et une désorganisation de la structure lamellaire et l'apparition de zones amorphes ou nanoporeuses riches en B et en N. Cette différence de structure/texture, ainsi que la présence de B, expliquent la meilleure résistance à l'oxydation sous air sec des revêtements h-B-C-N riches en C par rapport au pyrocarbone.

Les microcomposites SiC/SiC à interphase h-B-C-N ont un comportement élastique endommageable. Les microcomposites à interphases élaborée avec une  $P_{\text{C}_2\text{H}_2}$  élevée ont un mode de fissuration plus favorable à la protection des fibres. Alors que les microcomposites à interphase de pyrocarbone ont une durée de vie à 550°C d'environ 3h, aucun des microcomposites à interphase h-B-C-N n'a rompu même après 2000h.

## Références :

- 1 M. Kawaguchi, Adv. Mater. 9 (1997) 615-625.
- 2 F. Saugnac, Thèse de doctorat N° 539, Université de Bordeaux 1, 1990.
- 3 A. Derré, L. Filipozzi, F. Peron, J. Phys. IV 3 (1993) C3-195-202.
- 4 F. Saugnac, F. Teyssandier, A. Marchand, J. Phys. IV 2 (1991) C2-673-680.
- 5 T. Matsuda, J. Mater. Sci. 24 (1989) 2353-2357.
- 6 X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, F. Doux, J. Mater. Res. 15 (2000) 92-101.
- 7 X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon, G. Vignoles, J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1090-1095.
- 8 L.E. Jones, P.A. Thrower, J. Chim. Phys 84 (1987) 1431-1438.

- 9 J.M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon, Fillion, G. Chollon, Carbon 44 (2006) 1833-1844  
10 S. Azevedo, R. de Paiva, Europhys. Lett. 75 (2006) 126-130.  
11 Y. Ferro, A. Allouche, F. Marinelli, C. Brosset, Surf. Sci. 559 (2004) 158-168.

**Publications issues du travail**

G. Puyoo, « Augmentation de la durée de vie de composites à matrice céramique : rôle des fibres Si-C-O et des interphases B-C-N », thèse de l'université de Bordeaux1 N°4497, 2012.

## VII PERSPECTIVES DE RECHERCHES

### **De nouveaux systèmes chimiques pour des meilleures propriétés et de nouvelles architectures pour d'autres applications que les CMC**

*Sous l'impulsion du conseil de laboratoire et en vue de sa prochaine évaluation, le LCTS a entrepris de définir ses futurs axes de recherche pour les cinq prochaines années. C'est une démarche qui n'existait pas auparavant et dont l'objectif est d'afficher une réflexion globale de la recherche menée au LCTS et non une juxtaposition de sujets de thèse, comme on a pu nous le reprocher par le passé. Elle a eu le mérite de permettre à certains chercheurs, tels que comme moi, de devenir force de proposition. Elle permet de contrebalancer le poids des partenaires industriels dans le choix des sujets de recherche. Celui-ci pouvait en effet parfois limiter notre ouverture vers l'extérieur et nos velléités d'explorer des voies plus amont, plus innovantes ou plus risquées, ce qui avait été mentionné lors de l'évaluation par l'AERES en 2010.*

*J'ai animé deux groupes de réflexion sur les « matériaux désordonnés » et les « céramiques alvéolaires ». Il en a résulté deux axes de recherche qui ont été retenus parmi les six qui seront présentés à l'occasion de la prochaine évaluation par le HCERES. J'ai repris la structure de ces projets dans ce qui suit. Le premier : « céramiques désordonnées dans les composites à matrices céramiques », s'inscrit dans la logique de ce qui est présenté dans le chapitre 8. Il vise à une meilleure compréhension de la structure et du comportement des céramiques désordonnées métastables présentes dans les CMC, mais aussi à explorer des combinaisons chimiques originales et prometteuses pour les composites. Le second projet : « Elaboration de céramiques alvéolaires à partir de précurseurs ligno-cellulosiques », est encore plus en rupture avec les activités du LCTS (essentiellement centrées autour des CMC et des C/C). Il a germé suite aux travaux de thèse de S. Delettrez sur la densification de mousses de carbone par CVI (chapitre 5) et une réflexion sur le matériau dit « buffer » dans les gaines de combustibles nucléaires (suscitée dès 2012 par le CEA-DEN). Malgré le retrait de la DEN du laboratoire, ce projet a pris beaucoup plus d'ampleur avec la collaboration de deux laboratoires, respectivement spécialistes de la synthèse de structures de nanocellulose (LCPO) et de la mise en forme de matériaux architecturés par congélation (LSFC). Il est à noter que la mise en avant par les chercheurs du LCTS de leurs travaux prospectifs, même amont et parfois en rupture, n'est pas incompatible avec les intérêts et le fonctionnement de nos partenaires. Les deux axes de recherches que je propose ici ont attiré l'attention d'Herakles et du CEA puisqu'ils ont proposé de financer deux thèses en 2015 respectivement sur les revêtements CVD dans le système Si-O-N pour les CMC et sur les céramiques alvéolaires pour la conversion de l'énergie solaire.*



## **Introduction**

Les principales voies d'élaboration des fibres et des matrices céramiques sont la pyrolyse de polymères organosiliciés et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Ces procédés conduisent généralement à des matériaux différents de ce qui est attendu à l'équilibre thermodynamique, c.-à-d.  $\text{SiC}_\beta$ , le graphite, le quartz,  $\text{B}_4\text{C}$  rhomboédrique... Les matériaux sont dans le meilleur des cas partiellement cristallisés, souvent avec des grains de taille nanométrique. Ils sont aussi très fréquemment riches en « phases » secondaires désordonnées, tel le carbone libre hexagonal dans les fibres Si-O-C, voire complètement amorphes, telles l'oxycarbure de silicium  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  dans les fibres Si-O-C, ou le carbure de bore  $a\text{-B}_x\text{C}$  dans les dépôts B-C ou Si-B-C [Laf89, Pal12, Pal13]. Comme dans les vitrocéramiques, la phase secondaire amorphe est parfois abondante au point de constituer une matrice vitreuse entourant les nano-cristallites, l'ensemble formant un continuum chimique [Laf89].

Du fait de leur caractère amorphe et parfois hétérogène, la description chimique et structurale de ces matériaux est, à quelques exceptions près [Laf89, Pal13, Kro10], encore imprécise. Cette lacune est due à la difficulté de l'analyse de l'environnement local, qui nécessite des moyens lourds et des exploitations parfois délicates (NMR du solide, EXAFS, EXELFS, diffusion des neutrons...). Plus récemment, la modélisation *ab initio* de la structure du matériau [Pal13, Kro10], le calcul de ses propriétés spectrales de vibration [Laz99-Vas00], NMR [Pal13, Mau01], optiques ou électroniques [Sei12] et enfin la comparaison entre les résultats expérimentaux et issus des modèles, ont permis une description beaucoup plus précise de la structure locale des phases et de la microstructure des matériaux.

L'état amorphe des phases pures covalentes (Si, carbure de silicium ou de bore), peut se traduire par des propriétés physiques (électroniques, optiques, thermiques, mécaniques) qui peuvent être très différentes de celles du monocristal ou du solide polycristallin. Celles des matériaux polyphasés non cristallins sont encore plus atypiques. Le caractère métastable de certaines phases se traduit en outre par un comportement irréversible à haute température. Ces matériaux sont enclins à une évolution structurale, voire une décomposition chimique au delà de leur température maximale d'élaboration, pour évoluer vers les phases attendues à l'équilibre thermodynamique. Ils sont également plus réactifs à haute température vis-à-vis de milieux gazeux, liquide ou solide, que les mélanges équivalents des phases à l'équilibre. Enfin, l'évolution chimique ou structurale qu'ils subissent a des répercussions importantes sur leurs propriétés mécaniques à haute température. Hormis quelques exceptions [Ish98, Lip97], la décomposition chimique avec production de gaz [Mah84] provoque un effondrement des propriétés mécaniques [Ben91]. Une simple évolution structurale, avec formation de phases cristallisées au dépend de l'amorphe ou une croissance des grains, est généralement moins catastrophique. Elle peut se traduire néanmoins par un régime transitoire dans le temps du comportement thermomécanique, dû à une augmentation de la viscosité au cours du temps [Jia93, Mic07].

Ce projet vise tout d'abord à une meilleure compréhension des relations structure-propriétés de matériaux déjà existants et entrant dans trois familles principales des constituants des composites à matrice céramique (CMC) à savoir : (1) les céramiques Si-O-C : matrices d'oxycarbure de silicium et fibres céramiques bases SiC nano-cristallisées, (2) les céramiques (Si)-B-C : matrices autocatrisantes binaires B-C ou ternaires Si-B-C et (3) le carbone hexagonal substitué par le bore  $h\text{-CB}_x$  : interphases pyrocarbone additionnée de bore.

Les objectifs sont les suivants :

- (1) la détermination, par comparaison modèles/expériences, de la structure de ces matériaux désordonnés en termes de liaisons chimiques (environnements atomiques locaux) et à l'échelle du nanomètre (organisation en clusters, cristallites, joints de grains, sous-domaines, etc.).
- (2) la mise en relation de ces structures avec les propriétés physiques et la réactivité chimique des matériaux.

-(3) la mise en évidence des mécanismes responsables de la réorganisation structurale à haute température et éventuellement sous contrainte thermomécanique.

Nous avons vu que même si les céramiques désordonnées ou amorphes peuvent paraître attrayantes, par exemple en termes de contrainte à rupture, elles sont le plus souvent pénalisantes pour des CMC à chaud. L'étude présentée au chapitre 8 sera étendue à d'autres céramiques désordonnées ayant des compositions originales et entrant soit dans les systèmes chimiques décrits plus haut, soit dans de nouveaux systèmes. L'objectif est d'étendre les connaissances acquises pour un système considéré ou bien d'explorer de nouveaux systèmes qui pourraient conduire à des propriétés originales et attractives pour les CMC. Dans le premier cas, on pourra par exemple étudier la transition entre les phases  $h\text{-CB}_x$  et  $a\text{-B}_xC$ , pour des compositions intermédiaires entre la plus riche en bore ( $x \approx 0,25$ ) connue pour la première phase et la plus riche en carbone ( $x \approx 2$ ) observée pour la seconde. Dans le second cas, on pourra par exemple s'intéresser au système Si-O-N.

## Contexte

### *Céramiques issues de polymères*

Les verres d'oxycarbures de silicium ( $\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) ont été très largement étudiés, en particulier par NMR du solide [Boi94, Sor95, Pan99]. C'est en effet la technique de prédilection d'analyse (quantitative) de l'environnement local du silicium dans l'oxycarbure ( $\text{SiO}_n\text{C}_{4-n}$ ,  $0 \leq x \leq 4$ ), et du carbone dans l'oxycarbure ( $\text{CSi}_4\text{-sp}^3$ ) ou le carbone libre ( $\text{CC}_3\text{-sp}^2$ ). Ces études ont permis notamment de mettre en évidence des redistributions des environnements mixtes lors de traitements thermiques, l'oxycarbure riche en oxygène tendant à se ségréger en oxycarbure riche en carbone (voire des clusters de SiC) et en  $\text{SiO}_2$  [Boi94, Sor95, Pan99]. Les études NMR n'ont pas pu véritablement élucider si la phase carbone libre hexagonal est liée ou non à l'oxycarbure, ni son organisation à plus grande échelle (en îlots isolés ou en réseau). Des modèles structuraux approximatifs voire hypothétiques ont été proposés [Pan99], considérant parfois des méthodes expérimentales indirectes [Sah06].

La structure locale et la microstructure d'un large éventail de fibres Si-O-C ont été caractérisées par NMR du solide, XPS, XRD et TEM (voir chapitre 1) [Puy12], en complément des travaux bien connus sur la fibre Nicalon, qui avaient permis d'élaborer le modèle structural de fibre Si-O-C le plus détaillé à ce jour [Laf89]. En parallèle, les cinétiques de réaction de ces fibres vis-à-vis du dioxygène et du dichlore ont été étudiées [Bri10, Maz12]. Celles-ci varient considérablement avec la composition et la structure des fibres. La cinétique d'oxydation est contrôlée par la nature de la silice formée en surface (qui dépend elle-même de la composition des fibres) et la température. La cinétique de réaction avec  $\text{Cl}_2$  est, elle, principalement liée à l'environnement local ( $\text{SiO}_n\text{C}_{4-n}$ ) du silicium (voir chapitre 1).

P. Kroll a réalisé des modélisations par dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) d'oxycarbures de silicium, plus ou moins riches en clusters de SiC et de carbone libre hexagonal [Kro10]. Dans ses modèles, la distorsion du réseau amorphe augmente avec la proportion de SiC. Ainsi pour une quantité de SiC élevée, le système tendrait à évoluer en clusters de SiC entourés de  $\text{SiO}_2$  amorphe. Ses calculs suggèrent que les bords des clusters de carbone sont plus probablement non liés à la phase oxycarbure amorphe. Les tétraèdres riches en oxygène, plus flexibles, se placent plutôt au voisinage de l'interface (libre) entre oxycarbure et carbone libre. La présence d'hydrogène limitant les liaisons pendantes stabiliserait encore le système. P. Kroll s'est également intéressé à la modélisation par une approche atomistique de nano-cristallites de silicium dans des matrices  $\text{SiO}_2$  [Sei12]. Comme on peut s'y attendre, l'agencement des phases (la distance entre cristallites de Si) influe sur les propriétés électroniques, diélectriques et optiques.

### *Revêtements céramiques issus de la voie gazeuse*

Des revêtements B-C et Si-B-C de différentes compositions ont été préparés par CVD et leur structure locale et à plus grande échelle caractérisée par NMR du solide, XANES, spectroscopie Raman, diffusion des neutrons, XRD (voir chapitre 8).

Les céramiques B-C après élaboration sont entièrement amorphes malgré leur excès de carbone ( $a\text{-B}_x\text{C}$ ,  $2 < x < 4$ ). Les analyses concluent à une organisation à la fois similaire (icosaèdres  $\text{B}_{12-n}\text{C}_n$ ) et différente (environnements trivalents du bore) de celle de  $\text{B}_4\text{C}$  rhomboédrique. Par comparaison des données expérimentales de NMR et de diffusion de neutrons avec les données obtenues à partir d'un modèle construit par trempe de liquide, la présence d'icosaèdres de type  $\text{B}_{11\pm 1}\text{C}_{1\pm 1}$  a été clairement démontrée dans le matériau tel que préparé par CVD. Ces travaux ont également confirmé la présence d'environnements trivalents du bore  $\underline{\text{B}}\text{C}_3$  et tétraédriques du carbone  $\underline{\text{C}}\text{B}_4$ , reliant les icosaèdres et préfigurant une phase amorphe virtuelle «  $\text{B}_4\text{C}_3$  » (des phases cristallines ayant cette composition, dérivées des structures de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ont été proposées il y a quelques années sur une base de calcul AIMD [Gao07, Guo07]). La relative stabilité de cet édifice explique l'absence des phases  $\text{B}_4\text{C}$  et  $h\text{-C}$ . Un autre résultat marquant de cette étude est l'absence de chaînes linéaires  $\text{C}\text{-}\underline{\text{B}}\text{-C}$ , confirmée à la fois par la modélisation, la diffusion des neutrons [Pal13] et la NMR du bore [Tru13].

Les céramiques Si-B-C contiennent des clusters de  $\text{SiC}_\beta$  de très petite taille ( $\leq 1$  nm), qui semblent inclus dans la même phase amorphe associant environnements  $\underline{\text{B}}\text{C}_3$  et  $\underline{\text{C}}\text{B}_4$ , avec peu ou pas d'icosaèdres, les deux phases carbures étant liées par des environnements tétraédriques mixtes  $\underline{\text{C}}\text{Si}_4\text{-}_n\text{B}_n$  à l'interface.

Lors d'un post-traitement thermique, la structure de la phase  $a\text{-B}_x\text{C}$  dans les céramiques B-C et Si-B-C évolue progressivement à température croissante [Pal12]. On observe successivement une réorganisation de la phase  $a\text{-B}_x\text{C}$  ( $1000 < T < 1100^\circ\text{C}$ ) avec une légère densification de la céramique, l'apparition du carbone libre ( $1150 < T < 1300^\circ\text{C}$ ) avec diminution de la densité, et enfin la cristallisation de  $\text{B}_4\text{C}$  ( $T > 1250^\circ\text{C}$ ). Dans Si-B-C, la taille des cristallites de SiC croît progressivement à partir de  $1250^\circ\text{C}$ . La structure évolue avec une cinétique rapide vers un état final qui dépend de la température. L'évolution structurale se traduit par un comportement thermomécanique à chaud (module de Young, dilatation thermique, comportement au fluage) très complexe (voir chapitre 8).

Les revêtements  $h\text{-CB}_x$  ont été étudiés par de nombreux auteurs [Jac96, Ott98, Shi00, Ser00], en particulier en tant que matériau d'interphase des CMC [Jac96]. A faible concentration, le bore se substitue au carbone dans des sites  $\underline{\text{B}}\text{C}_3$  ( $\text{sp}^2$ ) et la structure à plus grande échelle reste hexagonale et turbostratique [Jac96, Ott98, Shi00]. Les spectres ELNES du seuil  $\text{B}_{1s}$  ont alors une signature caractéristique  $\text{sp}^2$  [Ser00] distincte de celle des spectres XANES- $\text{B}_{1s}$  des céramiques  $a\text{-B}_x\text{C}$ , qui traduit une différence dans la nature de l'environnement trigonal  $\underline{\text{B}}\text{C}_3$  selon qu'il se trouve dans un arrangement périodique hexagonal ou isolé dans la phase amorphe. A concentration en bore plus élevée, le caractère hexagonal disparaît progressivement [Jac96, Ott98, Shi00, Ser00] au profit d'une phase désordonnée riche en bore, avec des liaisons davantage caractéristiques de celles d'un carbure [Ser00]. L'organisation structurale et texturale des interphases  $h\text{-CB}_x$  est favorisée par la substitution du C par le B et est maximale pour une concentration d'environ 8% at. de B. La résistance à l'oxydation est alors plus grande que celle du PyC au moins sous air sec [Jac96].

Les revêtements Si-O-N, qui sont généralement amorphes (oxynitrides de silicium  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) et transparents, ont fait l'objet de nombreuses études pour des dispositifs électroniques, diélectriques, optiques ou mécaniques (MEMS, stockage de données) [Wor02, Hus07, Moi95, Don12]. Sous forme fibreuse, ces matériaux ont été caractérisés de manière détaillée [Cho98a-b]. La NMR du solide a montré que la structure locale est analogue à celle de l'oxycarbure amorphe, avec un environnement du silicium tétraédrique mixte  $\underline{\text{Si}}\text{O}_n\text{N}_{4-n}$  (associé à  $\underline{\text{N}}\text{Si}_3$  et  $\underline{\text{O}}\text{Si}_2$ ) [Cho98a]. La distribution de l'azote et de l'oxygène est aléatoire et dépend de la teneur en oxygène. Ces matériaux ont des caractéristiques mécaniques particulièrement élevées [Cho98b]. Ils sont instables sous atmosphère inerte au-delà de  $1400^\circ\text{C}$  mais chimiquement et mécaniquement stables jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$  sous 1 bar d' $\text{N}_2$ , et subissent une faible cristallisation de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Comme  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , ces matériaux ont une résistance à l'oxydation élevée (supérieure à celle de Si et SiC), notamment à basse température [Cho00].

## Problématique

La structure des céramiques Si-O-C (en particulier des fibres) et Si-B-C est encore à préciser. Pour cela, la confrontation entre modèles et résultats expérimentaux (notamment les fonctions de distribution de paires PDF issues de la diffusion des neutrons, mais aussi les spectres NMR ou éventuellement ELNES ou XANES) est particulièrement utile. A titre d'exemple, les modèles de structure des céramiques Si-B-C, générés en imposant une taille de cristallites de SiC de 1 nm (obtenue par XRD) donnent une contribution trop importante des distances de SiC dans les PDF calculées par rapport aux données expérimentales. Les spectres  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR de ces matériaux montrent une contribution plus importante des environnements  $\text{BC}_3$  par rapport aux sites icosaédriques que dans les céramiques B-C, ce qui coïncide avec les premiers modèles, même imparfaits, de Si-B-C. Comme pour  $\alpha\text{-B}_x\text{C}$  [Pal13], le calcul des spectres NMR serait particulièrement utile pour valider cette hypothèse. Les tentatives d'analyses  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR des céramiques B-C n'ont pas permis de confirmer l'existence d'environnements caractéristiques de type  $\text{CB}_4$  ( $\text{sp}^3$ ) dans la phase  $\alpha\text{-B}_x\text{C}$ , ni même de sites  $\text{CC}_3$  ( $\text{sp}^2$ ) dans la céramique après recuit. Le calcul des spectres NMR permettrait peut-être de savoir si l'absence de signal est due à une distribution en déplacement chimique très large dans  $\alpha\text{-B}_x\text{C}$ .

Si la structure des céramiques Si-O-C ( $\text{SiO}_x\text{C}_y + \text{SiC}$  ou  $\text{SiO}_x\text{C}_y + h\text{-C}$ ) a été modélisée par P. Kroll, celle des fibres Si-O-C ne l'a pas encore été, probablement parce que cela nécessiterait de prendre en compte un trop grand nombre d'atomes pour être représentatif de toutes les phases et de la taille et l'agencement de leurs domaines respectifs. En revanche, l'étude des interfaces entre phases cristallisée et amorphe ( $\text{SiC}/\text{SiO}_x\text{C}_y$  ou  $h\text{-C}/\text{SiO}_x\text{C}_y$ ) pourrait être réalisée. Cette approche permettrait, là encore en comparant les résultats  $^{29}\text{Si}$  et  $^{13}\text{C}$ -NMR issus des modèles et expérimentaux, de confirmer ou d'infirmer l'existence d'un continuum chimique entre SiC et  $\text{SiO}_x\text{C}_y$ , l'absence de liaisons entre  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  et  $h\text{-C}$  et la présence d'atomes d'hydrogène aromatique liés à  $h\text{-C}$ .

Plusieurs compositions de céramiques B-C et Si-B-C ont été explorées. La structure locale de certaines d'entre elles a été caractérisée. Les évolutions des caractéristiques spectrales NMR et XANES avec la composition chimique sont cohérentes avec les conclusions données ci-dessus. Ainsi, la proportion de sites  $\text{BC}_3$  augmente avec le taux de carbone dans B-C et de SiC dans Si-B-C. De même, les contributions des distances caractéristiques de SiC sur les PDF augmentent avec la proportion de SiC. Il serait bien entendu intéressant de réaliser des modèles de ses structures et d'en calculer les caractéristiques spectrales et de diffraction pour les comparer à l'expérience.

L'évolution de la structure des céramiques B-C et Si-B-C avec la température et la durée de traitement est très complexe. Les analyses de la structure locale des matériaux traités thermiquement n'ont été réalisées qu'après un recuit à haute température ( $1300^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ ), le matériau étant alors entièrement cristallisé, mais pas au cours des stades intermédiaires de la réorganisation structurale. La caractérisation et la modélisation de la structure de ces matériaux à ces différents degrés d'organisation seraient bien entendu utiles pour proposer à terme un mécanisme de (re)cristallisation des phases.

Des tentatives de mesures de la cinétique *in situ* de la réorganisation structurale des céramiques B-C et Si-B-C ont été faites, notamment par XRD à HT (*collaboration avec G. Matzen du CEMHTI à Orléans*), mais elles n'ont pas pu aboutir par manque de temps et de moyens adaptés.

Des essais mécaniques des fibres Si-O-C et des revêtements céramiques B-C et Si-B-C ont été réalisés à température ambiante et à chaud. Ne serait-ce que dans le cas de la densité et du module d'élasticité à température ambiante, les contributions des différentes phases et interfaces s'avèrent extrêmement complexes à appréhender. A plus forte raison, la réorganisation à haute température se traduit par un comportement à chaud tout à fait inhabituel. C'est par exemple le cas de la densité, dont l'évolution en fonction du temps et de la température peut fortement fluctuer (voir chapitre 8).

## Démarche

Des échantillons (couches minces et poudres) seront préparés par CVD dans les systèmes  $h\text{-CB}_x$ , B-C et Si-B-C, avec différentes compositions et températures d'élaboration. Ils seront également post-traités à des températures intermédiaires entre  $1000$  et  $1400^\circ\text{C}$ .

Des revêtements amorphes ou nano-cristallisés seront élaborés par CVD dans les systèmes suivants :  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$  :  $\text{SiO}_2$  amorphe + Si),  $\text{SiO}_{2x/(1+y)}\text{C}_{(1-x)/(1+y)}$  ( $0 < x < 1$  ;  $y > 0$  :  $\text{SiO}_{2x}\text{C}_{1-x}$  amorphe + Si) et  $\text{SiO}_{2x}\text{N}_{4(1-x)/3}$  ( $0 < x < 1$ ). Ces systèmes chimiques n'ont jamais été explorés par CVD au LCTS. L'introduction d'azote et d'oxygène dans la matrice nécessitera la recherche et la mise en œuvre de précurseurs appropriés.

Les échantillons seront caractérisés par diffusion des neutrons (PDF), NMR ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ , en collaboration avec C. Gervais et F. Babonneau du LCMCP-UPMC à Paris), XANES ( $\text{B}_{1s}$ ,  $\text{C}_{1s}$ , via une demande de temps de faisceau à SOLEIL à Gif-sur-Yvette), ELNES (en collaboration avec V. Serin du CEMES à Toulouse [Tor14]), voire EXAFS (PDF du  $\text{Si}_{1s}$  via SOLEIL).

Des modélisations AIMD des structures seront réalisées par trempes de liquides purs, de liquides et de clusters ( $h\text{-C}$ , Si cubique ou  $\text{SiC}_\beta$ ) ou d'interfaces liquide/cristal et les facteurs de structure et les PDF en seront déduits. Les propriétés élastiques (module de Young, coefficient de Poisson) de ces structures modèles amorphes ou partiellement cristallisées seront calculées. Les spectres NMR ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ ) seront également calculés à partir des modèles structuraux (en collaboration avec L. Trufflandier de l'ISM à Talence). Enfin l'ensemble des données calculées (PDF, spectres ELNES et NMR, module élastique) seront comparées avec les données expérimentales.

Des analyses *in situ* de la cinétique de l'évolution structurale seront réalisées pour l'ensemble des céramiques. Pour cela plusieurs voies sont possibles : (1) la mesure *in situ* de caractéristiques structurales (XRD et spectroscopie Raman à haute température, en collaboration avec G. Matzen et P. Simon du CEMHTI à Orléans), (2) des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) à vitesse de chauffe variable (pour la détermination des énergies d'activation de cristallisation, par ex. par la méthode de Kissinger [Kis56]) et (3) des mesures *in situ* des PDF (en collaboration avec H. Fischer de l'ILL à Grenoble).

Les propriétés élastiques (module, dureté) des revêtements seront caractérisées par nano-indentation. Des revêtements seront réalisés sur des monofilaments en vue de caractérisations mécaniques à l'ambiante et à chaud sous atmosphère inerte (module de Young, dilatation longitudinale, résistance au fluage).

Des mesures de cinétique d'oxydation des revêtements céramiques  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ),  $\text{SiO}_{2x/(1+y)}\text{C}_{(1-x)/(1+y)}$  ( $0 < x < 1$  ;  $y > 0$ ) et  $\text{SiO}_{2x}\text{N}_{4(1-x)/3}$  ( $0 < x < 1$ ) seront réalisées. Une méthode originale a été développée au LCTS permettant le suivi *in situ* de la croissance de l'oxyde en régime passif [Bri13]. Les cinétiques obtenues seront comparées à celles de Si, SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , des fibres céramiques et des verres d'oxycarbure de silicium.

#### Actions entreprises en 2013-2014 et prévues à partir de 2015

Le présent projet a été retenu parmi les futurs axes de recherche proposés au LCTS pour les cinq prochaines années. Suite à ces discussions menées en interne à partir de 2013, une pré-proposition a été déposée suite à l'AAP Générique de l'ANR fin 2013, dans le cadre d'un PRC. Ce projet (dont j'étais le porteur) était intitulé « N3C : Non-Crystalline Covalent Ceramics for High Temperature Uses ». Il associait l'ISM (L. Trufflandier), le LCMCP (C. Gervais), le CEMES (V. Serin), et l'ILL (H. Fischer), pour leurs compétences respectives dans le domaine du calcul *ab initio* des propriétés spectroscopiques (NMR, Raman, ELNES, XANES), des analyses par NMR du solide, TEM et ELNES et diffusion des neutrons. Il n'a malheureusement pas été retenu par l'ANR.

Toujours dans le cadre des échanges sur les futurs axes de recherche de LCTS et sur les futurs sujets de thèses, une partie de ce projet a attiré l'attention d'Herakles (HKS). HKS développe pour ses applications aéronautiques des procédés d'élaboration de matrice céramique par infiltration/réaction par le silicium liquide (MI/RMI). Le  $\text{Si}_{(l)}$  s'avère très agressif vis-à-vis de l'interphase et des fibres lors de l'infiltration à haute température ( $T \approx 1450^\circ\text{C}$ ).  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et les oxynitrures de silicium (Si-O-N) présentent une excellente inertie chimique et une résistance à l'oxydation remarquable dans la gamme  $800\text{-}1300^\circ\text{C}$  (Fig. P1-1) [Cho00].

Tout porte à croire que des revêtements CVD Si-O-N protégeraient efficacement l'interphase et les fibres à la fois contre le  $\text{Si}_{(l)}$ , lors du procédé RMI et vis-à-vis de l'oxygène, sous sollicitation à chaud sous air. HKS a donc décidé de financer une thèse à la rentrée 2015 visant à étudier (1) la

CVD de céramiques dans les systèmes Si-N et Si-N-O, (2) l'aptitude à la CVI des différents systèmes chimiques et (3) la composition, la structure locale, les propriétés mécaniques, la résistance à l'oxydation et la réactivité vis-à-vis du Si<sub>(l)</sub> des revêtements. Cette thèse sera encadrée par S. Jacques et moi-même.

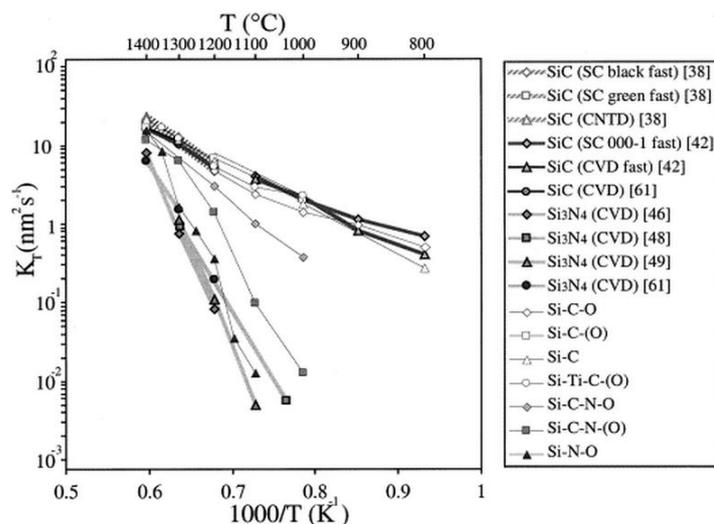


Figure P1-1 : Cinétique d'oxydation parabolique ( $K_T$ ) sous oxygène pur ( $P = 100$  kPa) de céramiques Si-(C)-(N)-(O) [Cho00]

La publication des travaux de C. Pallier dans une revue à fort impact [Pal13] a attiré l'attention de S. King, chercheur à Intel Corporation à Hillsboro (USA). Intel développe des couches minces à faible constante diélectrique pour des dispositifs en microélectronique. Si les matériaux les plus étudiés actuellement sont Si-O-C-(H) et Si-O-N, Intel collabore par ailleurs avec des chercheurs de l'Université du Missouri sur des revêtements de carbure de bore amorphes  $B_xC:H_y$  élaborés par PECVD à partir d'orthocarborane [Paj11]. S. King souhaitait évaluer le comportement diélectrique des dépôts  $a-B_xC$  déposés au LCTS par CVD thermiques. Des échanges d'échantillons et de caractérisations ont donc débuté en 2013 entre Intel, l'U. du Missouri et le LCTS, dans le simple cadre d'une collaboration scientifique. Ces travaux devraient permettre d'étendre le champ d'application des matériaux étudiés au LCTS et les relations entre synthèse, structure et propriétés. Les premiers résultats montrent que les propriétés électriques dépendent largement de la composition et la structure des dépôts.  $a-B_xC$  présente un caractère fortement isolant, mais l'apparition de clusters de  $C-sp^2$  à haute température et faible temps de séjour accroît considérablement le courant de fuite (Fig. P1-2). Ces résultats devraient faire l'objet d'une communication cette année à EuroCVD 20 à Sempach.

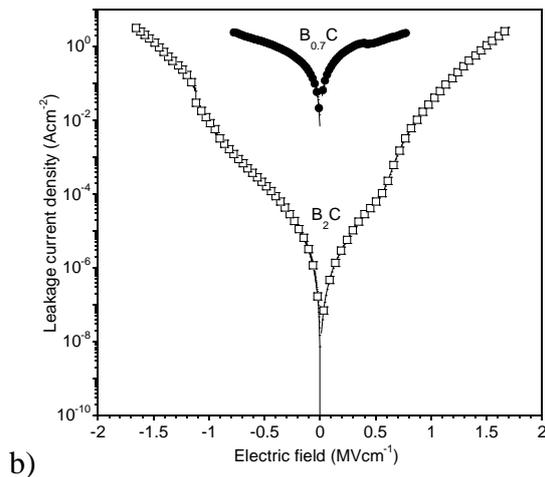
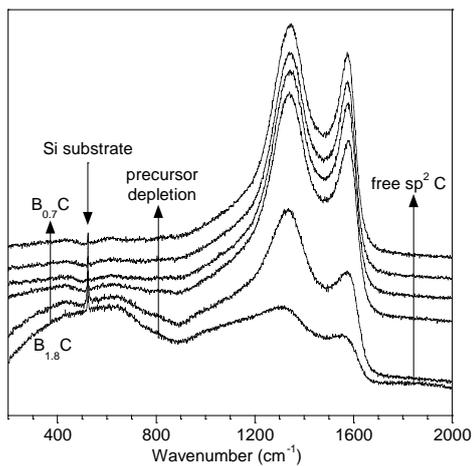


Figure P1-2: a) profil Raman montrant l'effet de l'appauvrissement de la phase gazeuse sur la structure et la composition des dépôts B-C, b) influence de la composition sur le courant de fuite



## **Introduction**

Les composites à matrices (CMC) sont parmi les plus abouties des céramiques structurales réfractaires. Grâce à leur renfort de fibres longues, leur interphase et leurs couches de protection anti-oxydation, ils combinent résistance à rupture élevée, tolérance à l'endommagement mécanique et résistance à la corrosion. En revanche, du fait de leur faible limite élastique et de leur rigidité élevée, ils demeurent sensibles à la fissuration matricielle. L'endommagement peut intervenir même en absence de contrainte extérieure, en cas de fort gradient thermique. La fissuration altère alors la conductibilité thermique et la résistance à la corrosion des CMC de manière significative.

Les céramiques alvéolaires à porosité ouverte ont démontré leur intérêt à la fois dans des domaines très vastes comme le génie des procédés (filtration, catalyse hétérogène, combustion), l'énergie (échangeurs de chaleur, absorbeurs solaires), le biomédical (régénération tissulaire), mais aussi pour des niches technologiques (rentrée atmosphérique, absorption de choc). L'introduction de matériaux poreux dans des structures céramiques ou CMC devrait permettre d'associer des caractéristiques qui sont souvent incompatibles (par ex. perméabilité avec résistance ou rigidité). Un bon exemple peut être trouvé dans la problématique du gainage du combustible nucléaire pour les réacteurs à neutrons rapides et refroidis à l'hélium. Il est en effet apparu nécessaire d'introduire à l'intérieur de la gaine en CMC un matériau dit « buffer » à la fois réfractaire, résistant au flux de neutrons et à de fortes déformations, perméable aux gaz et ayant une forte conductivité thermique [Zab07].

## **Contexte**

La maîtrise de l'architecture, de la composition et la densité relative des matériaux alvéolaires permet d'ajuster leurs propriétés pour atteindre le meilleur compromis pour l'application visée. Cette approche a été appliquée au LCTS pour le renforcement de mousses de carbone vitreux à forte porosité ouverte (voir chapitre 5). L'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) de pyrocarbone et de carbure de silicium permet d'ajuster précisément la densité relative des mousses et ainsi leur résistance à l'écrasement, l'énergie dissipée, leur perméabilité et leur diffusivité thermique [Del08]. Lors de cette étude de mousses de différentes tailles de pores, est apparu l'intérêt de réduire l'échelle des cellules constituant la mousse, non seulement en cas de faible épaisseur du matériau poreux, mais aussi pour accroître le niveau et la stabilité de la contrainte à l'écrasement. La problématique buffer a conduit à envisager d'autres structures poreuses ayant des cellules de taille homogène mais de quelques dizaines de microns seulement, contre plusieurs centaines dans le cas des mousses de carbone. L'intérêt de réduire l'échelle de la porosité ne se limite pas à l'application buffer. A densité relative constante, elle conduit non seulement à une amélioration des propriétés mécaniques, mais aussi à une surface d'échange supérieure ainsi qu'une diffusivité thermique et une perméabilité au gaz plus faibles [Del08]. De telles caractéristiques peuvent être avantageuses pour des supports de catalyseurs ou des isolants thermiques. Diverses structures organiques poreuses de nature ligno-cellulosiques peuvent être envisagées en guise de précurseurs, la méthode de synthèse des structures carbonées demeurant la même que celle des mousses de carbone, par pyrolyse de polymères réticulés.

### *Matériaux alvéolaires ligno-cellulosiques*

Certaines essences de bois (balsa, pin, liège) présentent une structure en canaux parallèles de plusieurs dizaines de microns de diamètre, proche d'un nid d'abeilles [Gib01]. Ce type d'architecture aux propriétés isotropes transverses, présente un intérêt pour bon nombre d'applications. Le papier, qui est constitué d'un enchevêtrement aléatoire de fibres cellulosiques, peut également servir de précurseur. La taille des pores, en partie liée à la dimension des fibres, est toutefois assez élevée et irrégulière. Par ailleurs, l'épaisseur de la feuille de papier elle-même est relativement limitée.

D'autres matériaux cellulosiques, eux aussi issus de fibres végétales, mais de plus petites dimensions que les fibres de papier, font actuellement l'objet d'actives recherches [Seb12, Tin12]. Les nanofibrilles de cellulose (NFC) sont préparées par fractionnement mécanique de fibres végétales. Elles sont constituées de cellulose pure (sans lignine ni hémicellulose). Leur diamètre est de quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres et leur longueur de plusieurs microns ou dizaines de microns. Les suspensions aqueuses de NFC, qui sont interconnectées et très hydrophiles, forment spontanément un gel qui peut être transformé en aérogel par congélation-lyophilisation ou par traitement sous CO<sub>2</sub> supercritique [Tin12, Zha13]. Selon la vitesse de congélation, des mousses de structure différente sont obtenues, nanofilamentaires ou sous forme de cellules allongées à parois continues [Zha13]. Il est aussi possible de fonctionnaliser les NFC en faisant réagir les nombreux groupements hydroxyles de surface. En particulier, le traitement de silylation (par le méthyltriméthoxysilane), qui conduit à la formation d'un revêtement homogène de polysiloxane, confère aux NFC un caractère hydrophile et un meilleur rendement lors de la pyrolyse [Zha13].

Les nanocristaux de cellulose (CNC), obtenus par traitement acide de fibres cellulosiques, sont une forme encore plus divisée que les NFC. Ce sont des cristaux de cellulose I (la structure naturelle) de 5 à 20 nm de diamètre et de longueur variant entre 100 nm et 1-2 µm. Des travaux récents ont montré qu'il est aussi possible de synthétiser des mousses de CNC préalablement silylés, qui présentent une structure régulière avec des cellules de quelques dizaines de microns de diamètre.

### *Pyrolyse et carbonisation*

La première étape de transformation des structures cellulosiques (bois, papier, mousses de NFC ou de CNC) consiste en un traitement thermique sous atmosphère contrôlée, aboutissant ainsi aux structures carbonées. Ses conditions sont choisies de sorte à conserver fidèlement la forme initiale et à introduire le moins de défauts possible (fissures, porosités). Les mécanismes de pyrolyse de matériaux cellulosiques sont étudiés depuis de nombreuses années. Le comportement de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine sont assez distincts. La cellulose pure et cristallisée se décompose brusquement entre 315 et 420°C et son taux de coke est le plus faible des trois précurseurs (< 10% à 900°C) [Yan06, Bac73]. Il se produit une déshydratation suivie d'une scission des chaînes polymériques pour former des produits volatils et des goudrons. L'hémicellulose se décompose à plus basse température (220°C) mais son taux de résidu est plus élevé que celui de la cellulose. La perte de masse de la lignine est la plus progressive (de 150 à 900°C) et elle aboutit au taux de coke le plus élevé des trois matériaux cellulosiques (40%).

Même si leurs propriétés mécaniques étaient médiocres, les toutes premières fibres de carbone ont été obtenues à partir de cellulose naturelle. Des fibres de carbone de plus haute résistance mécanique ont été fabriquées par la suite à partir de fibres de cellulose régénérée (viscose ou rayonne) [Bac73, Shi69]. Celluloses naturelle et régénérée se distinguent par leur structure cristallographique. La première (I) est moins stable que la seconde (II) qui contient davantage de liaisons hydrogène via un agencement tridimensionnel des chaînes linéaires. Les fibres de cellulose II présentent toutefois une moins bonne rigidité car dans les fibres naturelles les chaînes sont parallèles entre elles. Si le lien entre structure et propriétés mécaniques des fibres de cellulose est assez évident, les relations entre les propriétés initiales à l'état organique et après pyrolyse, à l'état de fibres de carbone, ne sont pas clairement établies. L'étape de carbonisation, qui succède à la pyrolyse, correspond à la formation du réseau carboné. Si l'hydrogène et l'oxygène sont pratiquement éliminés vers 1000°C, la structure, la texture et la microporosité du matériau carboné ne cessent d'évoluer à plus haute température. A la fin des années 90, une étude au LCTS a montré l'intérêt d'additifs siloxane lors de l'élaboration des fibres de carbone ex-cellulose. L'addition d'une faible quantité d'huile ou de résine silicone à la surface de fibres de cellulose permet leur pyrolyse sous contrainte mécanique sans qu'elles ne rompent [Pla06]. Ce procédé permet l'obtention en continu de fibres de carbone aux propriétés améliorées à partir de celluloses de différentes natures (type I, II, voire III), ce qui est impossible en absence d'additif. Ce dernier empêche le collage des fibres entre elles, ce qui limite leur rupture prématurée. L'étirage mécanique

lors de la pyrolyse permet en outre d'accroître l'anisotropie des fibres de carbone et ainsi leur module de Young [Pla06]. Des interactions chimiques entre l'additif et la fibre aboutissent à la formation de liaisons de type siloxane entre les groupes aromatiques [Bir8]. Ceux-ci renforcent la surface de la fibre et favorisent les réarrangements des groupements carbonés, limitant l'apparition des défauts de surface et améliorant ainsi la résistance à rupture des fibres. Il est à noter que, même si elles n'ont pas lieu à la même température, les réactions mises en jeu ici sont analogues aux réactions de silylation mentionnées plus haut dans le cas des NFC et CNC.

#### *Céramisation et infiltration par voie gazeuse*

La transformation de matériaux carbonés en carbures réfractaires (principalement SiC et dans une moindre mesure TiC) est étudiée et pratiquée à l'échelle industrielle depuis de nombreuses années. Les procédés les plus classiques ont lieu à haute température ( $T > 1400^\circ\text{C}$ ) et font intervenir des réactions solide-liquide ou solide-gaz.

#### *Réaction avec $\text{Si}_{(l)}$ , $\text{Si}_{(g)}$ et $\text{SiO}_{(g)}$*

La réaction avec le silicium fondu est la plus courante. Ce procédé a été utilisé pour fabriquer des composites C/C-SiC à partir de composites C/C, des céramiques biomorphiques cellulaires à partir de bois et des mousses de SiC à partir de brai mésophasique [Gre98, Sch02, Yan08].  $\text{Si}_{(l)}$  pénètre par capillarité et réagit partiellement avec la matrice de carbone, par ex. issue de la pyrolyse d'une résine phénolique, pour former SiC. Le procédé est simple et relativement économique mais la réaction n'est souvent que partielle car la couche de SiC formée à l'interface C/ $\text{Si}_{(l)}$  fait obstacle à la diffusion et à la réaction de Si. Il reste donc parfois du carbone qui n'a pas été en contact avec  $\text{Si}_{(l)}$  ainsi que du silicium en excès. Dans les matériaux très poreux, la poudre de Si peut être introduite directement au sein de la porosité pour que la réaction soit plus homogène dans le volume. La poudre de silicium peut même être mélangée directement avec le précurseur de carbone, avant la mise en forme de la pièce et le traitement thermique [Win06, Zha09]. Des céramiques base SiC denses ont également été obtenues à partir de carbones microporeux synthétisés en partant de résines mélangées à des agents porogènes [Sin94, Mar08].

Une alternative à la voie liquide est la réaction avec la vapeur de silicium. Le matériau obtenu est cette fois-ci exempt de silicium libre mais la température appliquée doit être nettement plus élevée et la transformation du carbone en SiC n'est pas pour autant complète. L'infiltration par  $\text{Si}_{(g)}$  a été utilisée pour la synthèse de composites C/C-SiC et de céramiques alvéolaires issues de bois ou de mousses polymériques [Zho06, Vog02]. Si la synthèse de TiC à partir du titane métallique est possible, elle n'est pas couramment utilisée du fait de la température de fusion très élevée de Ti et de sa faible pression de vapeur.

Une autre méthode de transformation du carbone en SiC est la réaction avec le monoxyde de silicium gazeux à haute température :  $\text{SiO}_{(g)} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}_{(g)}$ .  $\text{SiO}_{(g)}$  est lui-même généré à haute température sous atmosphère inerte, directement à partir de «  $\text{SiO}_{(s)}$  » commercial [Oka94], ou en utilisant des mélanges précurseurs  $\text{Si} + \text{SiO}_2$  [Led88, Kel99, Vog01, Lee04] ou  $\text{SiC} + \text{SiO}_2$  [Pac00a-b]. Il est également possible de déposer  $\text{SiO}_2$ , par ex. par procédé sol-gel, afin qu'il réagisse directement avec le carbone du substrat [Vix97, Vix04, Gad08].  $\text{SiO}_{(g)}$  et  $\text{CO}_{(g)}$  sont produits simultanément dans les deux derniers cas. Le précurseur de  $\text{SiO}_{(g)}$  peut être disposé en amont du substrat carboné, autour (procédé de « pack-cémentation ») [Pac00a-b], voire au sein même du milieu poreux. Des résidus végétaux à base de carbone et de silice [Gor99, Neu12], des carbones biomorphiques ou à forte surface spécifique (pour la catalyse) [Led88, Kel99, Vog01] et des fibres [Lee04, Vix97, Vix04, Gad08] ont été transformés en SiC suivant ce procédé. La synthèse de TiC par réduction de  $\text{TiO}_2$  peut être également réalisée à haute température [Gad08]. Dans ce cas, il ne se forme pas d'oxydes de titane gazeux (analogues à  $\text{SiO}_{(g)}$ ) facilitant le transport du titane. Le revêtement oxyde (généralement issu d'un procédé sol-gel) réagit directement à la surface du carbone pour former TiC.

Les procédés faisant appel à  $\text{SiO}_{(g)}$  conduisent à des matériaux poreux de faible densité et friables. Le changement de volume important et l'absence de phase liquide induit une microfissuration de la

couche de SiC qui est préjudiciable aux caractéristiques mécaniques. L'utilisation de Si<sub>(l)</sub>, en revanche, aboutit à des matériaux denses et résistants [Sin03]. Son principal inconvénient est qu'il conduit le plus souvent à du carbone et du silicium isolés qui n'ont pu réagir ensemble.

### *RCVD, CVD et CVD-R*

Il existe d'autres procédés de transformation de matériaux carbonés en SiC ou en TiC utilisant la voie gazeuse. La réaction du carbone avec un halogénure gazeux tel que SiCl<sub>4</sub> ou TiCl<sub>4</sub>, en présence de H<sub>2</sub> afin de favoriser la réduction de Si ou de Ti, conduit à la formation d'une couche superficielle de carbure [Vin89-90, Bou90, Bak06, Bak08]. Ce procédé, assez similaire à la réaction avec SiO<sub>(g)</sub>, est nommé RCVD (ou RCVI), c.-à-d. « reactive chemical vapor deposition (ou infiltration) ». Il se distingue de la CVD (CVI) classique par le fait que le(s) gaz précurseur(s) réagisse(nt) avec le substrat de carbone. La réaction, qui démarre à partir d'environ 1000°C pour TiC et 1200°C pour SiC, est activée par la température et sa vitesse initiale dépend de la nature du carbone. La cinétique de croissance est généralement parabolique car le processus est limité par la diffusion du carbone à travers la couche de carbure [Vin89]. L'épaisseur de carbure formée (et donc le taux de conversion) est donc limitée à moins d'un micromètre pour SiC. De plus, comme pour la réaction avec SiO<sub>(g)</sub>, le changement de volume peut conduire à une fissuration préjudiciable aux propriétés mécaniques. Des dépôts de SiC et TiC ont été réalisés à partir de SiCl<sub>4</sub> et TiCl<sub>4</sub> sur des fibres de carbone, statiques [Bak06, Bak08] ou au défilé [Bou90], ainsi qu'au sein de matériaux poreux [Vin90].

La RCVD a également été associée à la CVD afin d'augmenter la proportion en céramique et la densité relative des matériaux poreux. Après une première étape de traitement par TiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, l'addition de CH<sub>4</sub> au mélange permet de pallier la limitation par la diffusion en phase solide inhérente à la RCVD [Pop05]. Il est ainsi possible, grâce à cette seconde étape de CVD classique, d'accroître la densité relative du matériau poreux (ici du papier pyrolysé) et d'améliorer ainsi ses propriétés mécaniques.

D'autres variantes de la CVD ont également été proposées pour à la fois convertir le substrat en carbone et infiltrer le milieu poreux et ainsi, accroître sa densité relative. Le mélange précurseur CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> a été utilisé dans des conditions propres à infiltrer du papier carbonisé d'un co-dépôt SiC/Si riche en silicium libre (faible température, forte dilution de CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> dans H<sub>2</sub>). Le matériau est ensuite porté à plus haute température (T ≈ 1400°C) afin de faire réagir à l'état solide le silicium libre du dépôt avec le substrat de carbone pour le convertir en SiC [Sie02, Str05, Pop10]. Ce procédé est appelé CVI-R pour « CVI and reaction » (à ne pas confondre avec le procédé RCVI mentionné plus haut). Il a été appliqué aux céramiques biomorphiques issues du bois [Sie02] et du papier [Str05, Pop10]. La conversion du carbone n'est pas totale. Si le silicium diffuse aisément au travers du dépôt SiC+Si, la couche de SiC secondaire formée à l'interface fait là encore obstacle à la diffusion/réaction.

### **Problématique**

Les mousses de carbone issues de polymères réticulés ont une architecture aléatoire mais relativement simple à décrire. Elles sont pratiquement isotropes et ont une faible dispersion de taille de pores. En revanche, la taille des cellules est au minimum de plusieurs centaines de micromètres, ce qui est trop pour certaines applications (par ex. buffer). De très nombreuses études ont été menées sur les céramiques biomorphiques. A la différence des mousses, les architectures des carbones et céramiques issus du bois sont très anisotropes. Certaines essences donnent lieu à des géométries régulières, similaires à des nids d'abeilles et avec des tailles de pores homogènes de quelques dizaines de micromètres seulement. Ces caractéristiques conviennent bien à des éléments de structure pour lesquelles on recherche des propriétés spécifiques dans une direction privilégiée (par ex. résistance à la compression, conduction thermique, transport d'un fluide). L'origine naturelle de ces matériaux pose évidemment des difficultés d'échantillonnage. Les cernes de croissance correspondent à des alternances de structures différentes qui limitent le volume de prélèvement d'une zone homogène à quelques millimètres cubes. La reproductibilité des propriétés, qui sont généralement mesurées à des échelles bien plus grandes, est par conséquent discutable.

De par leur procédé de mise en œuvre, les céramiques alvéolaires sont rarement à la fois pures et mécaniquement résistantes. Lors de la céramisation, le changement de volume et la cristallisation introduisent des défauts (fissures, porosités, rugosité de surface) qui sont pénalisants pour les propriétés mécaniques. La CVI de TiC permet d'augmenter le taux de céramique lorsque la RCVI devient limitée par la diffusion [Bak08]. En revanche lorsqu'elle a été utilisée, la CVI de SiC ne visait pas simplement à ajuster la densité relative et les propriétés mécaniques des céramiques biomorphiques. Elle était plutôt employée pour infiltrer de façon contrôlée (c.-à-d. à basse température) un dépôt riche en silicium, avant une étape de traitement thermique destinée à le faire réagir avec le carbone du substrat pour former SiC [Sie02, Str05, Pop10].

### **Démarche**

Ce projet a pour but d'élaborer et de caractériser des céramiques poreuses ayant des architectures et des tailles de pores plus variées que les mousses et les matériaux biomorphiques déjà étudiés. La corrélation entre structure et taille de pores, d'une part, et propriétés, d'autre part, constituera une partie essentielle de ce travail. Les propriétés mécaniques, thermiques et de transport seront menées grâce à des tests spécifiques aux matériaux poreux fragiles. Elles seront également modélisées à partir des caractéristiques géométriques et physiques. Pour cette raison, le contrôle de l'architecture des matériaux poreux et de la nature de la céramique qui les constitue (composition, structure cristallographique, porosité, défauts...) devra être une priorité.

#### *Choix et synthèse des matériaux alvéolaires ligno-cellulosiques et carbonés*

Compte tenu des critères de taille de pores et d'homogénéité des structures qui sont fixés, deux possibilités se présentent : choisir parmi des matériaux naturels les quelques essences de bois les mieux adaptées, ou bien utiliser des matériaux poreux reconstitués à partir de fibres (papier), nanofibrilles ou nanocristaux de cellulose (mousses de NFC et de CNC).

Dans le premier cas, des espèces légères comme le liège balsa, le séquoia, le pin, etc. seront considérées comme architectures de référence, avec pour limitation la taille des échantillons, n'excédant pas quelques millimètres de côté. Après prélèvement, les blocs seront séchés puis carbonisés sous atmosphère inerte avec une vitesse de chauffe lente pour aboutir au meilleur rendement possible et éviter la multifissuration du résidu de carbone. Afin d'améliorer le taux de résidu en carbone, de limiter le retrait et la fissuration lors de la pyrolyse et d'améliorer les propriétés mécaniques après pyrolyse, les échantillons de bois pourront être au préalable imprégnés d'une solution de résine phénolique, séchés et réticulés, selon un procédé analogue à celui employé pour la fabrication des composites C/C-SiC [Sch02, Zho06] ou des mousses de carbone vitreux [Aok95].

Dans le second cas, divers matériaux fibreux, dont l'échelle des renforts et des éléments constitutifs varie, seront étudiés. A la plus grande échelle (fibre naturelle), des papiers de haute pureté et de taille de pores variable (papiers filtre) seront transformés par pyrolyse en structure carbonée, éventuellement après imprégnation de résine phénolique. A l'échelle intermédiaire de la nanofibrille (NFC), des mousses solides seront synthétisées à partir de suspensions aqueuses de NFC gélifiées, congelées et lyophilisées, selon le procédé décrit plus haut. La structure de la mousse pourra être ajustée en faisant varier les conditions de congélation. Des traitements de silylation des NFC pourront également être effectués afin d'étudier leur influence sur la pyrolyse et les caractéristiques mécaniques des mousses de carbone qui en résultent. Enfin, à l'échelle la plus fine, des mousses de CNC, silylées ou non, seront synthétisées puis caractérisées en détail, avant, au cours et après pyrolyse. Les traitements de silylation et la synthèse des mousses de NFC et de CNC seront effectués au LCPO, qui a développé et maîtrise cette technologie. Une étude approfondie des processus de dégradation de cellulose, en présence ou non d'additifs, sera menée sur la base des travaux antérieurs sur les fibres de cellulose régénérée, réalisés au LCTS. Tout comme pour les fibres de carbone ex-rayonne, on corrélera les caractéristiques des mousses de cellulose, la structure et la texture des mousses de carbone après pyrolyse et leurs propriétés mécaniques. A l'issue de

cette première partie du projet, les différentes structures alvéolaires provenant de matériaux naturels ou synthétiques pourront être comparées à l'état de carbone, après pyrolyse.

#### *Synthèse des céramiques alvéolaires*

Parmi les multiples procédés de céramisation existant, la priorité sera donnée à ceux qui préservent le plus possible l'intégrité de l'architecture du carbone poreux de départ et l'état de surface du solide (fibres, ligaments, parois). L'objectif est en effet d'optimiser les propriétés (notamment mécaniques) en ne jouant que sur la nature du matériau constitutif et la densité relative du matériau poreux.

Compte tenu de la partie précédente et des compétences du LCTS, les procédés par voie gazeuse à température modérée (RCVD ou RCVI) seront retenus pour la conversion du carbone en céramique. A ce stade, la densité relative demeure quasiment constante. Le taux de conversion dépend de l'épaisseur du substrat de carbone et des conditions de RCVD (température, pression...). Compte tenu de l'architecture des matériaux de départ (à titre d'exemple, l'épaisseur des parois des cellules de balsa pyrolysé restent inférieure au micron), celui-ci devrait être relativement élevé. Les échantillons de carbone poreux seront traités par des mélanges de  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  ou de  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2$  pour obtenir des céramiques alvéolaires de SiC ou de TiC à faible densité relative. L'optimisation des conditions de RCVI s'appuiera sur la bibliographie ainsi que sur les travaux récents au LCTS sur l'infiltration de poudres de carbone [Led13].

La seconde étape, consistant à faire croître la densité relative des céramiques alvéolaires, sera réalisée par CVI classique. Les conditions choisies devront être favorables à l'infiltration de structures poreuses de surface élevée et à petit diamètre de pores, tout en ayant un bon contrôle de la composition. Des mélanges de  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$  seront mis en œuvre à basse température et faible pression (pour ralentir les réactions de surface et favoriser la diffusion des gaz) pour infiltrer SiC. Le cas échéant, d'autres systèmes chimiques seront utilisés pour améliorer l'homogénéité d'infiltration ou la stœchiométrie des dépôts.

#### *Caractérisation des céramiques alvéolaires*

Les caractéristiques mécaniques des céramiques alvéolaires seront évaluées à ce stade, à l'aide d'essais de compression uniaxiale couplée à une analyse de l'émission acoustique [Cho14]. Le module élastique, la résistance à la rupture initiale et le comportement global à l'écrasement seront corrélés à la densité relative et à l'architecture initiale des céramiques poreuses, évaluées par microscopie électronique (MEB) à balayage et tomographie X. Des essais d'indentation (avec différentes sections), éventuellement couplés à des observations *in situ* optiques, par MEB ou par tomographie X, permettront de préciser l'influence de la taille et de la géométrie des pores sur le mécanisme d'endommagement des matériaux. Sur la base d'une approche statistique et d'une analyse par éléments finis (EF), une modélisation micromécanique, décrivant l'endommagement des matériaux alvéolaires par succession de ruptures fragiles localisées dans le volume ou au contact de l'indenteur, pourra être proposée.

Les essais mécaniques quasi-statiques à température ambiante pourront être complétés par des mesures dynamiques (essais de choc de faible énergie) à température ambiante au LCTS [Her12].

On envisagera également l'utilisation de techniques de spectroscopie ultrasonore (SU) [Mig97]. La mesure des fréquences de résonance permet de déduire les propriétés élastiques tridimensionnelles, qui sont souvent délicates à déterminer par les méthodes classiques pour ce type de structure. La SU non-linéaire permet par ailleurs d'analyser les phénomènes dissipatifs liés à un endommagement, même très faible (microfissures) [Mul05]. Elle permet aussi de caractériser le caractère visqueux à haute température des matériaux. Une collaboration avec un laboratoire extérieur sera établie et on envisagera éventuellement l'acquisition au LCTS de moyens appropriés.

Des essais de flexion, compression ou indentation seront également réalisés à haute température sous atmosphère inerte pour évaluer les propriétés élastiques à chaud et la résistance au fluage. Le dispositif utilisé sera dans ce cas un analyseur thermomécanique (TMA) disponible au LCTS.

Des mesures de perméabilité aux gaz de matériaux alvéolaires ayant différentes architectures et diverses densités relatives seront faites à l'aide d'un banc spécifique disponible au LCTS [Del08]. Les données expérimentales seront confrontées aux valeurs calculées à partir de modèles analytiques ou d'une analyse numérique du transfert en milieu poreux.

Enfin, des mesures de diffusivité thermique seront réalisées à température ambiante par la méthode flash [Par61]. Cette technique est mise en œuvre depuis de nombreuses années au CEA du Ripault, où elle a été appliquée aux mousses de carbone vitreux infiltrées par CVI [Del08]. Les mesures pourront être réalisées au LCTS avec ses moyens d'analyse thermique (banc de flash ou laser, caméra IR). Les propriétés thermiques seront déduites des thermogrammes à l'aide d'outils de simulation thermique développés en interne au LCTS [Vig14], au CEA le Ripault, ou à l'extérieur. Comme pour la perméation de gaz, les mesures pourront être confrontées à des modèles analytiques ou numériques, en particulier basé sur des tomographies X haute résolution.

#### Actions entreprises en 2013-2014 et prévues à partir de 2015

Une partie du travail présenté ici a été conduit dans le cadre d'un stage de Master 2 (K. Arnaud, ingénieur ENSCBP). A l'origine une thèse était prévue dès 2013 pour répondre à un besoin du CEA-DEN de mise au point d'un matériau de « buffer » (cf. questions posées) pour les gaines de combustibles de réacteurs de quatrième génération. Le retrait de la DEN du laboratoire l'a conduite à abandonner la thèse, mais les investissements prévus ont été honorés et le sujet a été partiellement traité via le stage M2 de K. Arnaud. Les principaux points du projet initial ont été abordés à savoir : la pyrolyse des matériaux ligno-cellulosiques et leur transformation en céramiques par RCVD. Un réacteur à la fois de RCVD et CVI a été conçu de mi-2013 à début 2014. Il est constitué d'un four résistif avec des éléments chauffants et un tube de travail en SiC permettant d'effectuer des traitements jusqu'à 1500°C. Il est muni d'un système d'alimentation en gaz réactifs : H<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub> (par barbotage d'H<sub>2</sub> et colonne thermo-régulée à point de rosée), SiCl<sub>4</sub> et CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (deux évaporateurs en étuve thermo-régulée). Un système de pompage et une vanne motorisée permettent de réguler la pression en dessous d'une atmosphère. Lors de cette étude préliminaire, différents substrats celluloseux naturels ou synthétiques ont été considérés : deux essences bois (pin maritime et balsa), du liège, des papiers filtres de différentes tailles de pores et à faible taux de cendres et des mousses de nanocellulose (NFC et CNC) fournies par G. Sèbe du LCPO et P. Dumont du LGP2 à Grenoble. Les conditions de pyrolyses ont été ajustées afin d'optimiser le rendement en carbone. La morphologie, la composition et l'architecture (porosité, taille et géométrie des pores) des matériaux carbonés ont été caractérisées. A la différence des autres matériaux à porosité ouverte élevée, la porosité du liège est essentiellement fermée, ce qui interdit la CVDR. La réaction avec SiCl<sub>4</sub> est limitée par la diffusion à travers SiC, qui restreint l'épaisseur transformée à 600 nm à 1500°C. La diffusion du C dans de TiC est plus rapide ce qui permet de transformer complètement les structures carbonées issues du balsa, du papier et des mousses en TiC à 1300°C (Fig. P2-1). Des essais mécaniques ont été réalisés par indentation sur les échantillons obtenus après pyrolyse et transformation en TiC. Le comportement devient élastique-endommageable avec un long plateau de contrainte à l'écrasement. La résistance augmente de 400% du balsa brut au balsa transformé en TiC (Fig. P2-1).

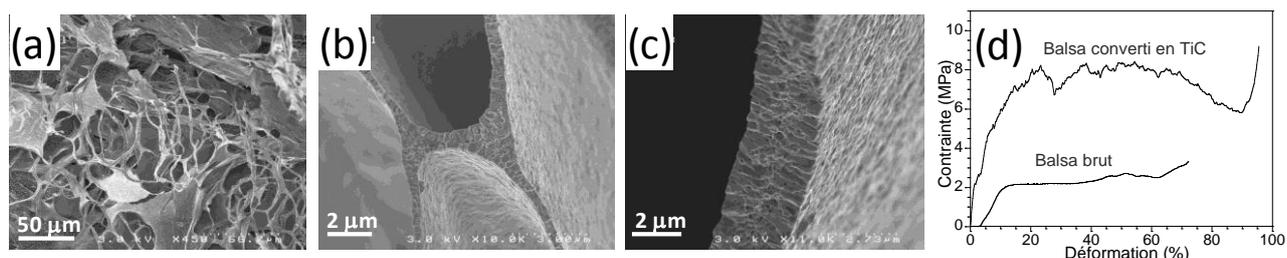


Figure P2-1: (a) Mousse de CNC carbonisée, (b) balsa converti en TiC, (c) Mousse de CNC convertie en TiC, (d) Comportement en compression du balsa brut et converti en TiC

L'architecture des mousses de NFC et CNC est encore à ce stade insuffisamment contrôlée pour permettre la synthèse de céramiques poreuses homogènes. L'étape de congélation des suspensions de cellulose, qui détermine l'architecture des mousses, n'est en effet pas suffisamment contrôlée au LCPO.

Un contact a été établi avec S. Deville au LSFC (CNRS/Saint Gobain) à Cavailon, dont l'expertise en synthèse de matériaux architecturés par congélation (« freeze casting » ou « ice templating ») est mondialement reconnue [Bou14a-b]. Une visite au LSFC de G. Sèbe du LCPO et moi-même a permis de tester une technique de congélation d'une suspension de CNC et de vérifier son aptitude à structurer la cellulose sur des volumes conséquents (Fig. P2-2).

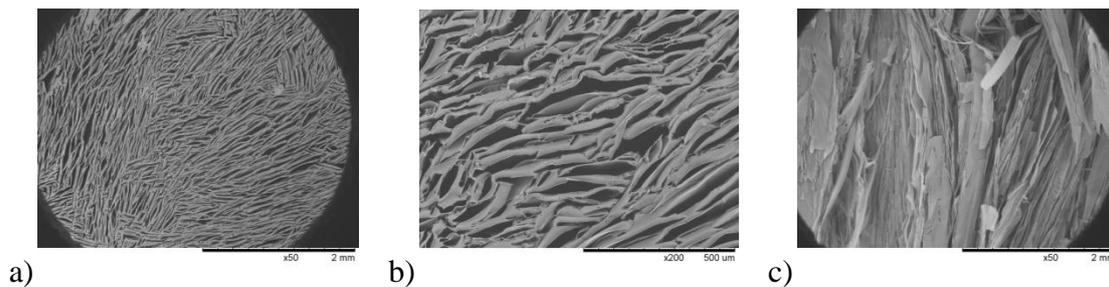


Figure P2-2: Mousse de CNC obtenue par congélation-lyophilisation au LSFC (a) et (b) coupe transverse, (c) coupe longitudinale (S. Deville, LSFC)

Suite à cette collaboration, une pré-proposition a été déposée à l'ANR dans le cadre d'un PRC. Ce projet (dont je suis le porteur) est intitulé « Bio2C2 : Bioinspired, Biosourced Cellular Ceramics ». Il associe le LCPO (G. Sèbe), le LSFC (S. Deville) et le LCTS (S. Jacques et moi-même), pour leurs compétences respectives dans le domaine des matériaux à base de cellulose, la structuration par congélation et la synthèse par voie gazeuse et la caractérisation de matériaux céramiques.

Le présent projet a par ailleurs été retenu parmi les axes de recherche proposés au LCTS pour les cinq prochaines années. Les échanges menés à cette occasion en interne en 2013-2014 ont suscité l'intérêt du CEA-DAM pour cette problématique. Le CEA se consacre en effet de plus en plus activement aux énergies alternatives et notamment au solaire. Il a proposé de démarrer des recherches en 2015 au LCTS dans le domaine des céramiques alvéolaires pour les récepteurs/échangeurs thermiques volumiques des centrales solaires. L'objectif est (1) de modifier la surface de matériaux cellulaires existants, afin d'améliorer leurs propriétés (oxydation, résistance thermomécanique, perméabilité, émissivité, diffusivité thermique) et (2) de synthétiser des architectures appropriées à l'aide de techniques et de précurseurs permettant de contrôler leur mise en forme. Le premier point fait suite aux recherches menées dans le cadre de la thèse de S. Delettrez [Del08], avec un développement vers de nouveaux substrats alvéolaires réfractaires que les mousses de C vitreux et de nouveaux revêtements (par ex. HfC). Le second, plus original, s'inspirera du présent projet sur la synthèse et conversion de matériaux cellulodiques en céramique. On envisagera notamment la synthèse d'architectures à porosité multi-échelle, nanométrique, pour favoriser la conversion en céramique par RCVD et millimétrique, pour assurer la fonction de récepteur/échangeur thermique. Ces travaux débiteront en mars 2015 dans le cadre d'un stage Master 2, puis d'une thèse à la rentrée 2015, tous deux financés par le CEA-DAM et encadrés par S. Jacques et moi-même.

## VIII CONCLUSION

Rares sont les personnes qui ont véritablement révolutionné la conception et l'usage des matériaux. A mes yeux un des plus beaux exemples est celui de S. Yajima l'inventeur de la fibre Nicalon. Mais ce succès scientifique n'aurait sans doute pas été aussi grand sans la contribution de tous les ingénieurs et chercheurs japonais, américains et français qui n'ont eu de cesse d'élucider les mécanismes de réticulation et de pyrolyse, ou la structure et les propriétés singulières de cette fibre. Fort de ce constat, je me suis attaché principalement à la compréhension des liens entre synthèse et propriétés. Je me suis efforcé d'approfondir la connaissance et la maîtrise des processus d'élaboration et des caractéristiques physico-chimiques de matériaux supposés connus et parfois même déjà utilisés à l'échelle industrielle. J'espère avoir apporté dans ce mémoire, mais aussi dans les thèses et les publications associées, des résultats qui jettent un jour nouveau sur des matériaux « éprouvés » tels que les fibres céramiques et les revêtements CVD de pyrocarbone, SiC et (Si)-B-C :

- si la phase oxycarbure dans les fibres Si-O-C n'a que peu d'incidence sur leur cinétique d'oxydation en régime passif, elle conditionne largement leur réactivité vis à vis de  $\text{Cl}_2$ ,
- la microspectroscopie Raman polarisée permet facilement de discriminer les transitions microtexturales résultant des changements de mécanisme de croissance du pyrocarbone,
- selon les conditions d'élaboration, la CVD de SiC peut conduire à un co-dépôt de silicium ou de carbone libre qui peut réduire considérablement la résistance au fluage des dépôts, générer des contraintes thermoélastiques ou affaiblir l'adhérence entre couches successives,
- si le phénomène d'auto-cicatrisation des revêtements (Si)-B-C est connu et exploité depuis de nombreuses années, ni les mécanismes de dépôt, ni leur structure amorphe et instable à haute température n'avaient fait l'objet d'une étude approfondie.

Au cours de ces vingt dernières années passées au LCTS, je peux témoigner de plusieurs changements de stratégie de recherche. Ceux-ci ont souvent été inspirés par les besoins de nos partenaires, Herakles et CEA, qui doivent faire face à des évolutions rapides du contexte socio-économique. Plus particulièrement au LCTS, le CEA a fortement ralenti son activité dans le domaine des composites céramiques pour le nucléaire civil, pour se réorienter vers les composites C/C ablatifs et s'ouvrir vers les matériaux pour les énergies alternatives. De même Herakles a modifié radicalement sa stratégie de développement de CMC pour mieux répondre à la problématique des moteurs aéronautiques civils. Alors que le design des CMC était essentiellement fondé sur un endommagement « vertueux » (multifissuration, autocicatrisation) y compris en service, il est maintenant plutôt dicté par le comportement des composites dans le domaine élastique et donc par la limitation de l'endommagement matriciel. Cette nouvelle stratégie conduit notamment Herakles et le LCTS à développer des procédés d'infiltration/réaction par le silicium liquide (MI/RMI) au lieu de la voie 100% CVI.

Pour nous chercheurs il est nécessaire d'adapter nos perspectives de travail face à ces évolutions majeures, mais il est aussi de notre responsabilité de conserver, compléter et transmettre les connaissances acquises dans nos domaines de prédilections. J'ai toujours pris ce parti et je poursuis ma démarche dans les deux projets de recherche que je présente à la fin de ce mémoire. Dans le premier, la synthèse par CVD d'un revêtement original devrait permettre de limiter certains inconvénients des procédés MI/RMI. En parallèle, cette étude me servira à explorer les mécanismes de croissance, la structure, la réactivité chimique et les propriétés thermomécaniques d'une nouvelle famille de céramiques désordonnées : les (oxy)nitrures de silicium. Le second projet vise, lui, la synthèse d'architectures originales au LCTS, les matériaux alvéolaires, pour des applications elles-aussi très éloignées de celles considérées jusqu'à présent au laboratoire. Sa cohérence et sa solidité sont toutefois assurées par le choix d'un procédé maîtrisé au LCTS, la CVD réactive, ainsi que par la contribution de spécialistes de la mise en forme de matériaux architecturés extérieurs au LCTS.

Enfin, il est possible qu'une partie du travail présenté dans ce mémoire puisse apporter quelques éléments de compréhension dans d'autres domaines de recherche qui ne sont pas les miens mais qui sont d'actualité. Je pense par exemple à l'étude des propriétés thermomécaniques des constituants élémentaires : fibres, interphase de BN, matrice de pyrocarbone, de SiC-CVD et matrice SiC(Si) issue de la MI/RMI. Les bureaux de calcul mais aussi les chercheurs qui développent l'approche « Matériau Numérique » au LCTS ont en effet besoin de connaître précisément le comportement des éléments constituant la nouvelle génération des CMC destinés aux moteurs aéronautiques. Nous avons vu que celui-ci peut s'avérer complexe dans le cas de matériaux métastables ou riche en silicium.

Cela pourrait être également le cas de l'étude de la réactivité chimique des fibres et des revêtements CVD vis-à-vis du silicium à haute température. Nous avons établi que la composition, la structure et la microstructure pouvaient ou non avoir de l'influence sur la réactivité selon la nature des facteurs limitants.

Enfin ce travail pourra être utile à la compréhension des procédés innovants tels que l'infiltration en conditions supercritiques ou de caléfaction, un des axes de recherche prospective récemment mis en avant par le laboratoire. Nous avons montré combien l'analyse *in situ* des espèces et de la cinétique de dépôt associée à celle du solide était essentielle à la détermination des mécanismes chimiques.

## IX REFERENCES

- [Aok95] Y. Aoki, B. McEnaney, Brit. Trans. 94 (1995) 133-137.
- [Aze06] S. Azevedo, R. de Paiva, Europhys. Lett. 75 (2006) 126-130.
- [Bac73] R. Bacon, Chemistry and Physics of carbon, P.L. Walker, P.A. Throver eds., Vol. 9, 1973.
- [Bak06] N.I. Baklanova, T.M. Zima, A.I. Boronin, S.V. Kosheev, A.T. Titov, N.V.N. Isaeva, Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 2313-2319.
- [Bak08] N.I. Baklanova, B.N. Zaitsev, A.T. Titov, T.M. Zima., Carbon 46 (2008) 261-271.
- [Ben91] B.A. Bender, J.S. Wallace, D.J. Schrodt, J. mater. Sci. 26 (1991) 970-976.
- [Ber06] J. Berjonneau, G. Chollon, F. Langlais, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) C795-C800.
- [Ber07] J. Berjonneau, F. Langlais, G. Chollon, Surf. Coat Technol. 201 (2007) 7273-7285.
- [Ber08] J. Berjonneau, G. Chollon, F. Langlais, Thin Solid Films 516 (2008) 2848-2857.
- [Bir08] M. Birot, J.-P. Pillot G. Daude, R. Pailler, A. Guette, H. Plaisantin, S. Loison, P. Olry, P. Simon, C. Labrugere, M. Ptraud, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 81 (2008) 263-271.
- [Boi95] L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, H. Mutin, D. Bahloul, Chem. Mater. 7 (1995) 975-981.
- [Boi97] S. Boiteau-Auvray, Thèse de l'Université de Bordeaux1, N° 1832, 1997.
- [Bou00a] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, F. Doux, J. Mater. Res. 15 (2000) 92-101.
- [Bou00b] E. Bouillon, F. Abbe, S. Goujard, E. Pestourie, G. Habarou, B. Dambrine, Ceram. Eng. Sci. Proc. 21 (2000) 459-467.
- [Bou02] X Bourrat, A Fillion, R Naslain, G Chollon, M Brendlé, Carbon 40 (2002) 2931-2945.
- [Bou06] X. Bourrat, F. Langlais, G. Chollon, G. Vignoles, J. Braz. Chem. Soc. 17 (2006) 1090-1095.
- [Bou14a] F. Bouville E. Maire, S. Meille, B. Van de Moortle, A.J. Stevenson, S. Deville, Nature Materials, 13 (2014) 508-514.
- [Bou14b] F. Bouville, E. Portuguez, Y. Chang, G.L. Messing, A.J. Stevenson, E. Maire, L. Courtois, S. Deville, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 1736-1742.
- [Bou90] J. Bouix, C. Vincent, H. Vincent, R. Favre, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 168 (1990) 305-310.
- [Bre04] H. Bréquel, J. Parmentier, S. Walter, R. Badheka, G. Trimmel, S. Masse, J. Latournerie, P. Dempsey, C. Turquat, A. Desmartin-Chomel, L. Le Neindre-Prum, U.A. Jayasooriya. D. Hourlier, H.-J. Kleebe, G.D. Sorarù, S. Enzo, F. Babonneau, Chem. Mater., 16 (2004) 2585-2598.
- [Bre90] R. Brezny and D.J. Green, Acta Metall. Mater. 38 (1990) 2517-2626.
- [Bri10] M. Brisebourg, S. Mazerat, G. Puyoo, H. Plaisantin, P. Dibandjo, G.D. Soraru, G. Chollon, Adv. Sci. Technol. 71 (2010) 86-91.
- [Bri13] M. Brisebourg, F. Rebillat, F. Teyssandier, Oxid. Met. 80 (2013) 289-298.
- [Bul97] S.J. Bull, Tribol. Int., 30 (1997), 491-498.
- [Bun06] A.R. Bunsell, A. Piant, J. Mat. Sci. 41 (2006) 823-839.
- [Car08] I. Caretti, R. Gago, J.M. Albella, I. Jimenez, Phys. Rev. B 77 (2008) 174109.
- [Cha90] O. Chauvet, L. Zuppiroli, I. Solomon, Mater. Sci. Eng. B, 11 (1992) 303-306.
- [Cha98] M.W. Jr Chase, "NIST-JANAF Thermochemical tables, 4th Edition", J. Phys. Chem. Ref. Data, monograph n°9, 1998.
- [Che03] L. Chen, G. Behlau, Y. Gogotsi, M.J. McNallan, Ceram. Eng. Sci. Proc. 24 (2003) 57-62.
- [Che99] T.T. Cheng, I.P. Jones, R.A. Shatwell, P. Doorbar, Mater. Sci. Eng. A260 (1999) 139-145.
- [Chem] CHEMKIN transport database, Reaction Design Inc. San Diego, CA, USA
- [Cho00] G. Chollon, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000) 1959-1974.
- [Cho00] G. Chollon, R. Naslain, Ceram. Eng. Sci. Proc. 21 (2000) 339-345.
- [Cho01] G. Chollon, R. Naslain, C. Prentice, K.L. Dyos, R.A. Shatwell, Ceram. Eng. Sci. Proc. 22 (2001) 407-413.

- [Cho03] G. Chollon, R. Naslain, R.A. Shatwell, P.W. May, *Advances in Science and Technology*, Vol. 40 "Advanced Inorganic Fibre Composites IV", P. Vicenzini and A. Lani eds., TECHNIA, Faenza, (2003) 29-38.
- [Cho05] G. Chollon, R. Naslain, C. Prentice, R.A. Shatwell, P. May, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1929-1942.
- [Cho07] G. Chollon, J.M. Vallerot, D. Helary, S. Jouannigot, *J.Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 1503-1511.
- [Cho14] G. Chollon, S. Delettrez, F. Langlais, *Carbon* 66 (2014) 18-30.
- [Cho98a] G. Chollon, R. Hany, U. Vogt and K. Berroth, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 535-541.
- [Cho98b] G. Chollon, U. Vogt, K. Berroth, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1529-1540.
- [Cho98c] G. Chollon, R. Pailler, R. Canet, P. Delhaes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 725-733.
- [Coq09] R. Coquard, D. Rochais, D. Baillis, *Internat. J. Heat and Mass Transf.* 52 (2009) 4907-4918.
- [Cue94] A. Cuesta, P. Dahmelincourt, J. Laureyns, A. Martinez-Alonzo, J.M.D. Tarascon, *Carbon* 32 (1994) 1523-1532.
- [Dam01] B. Dambrine, M. Garnier, J. Hamburger, Y. Honnorat, L. Molliex, J. Feigenblum, G. Weiss, US Patent No.: US 6,174,570, B1, Jan. 16, 2001.
- [Dar01] S. Darzens, J.L. Chermant, J. Vicens, *J. Microsc.* 201 (2001) 230-237.
- [Del08] S. Delettrez, Thèse de l'Université de Bordeaux 1 N° 3723, 2008.
- [Del10] A. Delcamp L. Maillé, B. Rufino, S. Mazerat, R. Pailler, A. Guette, P. Weisbecker, H. Plaisantin, E. Philippe, S. Loison, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 703-709.
- [Der93] A. Derré, L. Filipozzi, F. Peron, *J. Phys.* IV 3 (1993) C3-195-202.
- [Dew98] voir par exemple I. De Wolf, J. Jimenez, J.P. Landesman, C. Frigeri, P. Braun, E. Da Silva, E. Calvet, "Raman and luminescence spectroscopy for electronics", *Catalogue of optical and physical parameters*, European Commission ed., Directorate General XII-Science research and Development, 1998.
- [Dib10] P. Dibandjo, S. Diré, F. Babonneau, G.D. Soraru, *J. Non-Cryst. Sol.* 356 (2010), 132-140.
- [Dic94] J.A. Di Carlo, *Comp. Sci. and Tech.* 51 (1994) 213-222.
- [Don01] S.M. Dong, G. Chollon, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, J. L. Bruneel, M. Couzi, R. Naslain, D. L. Jiang, *J. Mat. Sci.*, 36 (2001) 2371-2381.
- [Don12] J. Dong, H. Jiang, X. Zeng, *App. Mechan. Mater.* 271-272 (2012) 347-352.
- [Dre02] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, *Carbon* 40 (12) (2002) 2043-2061.
- [Dum02] M. Dumont, G. Chollon, M. A. Dourges, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain J.L. Bruneel, M. Couzi, *Carbon*, 40 (2002) 1475-1486.
- [Far02] G. Farizy, Thèse, Université de Caen/Basse Normandie 2002.
- [Far03] G. Farizy, J.L. Chermant, J.C. Sangleboeuf, J. Vicens *J. Microsc.* 210 (2003) 176-186.
- [Fel68a] D.W. Feldman, J.H. Parker Jr, W.J. Choyke, L. Patrick, *Phys. Rev.* 170 (1968) 698-704.
- [Fel68b] D.W. Feldman, J.H. Parker Jr, W.J. Choyke, L. Patrick, *Phys. Rev.* 173 (1968) 787-793.
- [Fer02] O. Féron, G. Chollon, F. Dartigues, F. Langlais and R. Naslain, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 1234-1238.
- [Fer04] Y. Ferro, A. Allouche, F. Marinelli, C. Brosset, *Surf. Sci.* 559 (2004) 158-168.
- [Fer86] M.K. Ferber, V.J. Tennery, S.B. Waters, J. Ogle, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 2628-2632.
- [For04] P. Forio, F. Lavaire, J. Lamon, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 888-893.
- [Gad08] R. Gadiou, S. Serverin, P. Gibot, C. Vix-Guterl, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2265-2274.
- [Gan96] M. Ganz N. Dorval, M. Lefebvre, M. Péalat, F. Loumagne, F. Langlais, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1654-1661.
- [Gao07] F. Gao, D. D. Klug, *J. App. Phys.* 102 (2007) 084311.
- [Ger03] C. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, R. Riedel, *Can. J. Chem.* 81 (2003) 1359-1369.
- [Gib01] L.J. Gibson and M.F. Ashby, *Cellular Solids, Structure and Properties*- 2nd edit., Cambridge University Press, D.R. Clarke, S. Suresh and I.M. Ward eds., Cambridge, UK, 2001.

- [Gol93] E.M. Golda, B. Gallois, in: Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals, Ceramics II, Materials Research Society Symposium Proceedings 250 (1993) p. 167-172.
- [Gor99] P. Gorthy, M. Pudukottah, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 1393-1400.
- [Gou94a] S. Goujard, L. Vandenbulcke, in: Advances in Ceramic-Matrix Composites II, J.P. Singh and N.P. Bansal eds., Proceedings of the Ceramic Matrix Composites Symposium, Ceramic Transactions 46 (1994) 925-935.
- [Gou94b] S. Goujard, L. Vandenbulke, C. Bernard, G. Blondiaux, J.L. Debrun, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 452.
- [Gou95] S. Goujard, L. Vandenbulke, C. Bernard, J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 551-561.
- [Gra73] B. Granoff, H.O. Pierson, D.M. Schuster, Carbon 11 (3) (1973) 177-187.
- [Gre98] P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, J. Europ. Ceram. Soc. 18 (1998) 1961-1983.
- [Guo07] X. Guo, J. He, B. Xu, Z. Liu, D. Yu, Y. Tian, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 13679-13683.
- [Gur89] L.V. Gurvich, I.V. Veyts, C.B. Alcock, "Thermodynamic Properties of individual Substances, 4th Edition", Vol 1 & 2, Ed. Hemisphere, New York, 1989.
- [Han85] H. Hannache, F. Langlais, R. Naslain, in Proceedings of the 5th European Conference on CVD, J. O. Carlsson and J. Lindström, ed., Uppsala, Sweden, (1985) 219-233.
- [Har96] T. Harazono, Y. Hiroyama, T. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. 69 (1996) 2419-2423.
- [Her12] V. Herb, E. Martin, G. Couégnat, Composites Part A 43 (2012) 247-253.
- [Hig96] J.J.L. Higdon, G.D. Ford, J. Fluid Mech 308 (1996) 341-361.
- [Hur93] F.I. Hurwitz, P. Heimann, S.C. Farmer, D.M. Hembree Jr., J. Mater. Sci. 28 (1993) 6622-6630.
- [Hus07] M.G. Hussein, K. Wörhoff, G. Sengo, A. Driessen, Thin Solid Films 515 (2007) 3779-3786.
- [Ish98] T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, T. Nagasawa, Nature 391 (1998) 773-775.
- [Jac96] S. Jacques, A. Guette, X. Bourrat, F. Langlais, C. Guimon, C. Labrugere, Carbon 34 (1996) 1135-1143.
- [Jad91] O.M. Jadaan, D.L. Shelleman, J.C. Conway, J.J. Mecholsky, R.E. Tressler, J. Test. Eval. 19 (1991) 181-191.
- [Jan89] U. Jansson, J. O. Carlsson, B. Stridh, S. Soderberg, M. Olson, Thin Solid Films 172 (1989) 81-93.
- [Jia93] N. Jia, R. Bodet, R.E. Tressler, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 3051-3060.
- [Jim98] I. Jiménez, D.G. Sutherland, T. van Buuren et al., Phys. Rev. B 57 (1998) 13167-13174.
- [Jon87] L.E. Jones, P.A. Thrower, J. Chim. Phys 84 (1987) 1431-1438.
- [Jon95] S. Jonas, W.S. Ptak, W. Sadowski, E. Walasek, C. Paluszkiwicz, J. Electrochem. Soc. 142(1995) 2357-2362.
- [Kas93] M. Kassemi, S.A. Gokoglu, C.H. Panzarella, L.C. Veitch, AIChE Journal 39 (1993) 1687-1696.
- [Kaw97] M. Kawaguchi, Adv. Mater. 9 (1997) 615-625.
- [Kel99] N. Keller, C. Pham-Huu, S. Roy, M.J. Ledoux, C. Estournes, J.L. Guille, J. Mater. Sci., 34 (1999) 3189-3202.
- [Kis56] H.E. Kissinger, J. Res. Nat. Bur. Stand. 57 (1956) 217-221.
- [Kro05] P. Kroll, J Non-Cryst Sol 351 (2005) 1121-1126.
- [Kro10] P. Kroll, J Mater Chem 20 (2010) 10528-10534.
- [Laf89] C. Laffon, A.M. Flank, P. Lagarde, M. Laridjani, R. Hagege, P. Olry, J. Cotteret, J. Dixmier, J.L. Miquel, H. Hommel, A.P. Legrand, J. Mater. Sci. 24 (1989) 1503-1512.
- [Lar93] E. Lara-Curzio, S.S. Sternstein, C.R. Hubbard, B. Cavin, W. Porter, Mater. Sci. Eng. A172 (1993) 167-171.
- [Laz04] M. Lazard, S. André, D. Maillet, Int. J. Heat Mass Transf. 47 (2004) 477-487.
- [Laz99] R. Lazzari, N. Vast, J. M. Besson, S. Baroni, A. Dal Corso, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 3230-3233.

- [Laz99] R. Lazzari, N. Vast, J.M. Besson, S. Baroni, A. Dal Corso, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 3230-3233.
- [Lec93] P. Le Coustumer, M. Monthieux, A. Oberlin, *J Eur Ceram Soc* 11 (1993) 95-103.
- [Led13] O. Ledain et al. Rapport interne LCTS, 2013.
- [Led88] M.J. Ledoux, S. Hantzer, C.P. Huu, J. Guille, M.P. Desaneaux, M. Ledoux, *J. Catal.* 114 (1988) 176-185.
- [Lee04] Y.J. Lee, *Diamond Relat. Mater.* 13 (2004) 383-388.
- [Leg04] S. Le Gallet, G. Chollon, F. Rebillat, A. Guette, X. Bourrat, R. Naslain, M. Couzi, J.L. Bruneel, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 33-44.
- [Lep04] H. Le Poche, X. Bourrat, M. A. Dourges, G. L. Vignoles, F. Langlais, in *Proceedings of the 5th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA (2004) 81-86.
- [Lep05] H. Le Poche, X. Bourrat, M.A. Dourges, G. Vignoles, F. Langlais, *HTCMC 5*, M. Singh, R.J. Kerans, E. Lara-Cursio and R. Naslain eds., the American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (2005) 81-86.
- [Les84] P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, *Carbon*, 22 (4-5) (1984) 375-385.
- [Les95] D. Lespiaux, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, J. Sevely, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 1500-1510.
- [Lew99] C.A. Lewinson, L.A. Giannuzzi, C.E. Bakis, R.E. Tressler, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 407-413).
- [Lie74] M.L. Lieberman, H.O. Pierson, *Carbon* 12 (1974) 233-242.
- [Lip91] J. Lipowitz, G.L. Turner, *Solid State NMR of Polymers*, L.J. Mathias ed, Plenum Press, New York, 1991, pp. 305-320.
- [Lip97] J. Lipowitz, J.A. Rabe, A. Zangvil, Y. Xu, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 18 (1997) 147-157.
- [Lor07] C. Lorrette, PhD thesis N°3364 University of Bordeaux 2007.
- [Lou64] R. Loudon, *Advan. Phys.* 13 (1964) 423-482.
- [Lou95a] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, *J. Cryst. Growth* 155 (1995) 198-204.
- [Lou95b] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, *J. Cryst. Growth* 155 (1995) 205-213.
- [Lou95c] F. Loumagne, F. Langlais, R. Naslain, S. Schamm, D. Dorignac, J. Sévely, *Thin Solid Films* 254 (1995) 75-82.
- [Mah84] T. Mah, N.L., Hecht, D.E. McCullum, J.R. Hoenigman, H.M. Kim, A.P. Katz, H.A. Lipsitt, *J. Mat. Sci.* 19 (1984) 1191-1201.
- [Mar08] J.C. Margiotta, D. Zhang, D.C. Nagle, C.E. Feeser, *J. Mater. Res.* 23 (2008) 1237-1248.
- [Mat89] T. Matsuda, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 2353-2357.
- [Mau01] F. Mauri, N. Vast, C.J. Pickard, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 085506.
- [Maz12] S. Mazerat, Thèse de l'Université Bordeaux 1 N°4554, 2012.
- [Mic07] A. Michaux, C. Sauder, G. Camus, R. Pailler, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3551-3560.
- [Mic07] A. Michaux, C. Sauder, G. Camus, R. Pailler, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27(2007) 3551-3560.
- [Mig97] A. Migliori, J.L. Sarrao, *Resonant ultrasound spectroscopy: applications to physics, materials measurements, and nondestructive evaluation*, New York : John Wiley, 1997.
- [Mil05] N.J. Mills, *J. Mat. Sci.* 40 (2005) 5845-5851.
- [Moi95] M. Moinpour, F. Moghadam, B. Williams, *MRS Proc* 391 (1995) 479-486.
- [Mor04] E.A. Moreira, M.D.M. Innocentini, J.R. Coury, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 3209-3218.
- [Mos09] D. Moscatelli, M. Dossi, A. Fiorucci, M. Masit, *ECS Transactions* 25 (2009) 33-40.
- [Mos98] T. S. Moss, W. J. Lackey, K. L. More, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3077-3086.
- [Mul05] M. Muller, A. Sutin, R. Guyer, M. Talmant, P. Laugier, *J. Acoust. Soc. Am.*, 118 (2005) 3946-3952.
- [Nak86] S. Nakashima, H. Katahama, Y. Nakakura, A. Mitsuishi, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 5721-5729.
- [Neu12] M. Neumann, R. Nöske, A. Taubert, B. Tiersch, P. Strauch, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 9046-9051.
- [Nim14] J.P. Nimmo, P. Kroll, *J Phys Chem* 118 (2014) 29952-29961.

- [Nin90] X.J. Ning, P. Pirouz, K.P.D. Lagerlof and J. DiCarlo, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2865-2876.
- [Nin91] X.J. Ning and P. Pirouz, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 2234-2248.
- [Noy01] S. Noyan Dilek, H.Ö. Özbelge, N.A. Sezgi, T. Dogu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 751-755.
- [Oka06] K. Okamura, T. Shimoo, K. Suzuya, K. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Jap.* 114 (2006) 445-454.
- [Oka94] K. Okada, H. Kato, K. Nakajima, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 (1994) 1691-1693.
- [Ott98] B. Ottaviani, A. Derré, E. Grivei, O.A.M. Mahmoud, M.-F. Guimon, S. Flandrois, P. Delhaès, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 197-203.
- [Pac00a] O. Paccaud, A. Derré, *Chem. Vap. Dep.*, 6 (2000) 33-40.
- [Pac00b] O. Paccaud, A. Derré, *Chem. Vap. Dep.*, 6 (2000) 41-50.
- [Pal12] C. Pallier, G. Chollon, P. Weisbecker, F. Teyssandier, C. Gervais, F. Sirotti, *Surf Coat Technol* 215 (2012) 178-185.
- [Pal13] C. Pallier, J.-M. Leyssale, L.A. Truflandier, A.T. Bui, P. Weisbecker, C. Gervais, H.E. Fischer, F. Sirotti, F. Teyssandier, G. Chollon, *Chem Mater* 25 (2013) 2618-2629.
- [Pan99] C.G. Pantano, A.K. Singh, H. Zhang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 14 (1999) 7-25.
- [Paq11] M.M. Paquette, W. Li, M. S. Driver, S. Karki, N. Caruso, N.A. Oyler, *J. Phys. Cond. Mat.* 23 (2011) n°435002.
- [Par61] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, *J. App. Phys.* 32 (1961) 1679-1684.
- [Per86] A.J. Perry, *Surf. Eng.*, 2 (1986) 183-185.
- [Pla06] H. Plaisantin, R. Pailler, A. Guette, M. Biot, J.-P. Pilot, G. Daude, P. Olry., *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1959-1964.
- [Pop05] N. Popovska, D.A. Streitwieser, C. Xu, H. Gerhard, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, 25, 829-836.
- [Pop10] N. Popovska, E. Alkhateeb, A.P. Fröba, A.N. Leipertz, *Ceram. Int.*, 36 (2010) 2203-2207.
- [Por89] L. Porte and A. Sartre, *J Mater Sci* 24 (1989) 271-275.
- [Pun95] S. Puntambeekar, Thèse de l'Université de Leicester, 1995.
- [Puy12] G. Puyoo, Thèse de l'Université Bordeaux 1 N°4497, 2012.
- [Que05] L. Quéward, Thèse N°3019, Université Bordeaux 1, 2005.
- [Rei87] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, "The Properties of Gases", Ed. McGraw-Hill, New York, 1987.
- [Rey89] J. Rey, G. Malé, P. Kapsa, J. L. Loubet, *J. Phys.* 50/C5 (1989) 311-321.
- [Ric81] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, *Solid. State Commun.* 39 (1981) 625-629.
- [Roc05] D. Rochais, H. Le Houëdec, F. Enguehard, J. Jumel, F. Lepoutre, *J. Phys. D: App. Phys.* 38 (2005) 1498-1503.
- [Roh98] S. Rohmfeld, M. Hundhausen, L. Ley, *Phys. Rev. B* 58 15 (1998) 9858-9862.
- [Rou83] J.N. Rouzard, A. Oberlin, C. Beny-Bassez, *Thin Solid Films* 105 (1983) 75-96.
- [Sah06] A. Saha, R. Raj, D.L. Williamson, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 2188-2195.
- [Sah07] A. Saha, R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 578-583.
- [Sai03] R. Saito, A. Grüneis, G. Samsonidze, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. Jorio, L.G. Cançado, C. Fantini, M.A. Pimenta, A.G. Souza-Filho, *New Journal of Physics* 5 (2003) 157.1-157.15.
- [Sau04] C. Sauder, Thèse N°2477, Université Bordeaux 1, 2004.
- [Sau05] C. Sauder, J. Lamon and R. Pailler, *Carbon* 43 (2005) 2054-2065.
- [Sau90] F. Sagnac, Thèse de doctorat N° 539, Université de Bordeaux 1, 1990.
- [Sau91] F. Sagnac, F. Teyssandier, A. Marchand, *J. Phys. IV* 2 (1991) C2-673-680.
- [Sch02] J. Schulte-Fischedick, A. Zern, J. Mayer, M. Ruhle, M. Frie, W. Krenkel et al., *Mater. Sci. Eng. A* 332 (2002) 146-152.
- [Seb12] G. Sèbe, F. Ham-Pichavant, E. Ibarboure, A.L. Koffi, P.G. Tingaut, *Biomacromolecules*, 13 (2012) 570-578.
- [Sei12] Seino K., Bechstedt F., Kroll P., *Mater Sci and Eng B* 177 (2012) 1098-1102.
- [Ser00] V. Serin, R. Brydson, A. Scott, Y. Kihn, O. Abidate, B. Maquin, A. Derre, *Carbon* 38 (2000) 547-554.

- [Shi00] T. Shirasaki, A. Derre, M. Menetrier, A. Tressau, S. Flandrois, *Carbon* 38 (2000) 1461-1467.
- [Shi69] A. Shindo, Y. Nakanishi, I. Soma, *Appl. Polym. Symp.*, 9 (1969) 271-284.
- [Sie02] H. Sieber, C. Rambo, J. Cao, E. Vogli, P. Greil, *Key Eng. Mater.*, 2002, 206-213, 2013-2016.
- [Sim99] D. Simeone, C. Mallet, P. Dubuisson, G. Baldinozzi, C. Gervais, J. Maquet, *J. Nucl. Mat.* 277 (1999) 1-10.
- [Sin03] M. Singh, J. Martinez-Fernandez, A.R.M de Arellano-Lopez, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 7 (2003) 247-254.
- [Sin94] M. Singh, D.R. Behrendt, *Mater. Sci. Eng. A*, 187 (1994) 183-187.
- [Smi98] P.R. Smith, M.L. Gambone, D.S. Williams, D.I. Garner, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 5855-5872.
- [Sor95] G.D. Soraru, G. D'Andrea, R. Camprostrini, F. Babonneau, G. Mariotto, *J Am Ceram Soc* 78 (1995) 379-387.
- [Str05] D.A. Streitwieser, N. Popovska, H. Gerhard, G. Emig, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 817-828.
- [Tal89] D.R. Tallant, T.L. Aselage, A.N. Campbell, D. Emin, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 5649-5656.
- [Tin12] P. Tingaut, T. Zimmermann, G. Sèbe, *J. Mater. Chem.*, 2012, 12, 20105-20111.
- [Tor14] R. Torres, I. Caretti, V. Serin, N. Brun, G. Radnoczic, I. Jimenez, *Carbon* 74 (2014) 374-378.
- [Tru13] L.A. Truflandier, document interne (2013).
- [Tui70] F. Tuinstra and J. Koenig, *Journal of Composite Materials* 4 (1970) 492-489.
- [Val03] J.M. Vallerot, X. Bourrat, *Proceedings CARBON '03*, A. Linares-Solano and D. Cazorla Amoros eds. (CD-ROM), Grupo Espanol del Carbon publisher (2003).
- [Val04] J.M. Vallerot, Thèse N°2875, Université Bordeaux 1, 2004.
- [Val06] J.M. Vallerot, X. Bourrat, A. Mouchon and G. Chollon, *Carbon*, 44 (2006) 1833-1844.
- [Val86] J. Valli, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (1986) 3007-3014.
- [Van81] L. Vandenbulcke, R. Herbin, M. Basutcu, J.N. Barrandon, *J. Less-Common Met.* 80 (1981) 7-22.
- [Vas00] N. Vast, J.M. Besson, S. Baroni, A. Dal Corso, *Comput. Mater. Sci.* 17 (2000) 127-132.
- [Vig14] G.L. Vignoles, C. Lorrette, G Bresson, R.G. Backov, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 34 (2014)137-144.
- [Vin89] C. Vincent, J. Dazord, H. Vincent, J. Bouix, L. Porte, *J. Cryst. Growth*, 96 (1989) 871-880.
- [Vin90] H. Vincent, J.L. Ponthbnier, L. Porte, C. Vincent, J. Bouix, *J. Less-Common. Met.*, 157 (1990) 1-13.
- [Vix04] C. Vix-Guterl, A. Alix, P. Ehrburger, *Acta Mater.*, 52 (2004) 1639-1651.
- [Vix97] C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, *Carbon*, 10-11 (1997) 1587-1592.
- [Vog01] E. Vogli, J. Mukerji, C. Hoffman, R. Kladny, H. Sieber, P.E. Greil, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 1236-1240.
- [Vog02] E. Vogli, H. Sieber, P. Greil, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2663-2668.
- [War00] C.M. Ward-Close, J.G. Robertson, S.P. Godfrey, in *Comprehensive Composite Materials*, A. Kelly and C. Zweben eds.-in-chief, Vol. 3: Metal Matrix Composites, T.W. Clyne ed., Pergamon, Elsevier Science Ltd. (2000) 655-678.
- [War01] Y. Ward, R.J. Young and R.A. Shatwell, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 55-66.
- [Win06] G. Winé, J. Tessonnier, S. Rigolet, C. Marichal, M. Ledoux, C. Pharn-huu, *J. Molec. Catal. A*, 248 (2006) 113-120.
- [Wor02] K. Wörhoff, L.T.H. Hilderink, A. Driessen, P.V. Lambeck, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) F85-91.
- [Yan06] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 388-393.
- [Yan07] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, *Fuels*, 86 (2007) 1781-1788.
- [Yan08] Y. Yang, Q. Guo, S. Li, S. Zhao, J. Shi, L. Liu, *Mater. Sci. Eng. A*, 488 (2008) 514-518.

- [Yus06] G. Yushin, A. Nikitin and Y. Gogotsi, "Carbide-derived carbon", in Nanomaterials handbook, Y. Gogotsi ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton FL (2006), p.239-282.
- [Zab07] M. Zabiégo, C. Sauder, P. David, C. Guéneau, L. Briottet, J.J. Ingremeau, A. Ravenet, C. Lorrette, L. Chaffron, P. Guédeney, M. Le Flem, J.L. Séran, Proceedings of an International Safeguards Symposium Addressing Verification Challenges, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2007.
- [Zha09] Z. Zhang, F. Wang, Y. Xiaodong, Y. Wang, Y. Yan, K. Li, Z. Luan, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 260-263.
- [Zha13] Z. Zhang, Thèse de l'Université de Bordeaux 1 N° 4888, 2013.
- [Zho06] Q. Zhou, S.M. Dong, X.Y. Zhang et al., J. Am. Ceram. Soc., 89 (2006) 2338-2340.