

## **Chapitre II. Recherche des conditions de traitement thermique du précurseur en fonction de la nature du produit final.**

Ce chapitre présente les résultats préliminaires obtenus lors de pyrolyses du précurseur polysilazane en programmation de température jusqu'à 1873 K sous différentes atmosphères : vide dynamique avec une pression résiduelle d'environ 1 Pascal, balayage d'hélium de grande pureté (moins de 0,1 et 0,6 ppm respectivement d'oxygène et de vapeur d'eau).

Les calcinations ont été suivies par analyse thermogravimétrique couplée éventuellement à une analyse thermique différentielle et à une analyse des gaz émanants par spectrométrie de masse. L'appareillage complet est décrit en Annexe III.

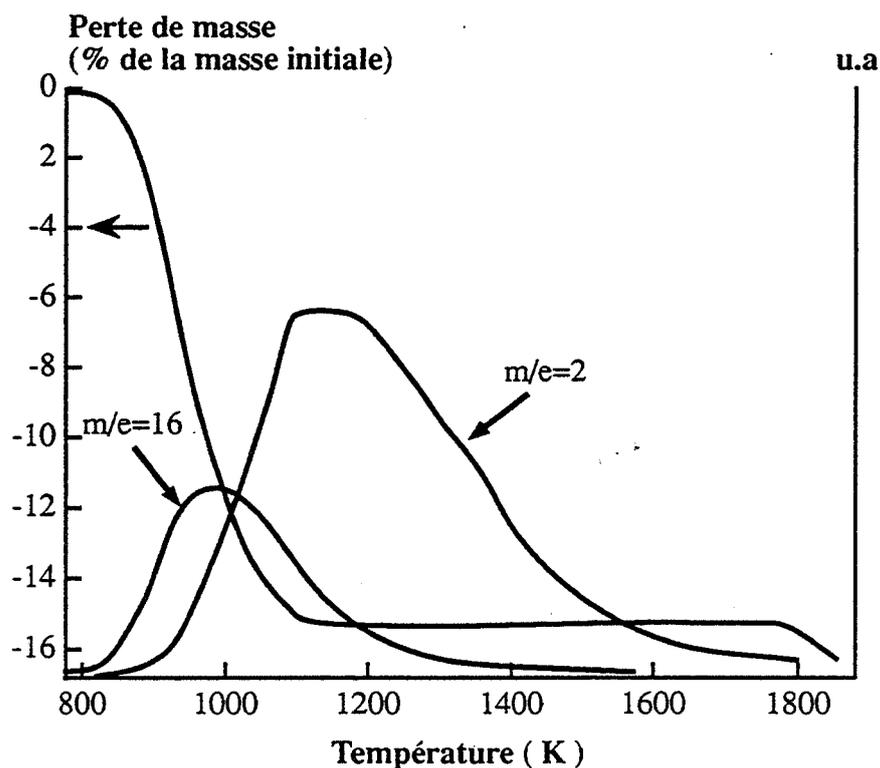
La vitesse de montée en température est fixée à 20 K.min<sup>-1</sup>.

### **II.1. Description des phénomènes observés au cours de la pyrolyse du précurseur**

Le précurseur polysilazane se décompose sous l'effet de la température de manière similaire aux précurseurs du même type étudiés dans la littérature (cf. I.1.). Toutefois, comme il a subi un pré-traitement à 773 K, aucune transformation ne se produit à une température inférieure à celle-ci. La figure II.1. représente la courbe de perte de masse obtenue en programmation de température sous hélium jusqu'à 1873 K complétée des courbes d'évolution de l'intensité des pics relatifs aux masses  $m/e = 2$  (hydrogène) et  $m/e = 16$  (méthane) résultant de l'analyse des gaz émanants. Une expérience préalable d'analyse des gaz émanants a été réalisée dans laquelle un balayage de la masse  $m/e = 1$  à la masse  $m/e = 50$  a été effectué. Elle a montré le dégagement principal de méthane et d'hydrogène.

La courbe de perte de masse de la figure II.1. se compose de trois parties :

- une partie, dans le domaine de températures 773 K - 1073 K, dans laquelle se produit une perte de masse importante (de l'ordre de 15 %) qui s'accompagne d'un dégagement de méthane et d'hydrogène ;
- une partie, dans le domaine de températures 1073 K - 1773 K, dans laquelle aucune variation de masse n'est enregistrée mais qui s'accompagne en revanche d'un dégagement principal d'hydrogène ;
- une partie, dans le domaine de températures supérieures à 1773 K, dans laquelle débute une nouvelle perte de masse. Nous ne disposons pas de l'analyse des gaz émanants dans ce domaine de températures.



**Figure II.1. :** *perte de masse sous hélium et évolution de l'intensité des pics  $m/e = 2$  et  $m/e = 16$  en fonction de la température de programmation ( $20 \text{ K.min}^{-1}$ ).*

La première perte de masse observée peut être attribuée à ce que l'on nomme couramment "la minéralisation" du précurseur. Au cours de cette transformation, le polymère se décompose en produisant du méthane et de l'hydrogène. Il perd une grande partie de ses groupements organiques, sans toutefois que l'on puisse encore le qualifier de solide minéral. Les termes de "minéralisation" et de "transition organique-minéral" employés pour décrire cette transformation sont de ce fait des abus de langage. En effet, à ce stade de calcination, le solide contient encore de l'hydrogène puisque le dégagement de ce gaz persiste jusqu'à 1773 K. Dans la suite de notre travail, nous conservons toutefois l'appellation "minéralisation" pour désigner ce premier phénomène. C'est au cours de ce dégagement d'hydrogène, dans le domaine de températures 1073 K - 1773 K, que l'on observe une évolution marquée de la texture comme en témoigne les valeurs de surface spécifique mesurées par adsorption d'azote à 77 K et rassemblées dans le tableau II.1..

Traitement thermique appliqué	Valeur de la surface spécifique mesurée (méthode t, voir Annexe II) (m <sup>2</sup> par gramme de précurseur)
Précurseur initial	960 (microporeux)
Trois heures à 823 K	1000 (microporeux)
Trois heures à 823 K puis programmation de température (10 K.min <sup>-1</sup> ) jusqu'à 1113 K suivie d'un refroidissement	80 (augmentation de la taille des micropores)
Trois heures à 873 K puis programmation de température (10 K.min <sup>-1</sup> ) jusqu'à 1113 K suivie d'un palier de 50 minutes à cette température	< 1 (non mesurable) (plus de microporosité)

**Tableau II.1. : valeurs de surface spécifique de divers échantillons de précurseur qui ont subi différents traitements thermiques.**

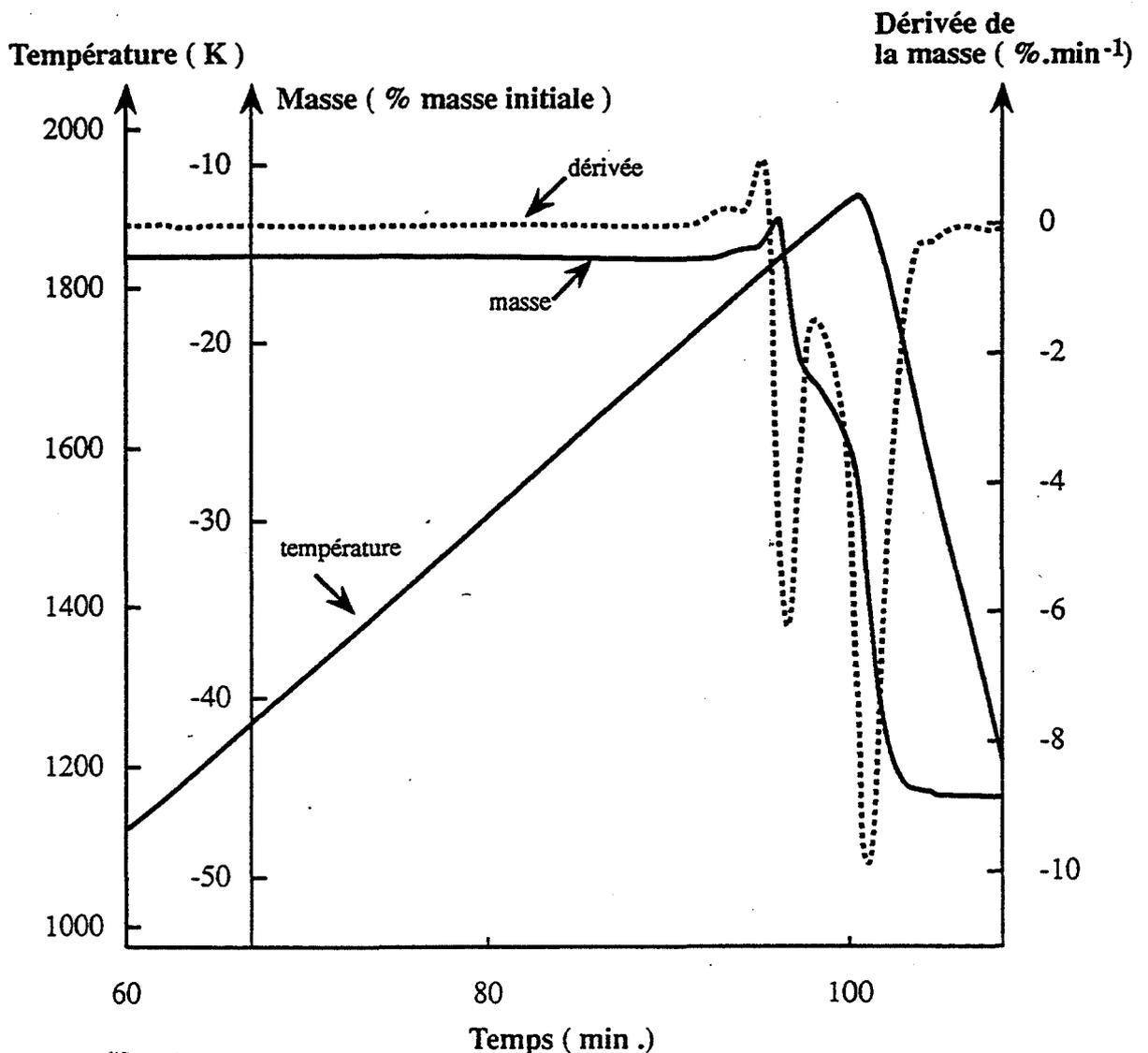
L'évolution de texture doit cependant débiter pendant la "minéralisation" lors de la formation des molécules de méthane et d'hydrogène. La seconde perte de masse observée à partir de 1773 K est, comme nous le verrons en détail par la suite, liée à la cristallisation du solide. Plusieurs traitements thermiques ont été réalisés en programmation de température pour savoir comment réagit le précurseur soumis à différentes atmosphères.

## **II.2. Transformation du polysilazane sous vide dynamique**

Dans le but de stabiliser la masse après la "minéralisation" (qui consiste en une perte de l'ordre de 15 % de la masse initiale d'échantillon), un palier isotherme à 1123 K est maintenu pendant une durée de soixante minutes.

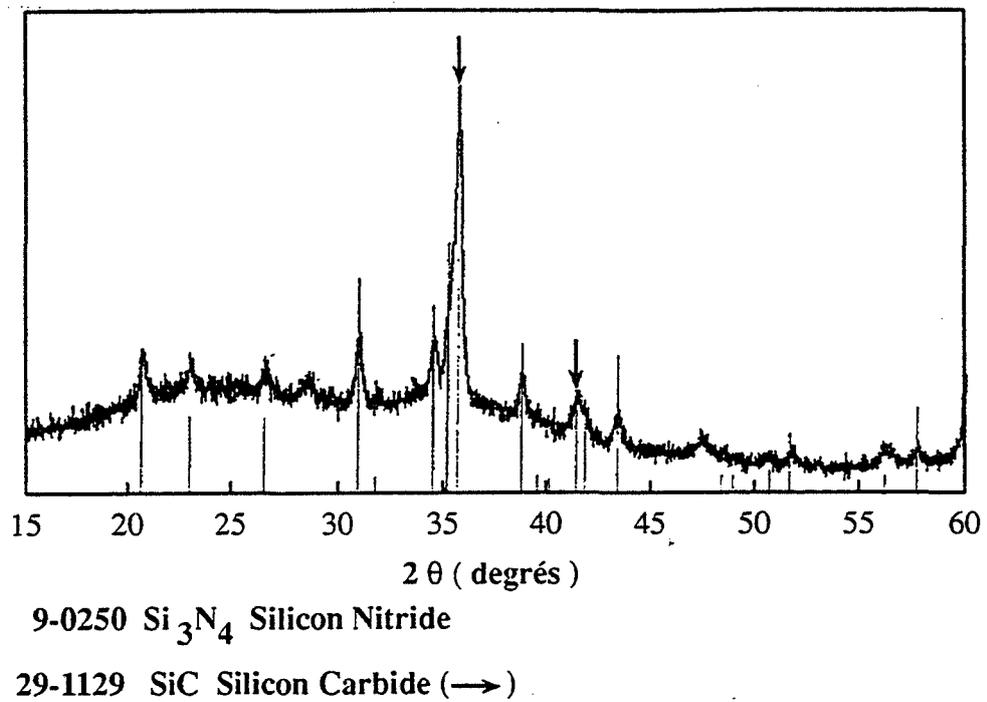
### **II.2.1. Résultats expérimentaux**

Une première expérience réalisée en programmation de température jusqu'à 1923 K suivie d'un refroidissement rapide immédiat, conduit à la courbe de perte de masse représentée sur la figure II.2..



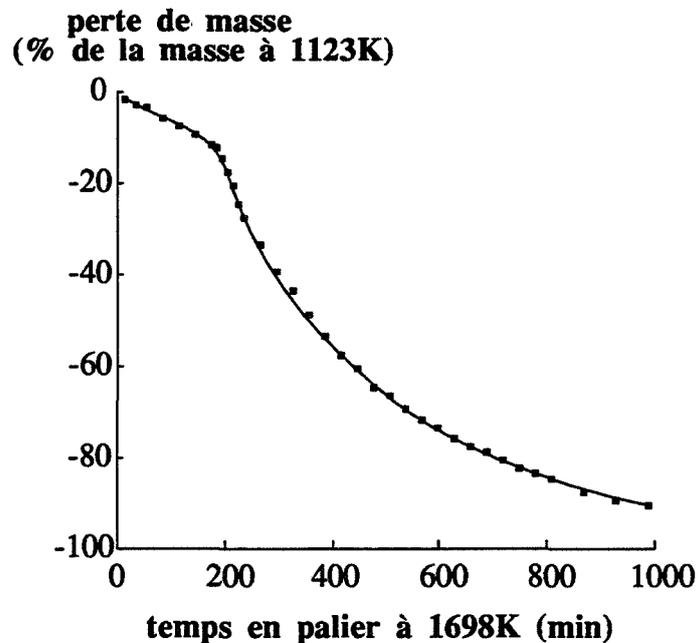
**Figure II.2. :** *perte de masse en programmation de température et vitesse de perte de masse en fonction du temps sous vide dynamique (jusqu'à 1923 K).*

Il apparaît donc que le traitement sous vide dynamique cause une seconde perte de masse à la température de 1823 K environ. Avant le refroidissement à 1923 K, l'échantillon a perdu près de 50 % de sa masse initiale. Le résidu calciné, de couleur noire, est analysé par diffraction des rayons X. L'appareil est un diffractomètre Siemens D 500 muni d'un compteur linéaire Elphyse. La raie  $K\alpha$  du cuivre est utilisée. La fenêtre angulaire ( $2\theta$ ) balayée va de  $15^\circ$  à  $60^\circ$ . Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.3.. Les phases cristallisées observées sont identifiées par une recherche automatique dans le fichier JCPDS. La cristallisation en carbure de silicium  $\beta$  et en nitrure de silicium  $\alpha$  (phase majoritaire) a eu lieu lors de ce traitement sous vide dynamique.



**Figure II.3. :** diffractogramme de rayons X de l'échantillon calciné sous vide dynamique jusqu'à 1923 K avec identification des phases cristallisées.

Une seconde expérience a été réalisée dans les mêmes conditions que la précédente. Un palier isotherme, à 1698 K, maintenu pendant dix-sept heures conduit à la disparition totale de l'échantillon. La courbe de perte de masse en fonction du temps en palier à 1698 K est représentée sur la figure II.4..



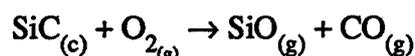
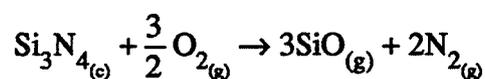
**Figure II.4. :** perte de masse en fonction du temps à 1698K sous vide dynamique.

## II.2.2. Interprétation des résultats

L'allure de la courbe dérivée de la perte de masse dans la première expérience, tracée sur la figure II.2., indique l'existence de deux phénomènes successifs. Le résidu à 1923 K est cristallisé alors qu'à 1123 K, il ne l'est toujours pas. Cette perte de masse devient totale sous vide dynamique si un palier isotherme est maintenu comme dans la seconde expérience.

Ces résultats observés après la première transformation du précurseur organique en un solide quasi-minéral peuvent être interprétés de la manière suivante :

- le solide minéral cristallise en carbure et nitrure de silicium,
- le carbure et le nitrure de silicium cristallisés formés sont oxydés. L'oxydation est active en raison de la consommation du solide, conformément à la théorie de Wagner exposée dans le paragraphe I.2.4.. Les réactions d'oxydation s'écrivent :



On peut vérifier que l'on se trouve effectivement dans le cas d'une oxydation active par comparaison de la valeur approchée de la pression partielle d'oxygène résiduelle avec la valeur critique trouvée par Rosner et Allendorf, dont il est fait mention dans la référence [40] (cf. figure I.12a.) dans le cas d'une fibre de carbure de silicium. Leurs travaux, pour déterminer la température de transition entre oxydation active et passive, correspondent à des conditions expérimentales (pression totale et débit du gaz de balayage) voisines de celles fixées dans nos expériences. Du fait d'une pression totale résiduelle de 1 Pascal, la pression partielle d'oxygène dans la phase gazeuse est de l'ordre de 0,2 Pascal. La pression partielle d'oxygène critique à 1873 K en-dessous de laquelle l'oxydation est active est égale à 3,2 Pascal. D'autre part, le fait de réaliser l'expérience sous vide dynamique maintient la pression partielle de monoxyde de silicium à la surface du solide très faible. Or, comme il est précisé dans le paragraphe I.2.4., l'oxydation est active tant que cette pression partielle de monoxyde de silicium reste inférieure à sa pression d'équilibre. Les conditions de vide dynamique sont donc certainement la cause majeure de l'oxydation active observée.

## II.3. Transformation du polysilazane sous balayage d'hélium

La première expérience a consisté à réaliser un balayage d'hélium au cours de la calcination contenant des quantités d'oxygène et de vapeur d'eau aussi faibles que possible.

Une deuxième expérience montre l'effet d'une quantité plus importante, mais toujours faible, de ces deux gaz.

### **II.3.1. Balayage d'hélium de grande pureté**

L'hélium utilisé (de type "N60") pour cette calcination a des teneurs en oxygène et vapeur d'eau de l'ordre respectivement de 0,1 et 0,6 ppm selon les spécificités garanties par le fournisseur (Annexe I). Pour abaisser les pressions partielles de ces deux gaz dans l'atmosphère de calcination, deux purges à l'hélium et un dégazage de soixante minutes à 673 K sous vide ont été effectués. L'expérience a été suivie par couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse jusqu'à 1873 K. Les courbes d'évolution de la perte de masse et de l'intensité des spectres de masse en fonction de la température sont celles déjà représentées sur la figure II.1.. L'analyse des gaz émanants ne concerne que la première perte de masse relative à la "minéralisation" du précurseur entre 773 K et 1073 K. Seuls les signaux relatifs aux masses  $m/e = 2$  (pic principal de l'hydrogène) et  $m/e = 16$  (pic principal du méthane) sont reportés sur la figure. Le dégagement de méthane débute vers 773 K alors que celui de l'hydrogène est observé à une température légèrement supérieure. Ce dernier reste faible jusqu'au maximum d'intensité du méthane situé vers 973 K ; il atteint ensuite son maximum vers 1123 K. La production d'hydrogène persiste jusqu'à environ 1773 K tandis que celle du méthane est quasiment terminée à 1273 K. Il faut signaler également que la perte de masse enregistrée entre 773 K et 1073 K rend compte essentiellement du dégagement de méthane. La faible masse molaire de l'hydrogène rend sa contribution dans la perte de masse négligeable.

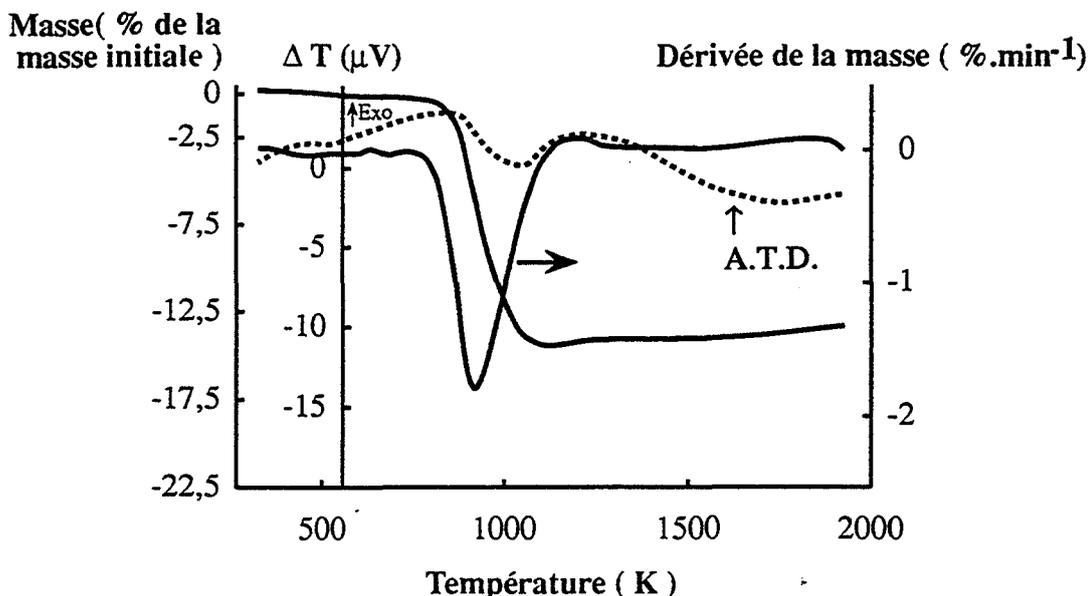
A partir de 1073 K et jusqu'à 1773 K, aucune variation de masse n'est détectée. Vers 1773 K, une nouvelle perte de masse débute ; seul le début est visible sur la figure II.1.. Une étude complémentaire de ce deuxième phénomène a été réalisée en isotherme à 1873 K, également par couplage thermogravimétrie-spectrométrie de masse. Elle est présentée en détail dans le chapitre IV. Elle correspond en fait à la cristallisation du solide (sans oxydation contrairement à l'expérience menée sous vide dynamique, cf. II.1.).

Une nouvelle expérience a été entreprise consistant maintenant à ne pas éliminer complètement l'oxygène et la vapeur d'eau dans le gaz de balayage.

### **II.3.2. Balayage d'hélium de plus forte teneur en oxygène et vapeur d'eau**

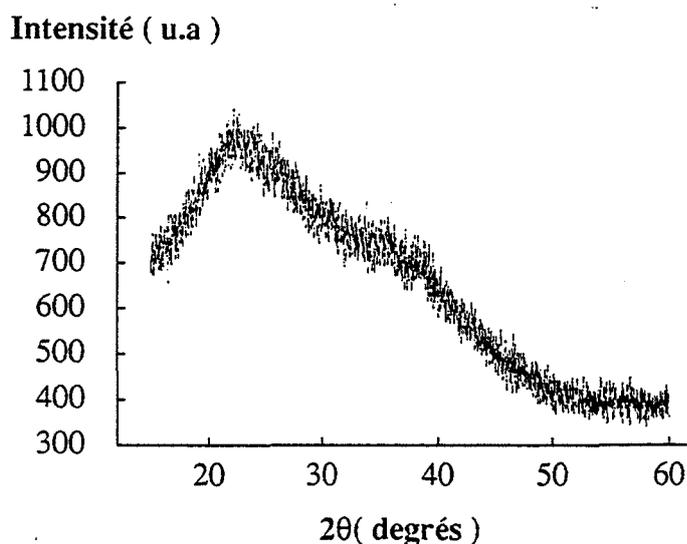
Le balayage d'hélium utilisé pour la calcination en programmation de température jusqu'à la température de 1923 K est établi après seulement quinze minutes de dégazage sous vide dynamique à température ambiante (pression résiduelle de l'ordre de 1 Pascal). L'expérience a été suivie par couplage thermogravimétrie-analyse thermique différentielle.

Les courbes de la perte de masse, de sa dérivée et de la variation de température au sein de l'échantillon en fonction de la température de calcination sont représentées sur la figure II.5..



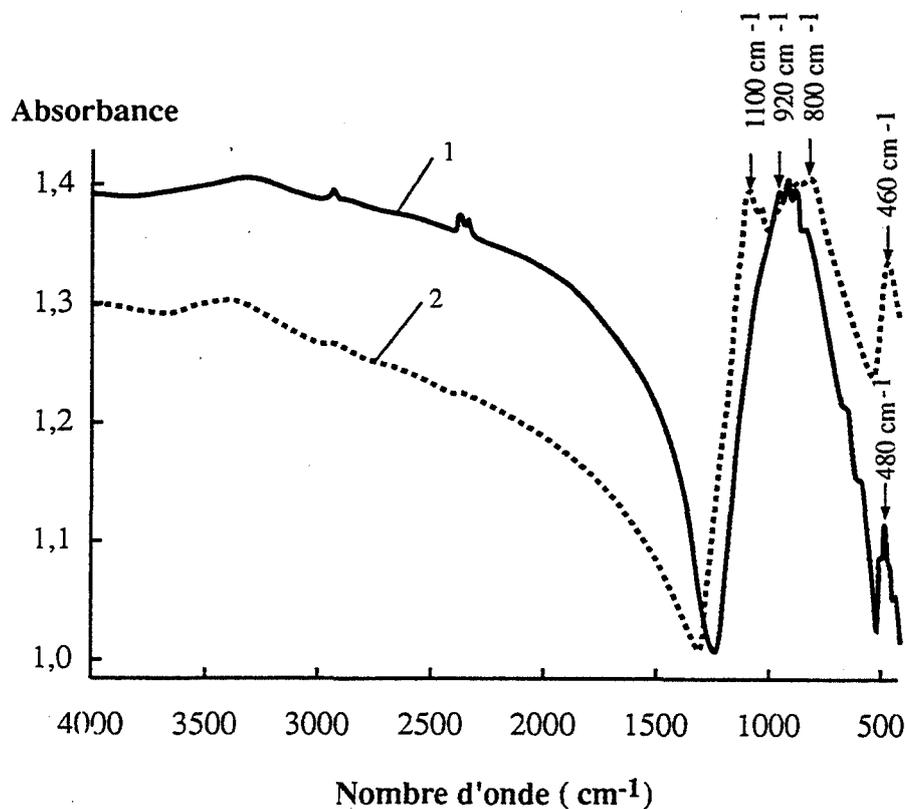
**Figure II.5.** : perte de masse et analyse thermique différentielle sous hélium (...) en fonction de la température de programmation ( $20 \text{ K.min}^{-1}$ ).

La première perte de masse, d'environ 14,5 %, attribuée à la "minéralisation" du précurseur est toujours observée entre 773 K et 1073 K. L'analyse thermique différentielle montre que la transformation est endothermique. A une température supérieure à 1073 K et jusqu'à 1923 K, un gain de masse est enregistré, de l'ordre de 1,5 % de la masse de l'échantillon après la première perte de masse. Ce phénomène s'accompagne d'un signal d'analyse thermique différentielle dans le sens endothermique. Ce signal est corrigé de la dérive habituelle de la ligne de base due à l'appareillage. L'analyse par diffraction des rayons X du résidu noir recueilli à 1923 K fournit le spectre représenté sur la figure II.6.. Celui-ci est caractéristique d'un solide amorphe.



**Figure II.6.** : diffractogramme de rayons X de l'échantillon calciné sous hélium jusqu'à 1923 K (cf. figure II.5.).

Une analyse complémentaire de ce résidu a été réalisée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Le spectromètre est du type "FTS 40 Bio-Rad". La mesure est effectuée en absorbance sur une pastille contenant l'échantillon dilué dans du bromure de potassium (KBr) à raison de 1 % en masse. La figure II.7. représente le spectre obtenu (spectre 2) comparé à celui du résidu calciné sous vide dynamique jusqu'à 1923 K (spectre 1). Les fréquences d'absorption relatives aux différentes liaisons susceptibles d'intervenir dans ces produits sont tabulées dans l'Annexe IV. Les bandes d'absorption observées sur le spectre 1 pour l'échantillon calciné jusqu'à 1923 K sous vide dynamique, aux fréquences 480 et 920  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la liaison silicium-azote dans le nitrure de silicium (phase cristallisée majoritaire dans le résidu). Celles observées sur le spectre 2 pour l'échantillon calciné sous hélium aux fréquences 460, 800 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la liaison silicium-oxygène dans le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Ce résultat révèle donc la présence dans le résidu de la calcination sous hélium d'environnements de certains atomes de silicium, du même type que ceux existant dans la silice sans toutefois prouver la formation d'une phase  $\text{SiO}_2$  (cristallisée ou amorphe) dans le solide.



**Figure II.7. :** *spectre d'absorption infra-rouge des résidus de calcination jusqu'à 1923 K sous vide dynamique (spectre 1) et sous hélium (spectre 2).*

### II.3.3. Interprétation des résultats

Le gain de masse observé dans la seconde expérience à partir de 1073 K et la présence de liaisons silicium-oxygène du même type que celles présentes dans  $\text{SiO}_2$  peuvent être

expliqués par une oxydation du solide par l'oxygène et la vapeur d'eau résiduels. On est dans le cas d'une oxydation passive avec formation de silice. Une telle oxydation ne s'est pas produite dans la première expérience en raison d'un taux plus faible d'oxygène et de vapeur d'eau dans le gaz de balayage.

Le calcul de la pression partielle d'oxygène dans le gaz de balayage de la seconde expérience (correspondant à une teneur d'environ 3 ppm) conduit à une valeur voisine de 0,3 Pascal. Cette valeur est proche de celle trouvée dans l'étude sous vide dynamique. Toutefois, la teneur de 3 ppm n'est pas garantie dans l'hélium utilisé. La différence essentielle entre les deux expériences est que la pression partielle de monoxyde de silicium à la surface du solide dans l'expérience sous balayage d'hélium n'est pas maintenue faible comme c'est le cas dans l'expérience sous vide dynamique.

Il faut souligner d'autre part, que la vapeur d'eau joue un rôle aussi important sinon plus que l'oxygène dans l'oxydation. Le seuil défini par Wagner [37] pour le passage d'une oxydation active à une oxydation passive ne tient compte que de la pression partielle d'oxygène. Dans nos expériences sous vide dynamique et sous hélium, la pression partielle de vapeur d'eau n'est pas connue ; la différence de comportement observée peut provenir d'une différence de cette teneur.

#### **II.4. Conclusion**

Ces expériences menées en programmation de température dans différentes conditions mettent clairement en évidence la grande affinité de ce type de solide vis-à-vis de l'oxygène et probablement de la vapeur d'eau. Elles montrent de ce fait l'impact des traces de ces deux gaz sur la nature du solide minéral obtenu à 1873 K.

Ainsi, pour s'affranchir de l'oxydation -qui ne constitue pas l'objet de cette étude-, et observer la cristallisation du solide, il est nécessaire d'adopter des protocoles expérimentaux stricts.

Cette étude préliminaire a fait apparaître l'existence de trois phénomènes dans la conversion du précurseur polysilazane. Le premier, dans un domaine de températures comprises entre 773 K et 1073 K consiste en la "minéralisation" du précurseur. Le chapitre suivant est consacré à l'étude approfondie de cette première transformation, par analyse thermogravimétrique en isotherme sous une atmosphère contrôlée d'hydrogène et de méthane. L'étude cinétique de la transformation d'un solide dans le but d'en déterminer un mécanisme réactionnel requiert la mesure des variations de masse isothermes en contrôlant les pressions partielles des gaz qui se dégagent au cours de la réaction.

Le second phénomène est une évolution de la texture du solide qui ne s'accompagne d'aucune perte de masse mais d'un dégagement d'hydrogène. Elle consiste en une densification du solide observée dans le domaine de températures 1073 K - 1773 K. L'étude de la "minéralisation" présentée dans le chapitre suivant a été menée dans le souci d'éviter cette évolution texturale par le choix d'une température de calcination pas trop élevée et d'une durée

pas trop longue puisque la surface spécifique reste inchangée après trois heures de calcination à 823 K (cf. Tableau II.1.).

Le troisième phénomène mis en évidence est la cristallisation du solide minéral. Elle sera étudiée dans le chapitre IV après la "minéralisation" car elle dépend étroitement de la manière dont a été conduite cette première étape.



## **Chapitre III. Etude de la "minéralisation" du précurseur.**

L'étude a été réalisée en isotherme à 823 K sous une atmosphère statique d'hydrogène et de méthane. La thermobalance utilisée et le protocole expérimental suivi sont détaillés en Annexe V. Les expériences effectuées ont consisté à suivre la perte de masse en palier à 823 K sous des pressions partielles d'hydrogène et de méthane variables. Les résidus ont fait l'objet de diverses analyses.

L'interprétation des résultats expérimentaux a été réalisée suivant deux types de modélisation : d'abord une modélisation thermodynamique qui a pour but d'interpréter quantitativement les paliers de perte de masse atteints, ensuite une modélisation cinétique destinée à l'étude du mécanisme réactionnel de la transformation.

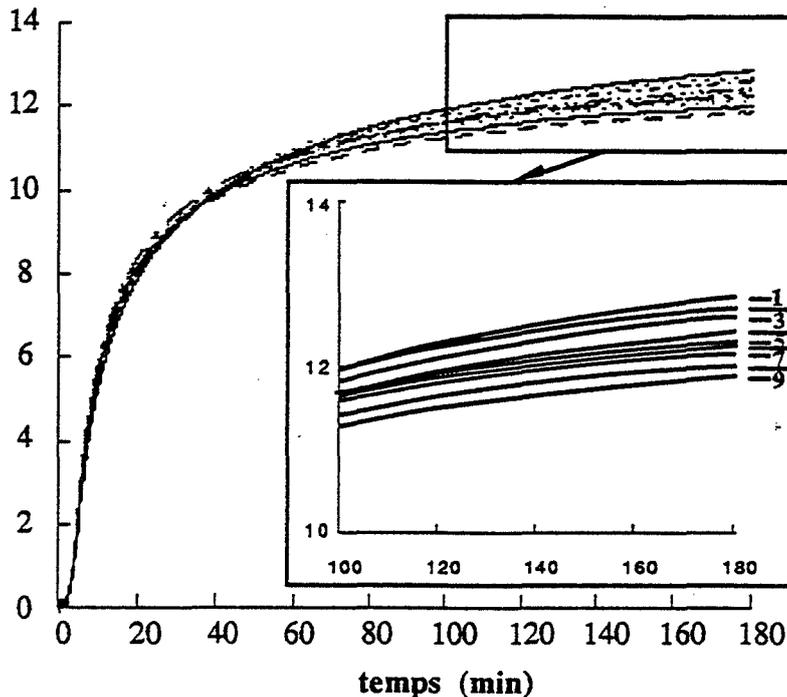
Malgré les conditions expérimentales respectées, un gain de masse très faible attribué à une oxydation est observé pour des échantillons calcinés pendant plus de huit heures. La durée de la calcination a donc été limitée à trois heures, ce qui permettra de négliger le phénomène d'oxydation. En outre, à ce stade de la calcination, la perte de masse est quasiment terminée.

### **III.1. Résultats expérimentaux**

#### **III.1.1. Influence de la pression partielle de méthane**

Une première série d'expériences a consisté à maintenir la pression partielle d'hydrogène ( $p_{H_2}$ ) à une valeur constante égale à 0,67 kPa et à mesurer les pertes de masse en fonction du temps pour des pressions partielles de méthane ( $p_{CH_4}$ ) comprises entre 0,11 kPa et 14,67 kPa. La courbe de perte de masse (exprimée en pourcentage de la masse initiale) en fonction du temps est différente d'une expérience à l'autre, ainsi que le montre le réseau de courbes représenté sur la figure III.1.. Il apparaît une influence de la pression partielle de méthane sur la perte de masse. En fin de calcination à 823 K, le solide ne perd quasiment plus de masse ; la perte de masse totale mesurée après 180 minutes de calcination est d'autant plus faible que la pression partielle de méthane fixée est élevée. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.1..

perte de masse  
(% de la masse initiale)



- 1:  $p_{CH_4} = 0.11$  kPa
- 2:  $p_{CH_4} = 0.67$  kPa
- 3:  $p_{CH_4} = 2.00$  kPa
- 4:  $p_{CH_4} = 4.00$  kPa
- 5:  $p_{CH_4} = 6.67$  kPa
- 6:  $p_{CH_4} = 8.00$  kPa
- 7:  $p_{CH_4} = 9.33$  kPa
- 8:  $p_{CH_4} = 12.00$  kPa
- 9:  $p_{CH_4} = 14.67$  kPa

Figure III.1. : courbes de pertes de masse en fonction du temps à 823K (pour  $p_{H_2} = 0,67$  kPa et différentes valeurs de  $p_{CH_4}$ ).

$p_{CH_4}$ (kPa)	$\Delta m$ (180 min) (%)
0,11	12,86
0,67	12,70
2,00	12,60
4,00	12,45
6,67	12,32
8,00	12,28
9,33	12,19
12,00	12,01
14,67	11,88

Tableau III.1. : pertes de masse enregistrées après 180 minutes de calcination à 823 K pour différentes valeurs de la pression partielle de méthane ( $p_{H_2} = 0,67$  kPa).

### III.1.2. Influence de la pression partielle d'hydrogène

Une deuxième série d'expériences a été réalisée dans laquelle la pression partielle de méthane est fixée à 0,67 kPa et la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 0,18 kPa et 12,00 kPa. Le réseau de courbes obtenu est représenté sur la figure III.2..

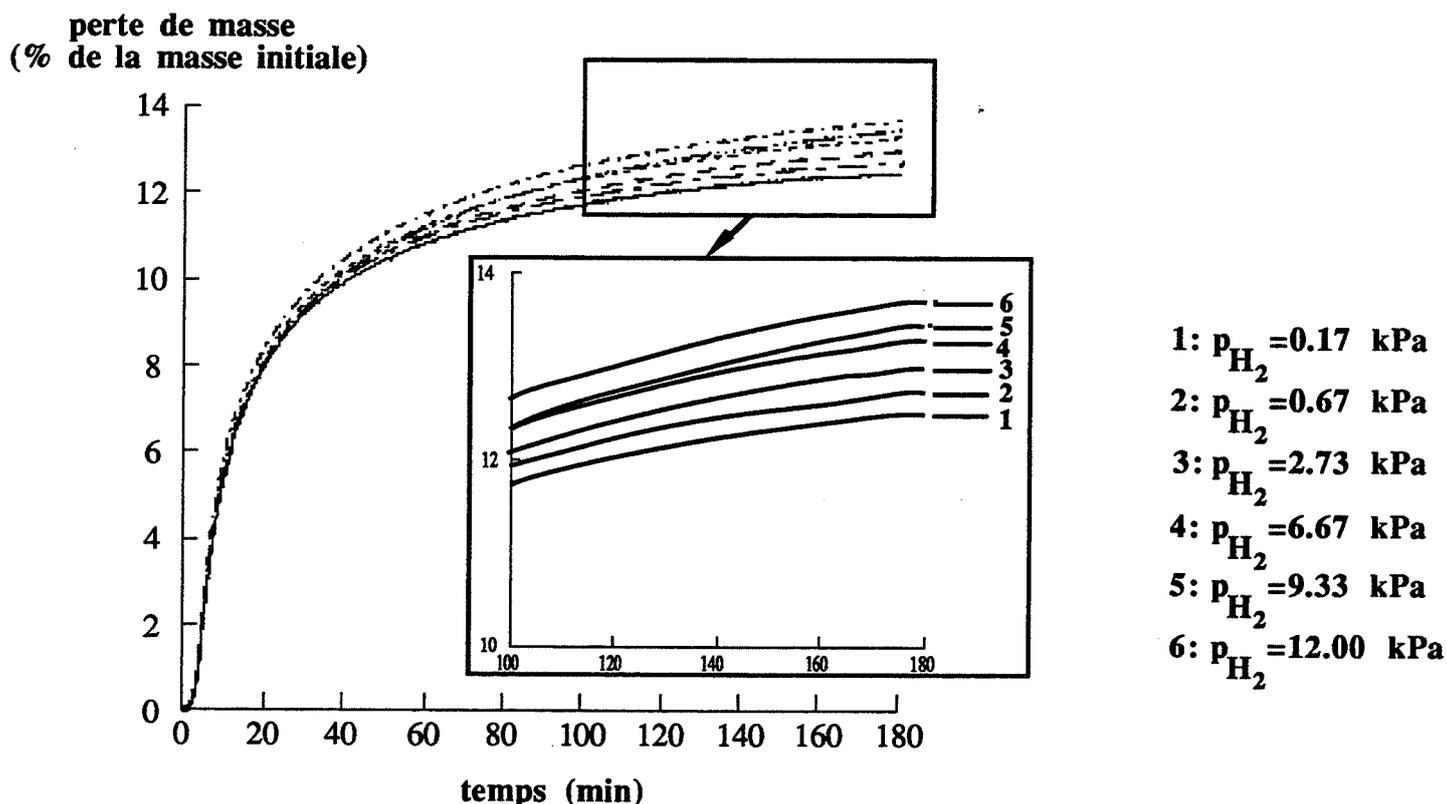


Figure III.2. : courbes de perte de masse en fonction du temps à 823K (pour différentes valeurs de  $p_{H_2}$  et  $p_{CH_4} = 0,67$  kPa).

Comme précédemment, les courbes de perte de masse sont différentes suivant la pression partielle d'hydrogène fixée. En fin de calcination à 823 K, la perte de masse est pratiquement terminée, l'influence de la pression partielle d'hydrogène est toujours observée : la perte de masse totale après 180 minutes de calcination est d'autant plus élevée que la pression partielle est élevée. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.2..

$p_{H_2}$ (kPa)	$\Delta m$ (180 min) (%)
0,17	12,47
0,67	12,70
2,73	12,99
6,67	13,30
9,33	13,45
12,00	13,68

**Tableau III.2. : pertes de masse enregistrées après 180 minutes de calcination à 823 K pour différentes valeurs de la pression partielle d'hydrogène ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa).**

Ce résultat concernant l'influence de la pression partielle d'hydrogène sur le comportement du précurseur en cours de transformation est contradictoire avec la conclusion de H. Han et coll. [7] à ce propos à la suite d'une expérience réalisée sur un précurseur du même type sous une atmosphère composée de 95 % d'azote et de 5 % d'hydrogène (cf. I.2., Tableau I.1.). Par comparaison avec la très forte influence de l'ammoniac sur les précurseurs polysilazanes (perte de la totalité du carbone, cf. I.2.), la différence de comportement du polysilazane entre une calcination sous azote et hydrogène et une calcination sous azote pur est, d'après eux, non significative.

En conclusion, les résidus de calcination sous pressions partielles d'hydrogène et de méthane fixées ont une composition variable, fonction de ces pressions partielles. Il a été vérifié, par des expériences de plus longue durée, que des paliers différents de perte de masse sont effectivement atteints à 823 K.

La perte de masse à 823 K étant liée aux dégagements de méthane et d'hydrogène, les résidus de ces calcinations doivent donc être plus ou moins riches en carbone. L'analyse élémentaire nous permet de le vérifier.

### **III.1.3. Teneur en carbone des résidus de calcination à 823 K**

Des dosages de carbone ont été réalisés uniquement sur des résidus calcinés pendant 180 minutes sous une pression partielle d'hydrogène variable et une pression partielle de méthane constante égale à 0,67 kPa. Les résultats obtenus figurent dans le tableau III.3..

$p_{H_2}$ (kPa)	% massique de carbone
0,17	9,23
6,67	8,70
15,40	8,09

**Tableau III.3. : pourcentages massiques de carbone dans les résidus de calcination à 823 K pendant 180 minutes sous différentes pressions partielles d'hydrogène ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) obtenus par analyse élémentaire.**

Ces dosages révèlent donc que la teneur en carbone dans le résidu est d'autant plus faible que la pression d'hydrogène fixée pendant la calcination est élevée. Toutefois, il faut vérifier la cohérence entre les résultats d'analyse élémentaire et les résultats d'analyse thermogravimétrique.

Les gaz produits par la "minéralisation" du polysilazane sont principalement du méthane et de l'hydrogène. Du fait de la coïncidence des maxima de vitesse de perte de masse et du départ de méthane (cf. figure II.1.), on peut considérer en première approximation que la masse perdue correspond à la quantité de méthane produit. De ce fait, il est possible de calculer à partir des valeurs de pertes de masse les teneurs en carbone des résidus à 823 K, connaissant la teneur dans le précurseur (20,7 % massique). On peut ainsi les comparer aux résultats des analyses élémentaires. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau III.4..

$p_{H_2}$ (kPa)	perte de masse (%) à 823 K	% massique de carbone calculé dans le résidu	% massique de carbone (analyse) dans le résidu
0,17	12,5	12,94	9,23
6,67	13,3	12,36	8,70
15,40	13,7	12,07	8,09

**Tableau III.4. : pertes de masse à 823 K, teneurs en carbone (% massique) calculées et analysées des résidus calcinés sous différentes pressions partielles d'hydrogène ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa).**

Les pourcentages calculés par cette méthode sont nettement plus élevés que ceux donnés par l'analyse. Par ailleurs, le calcul a négligé la part d'hydrogène dans la perte de masse, les quantités de carbone perdues ont donc été estimées par excès, et les teneurs en carbone des résidus par défaut. Ceci signifie donc que les teneurs en carbone réelles dans les résidus devraient être supérieures aux valeurs reportées dans la troisième colonne du tableau III.4.. L'écart avec les valeurs de l'analyse est donc, sans approximation, encore plus grand que celui issu des valeurs du tableau. Toutefois les différences entre les trois teneurs en carbone trouvées pour les trois pressions partielles d'hydrogène sont du même ordre de grandeur pour les valeurs calculées et les valeurs issues de l'analyse.

Une explication possible de cet écart est une reprise de masse des résidus entre la fin de l'expérience de calcination et l'analyse chimique. En effet, les valeurs en pourcentage des teneurs en carbone sont calculées par rapport à la masse présumée du solide en fin de calcination, c'est-à-dire la masse initiale de précurseur réduite de la perte de masse.

Cette hypothèse est acceptable car d'autres analyses élémentaires de résidus de pyrolyse à 823 K analogues révèlent des teneurs en oxygène très variables de l'ordre de 10 à 25 % massique (plus élevées dans les échantillons calcinés sous forte pression partielle d'hydrogène). Ces valeurs sont très supérieures à la teneur initiale en oxygène du précurseur estimée à 1,7 % par le même type d'analyse.

Le protocole expérimental utilisé nous permet d'écarter l'hypothèse d'une oxydation du solide pendant les trois premières heures de la calcination. Ainsi, celle-ci se produit probablement lors de la remise à l'air des échantillons encore chauds à la fin de la calcination et occasionne une prise de masse immédiate.

Des essais ont été tentés consistant à refroidir les échantillons après 180 minutes à 823 K, sous vide dynamique (pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa) jusqu'à la température ambiante. La teneur en oxygène des résidus est plus faible (de l'ordre de 10 à 15 % massique, plus élevée dans les échantillons calcinés sous forte pression partielle d'hydrogène), mais encore supérieure à la teneur initiale.

En conclusion, l'analyse élémentaire permet uniquement de déceler des différences de teneurs en carbone dans les résidus ; elle n'en fournit pas les valeurs réelles en fin de perte de masse.

#### **III.1.4. Couleur des résidus de calcination à 823 K**

Les résidus de calcination à 823 K sous pression partielle de méthane constante (0,67 kPa) et pression partielle d'hydrogène variable ne sont pas de même couleur comme le montrent les photos des figures III.3a. et III.3b.. Ceux calcinés sous forte pression partielle d'hydrogène (figure III.3a.) sont jaune très pâle (quasiment blanc) alors que ceux calcinés sous faible pression partielle d'hydrogène (figure III.3b.) sont jaune plus foncé. Les résidus obtenus pour des pressions partielles comprises entre ces deux limites ont des couleurs intermédiaires.

Une analyse par spectroscopie U.V. des deux échantillons calcinés respectivement sous 0,67 et 6,7 kPa d'hydrogène conduit aux spectres de la figure III.4.. Les deux spectres se distinguent l'un de l'autre par une absorption d'intensité différente : le résidu de la calcination sous 0,67 kPa possède une quantité plus importante de cette espèce absorbante que le résidu de la calcination sous 6,7 kPa d'hydrogène. Ce résultat permet d'expliquer les différences de couleur observées. L'espèce absorbante dans l'ultraviolet, d'autant plus présente dans le résidu que la pression partielle d'hydrogène fixée est faible est attribuée à des doubles liaisons carbone-carbone conjuguées qui se forment au cours de la calcination à 823 K.

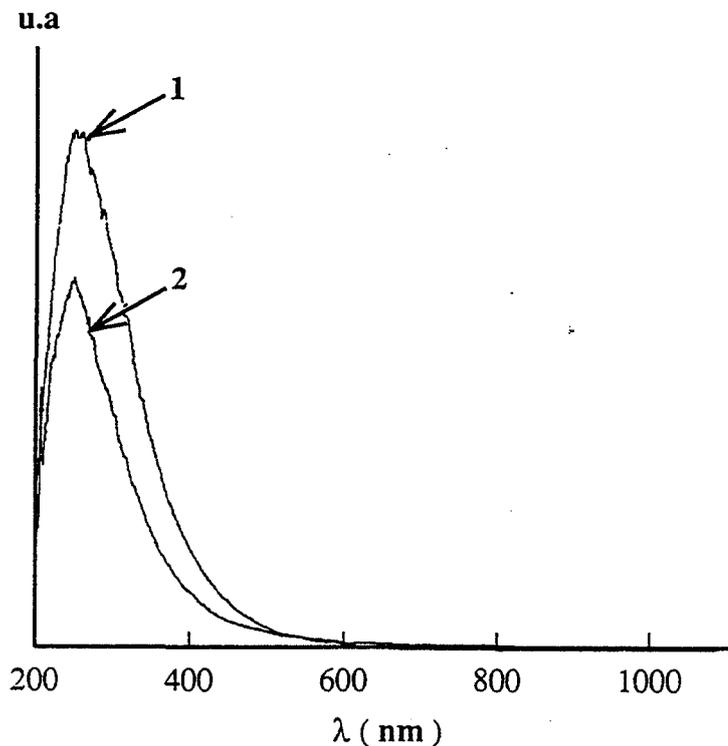


**Figure III.3a.** : *image d'un résidu de calcination à 823K ( $p_{CH_4}=0,67$  kPa et  $p_{H_2}=12,00$  kPa)*



**Figure III.3b.** : *image d'un résidu de calcination à 823K ( $p_{CH_4}=0,67$  kPa et  $p_{H_2}=0,17$  kPa)*





**Figure III.4.** : *spectres d'absorption U.V. de deux échantillons calcinés à 823 K sous respectivement 0,67 kPa de H<sub>2</sub> et 0,67 kPa de CH<sub>4</sub> (spectre 1) et 6,67 kPa de H<sub>2</sub> et 0,67 kPa de CH<sub>4</sub> (spectre 2).*

### III.1.5. Etude de la texture

Cette étude porte sur l'évolution de la texture du précurseur au cours de sa calcination à 823 K sous atmosphère d'hydrogène et de méthane.

Des calculs de surface spécifique et de distribution surfacique en fonction de la taille des pores ont pu être effectués sur la base des résultats obtenus par adsorption d'azote à 77 K. Les méthodes de calcul sont celles précédemment utilisées pour le précurseur, exposées dans l'Annexe II.

Les résidus analysés proviennent de calcinations à 823 K sous des pressions partielles de méthane égale à 0,67 kPa et d'hydrogène variable, de durée maximale 180 minutes. Les conditions de traitement à 823 K sont rassemblées dans le tableau III.5. avec les valeurs de la perte de masse enregistrée à 823 K et les valeurs de la surface spécifique des résidus calculées pour un gramme de précurseur. Les numéros de figure indiqués renvoient aux courbes de diagramme t et de distribution surfacique relatives à chaque résidu analysé.

Traitement à 823 K				Surface spécifique (par gramme de précurseur)	Numéro de figure
P <sub>H<sub>2</sub></sub> (kPa)	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> (kPa)	durée	Perte de masse (% de la masse initiale de précurseur)		
0,67	0,67	11 minutes	5,2	1008	III.5.
0,67	0,67	180 minutes	13	999	III.6.
6,7	0,67	180 minutes	13,5	861	III.7.
13,3	0,67	480 minutes	-	480	-

**Tableau III.5. : valeurs des surfaces spécifiques et des pertes de masse relatives à des échantillons soumis à un traitement thermique à 823 K, de durée variable et à une atmosphère de calcination de composition variable en hydrogène.**

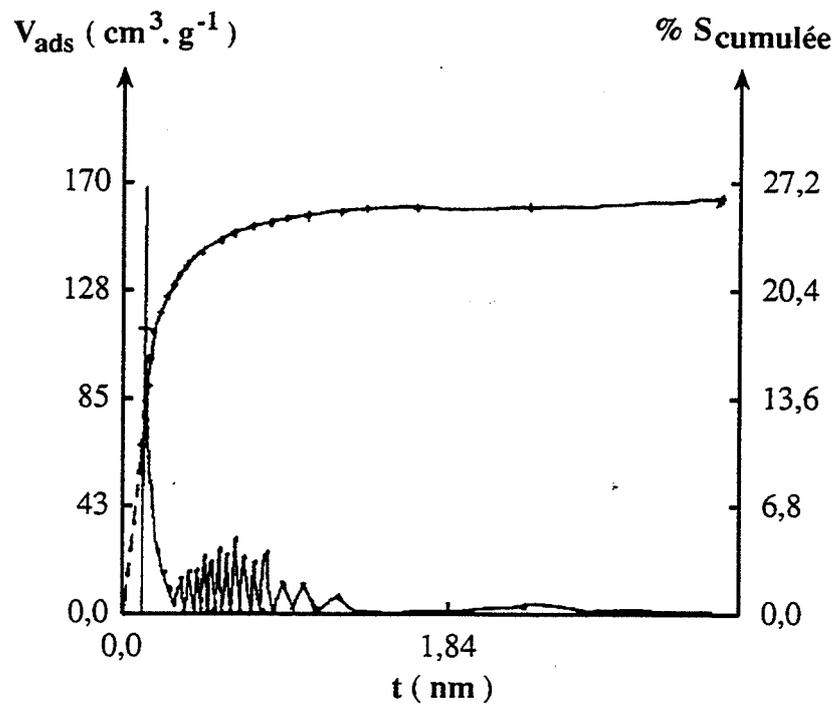
Le précurseur non traité présente une surface spécifique de 960 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Les valeurs de surface spécifique du précurseur traité à 823 K sous hydrogène et méthane sont proches de cette valeur tant au début qu'à la fin de la calcination.

L'augmentation de la pression partielle d'hydrogène a peu d'effet également sur la surface spécifique après 180 minutes de calcination. Toutefois, l'analyse d'un résidu de calcination à 823 K pendant 8 heures sous 13,3 kPa d'hydrogène et 0,67 kPa de méthane révèle une surface spécifique de l'ordre de 480 m<sup>2</sup> par gramme de précurseur. Ce résultat montre une diminution de la surface spécifique du précurseur au cours d'un traitement à 823 K due à une durée prolongée et (ou) à une pression partielle d'hydrogène élevée.

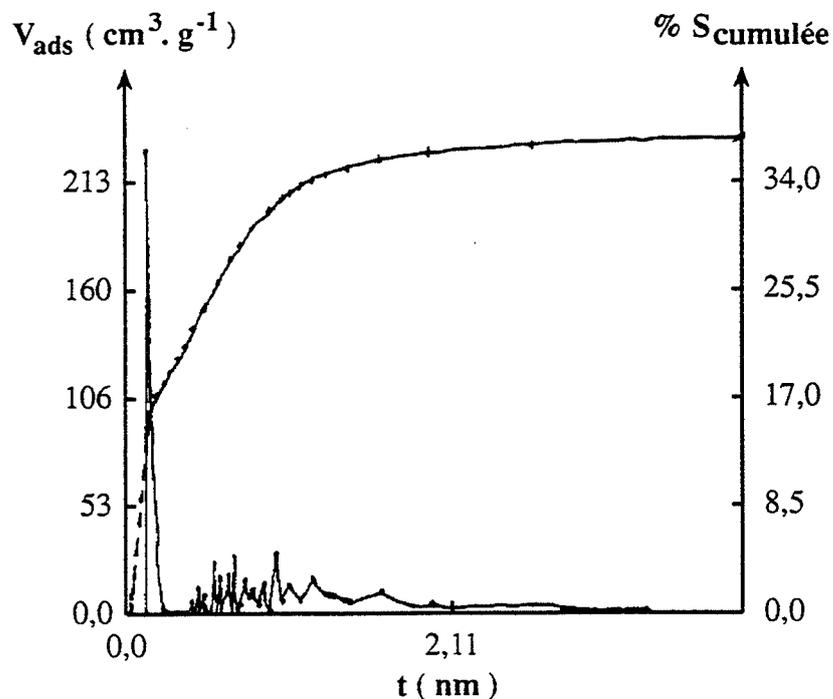
Les courbes de distribution surfacique tracées sur les figures III.5., III.6. et III.7. mettent en évidence d'autre part que les résidus des différentes calcinations dont les conditions sont précisées dans le tableau III.5. se composent tous d'une majorité de micropores (diamètre de l'ordre de 0,6 nanomètre) comme le précurseur initial.

Ainsi, peut-on admettre que la texture du solide n'évolue pas pendant les 180 premières minutes de calcination à 823 K. Or, c'est pendant cette durée que se produit la quasi-totalité de la perte de masse.

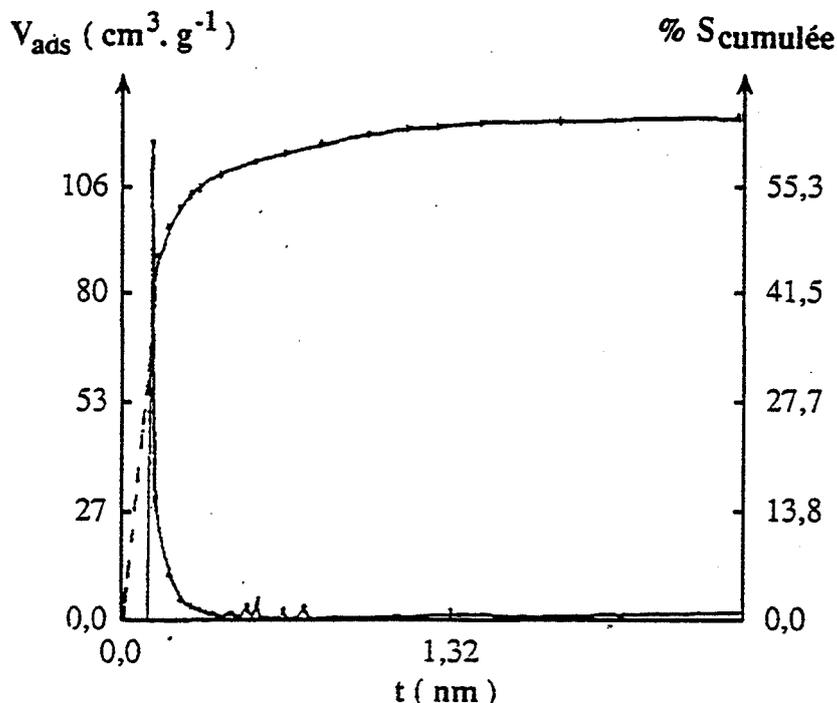
Des analyses supplémentaires ont été réalisées sur des résidus issus de calcinations effectuées d'abord à 823 K pendant 180 minutes puis poursuivies ensuite jusqu'à 973 K et 1113 K respectivement.



**Figure III.5.** : *diagramme  $t$  et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores d'un r\acute{e}sidu calcin\acute{e} pendant 11 minutes \u00e0 823 K ( $p_{H_2} = 0,67$  kPa,  $p_{CH_4} = 0,67$  kPa).*



**Figure III.6.** : *diagramme  $t$  et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores d'un r\acute{e}sidu calcin\acute{e} pendant 180 minutes \u00e0 823 K ( $p_{H_2} = 0,67$  kPa,  $p_{CH_4} = 0,67$  kPa).*



**Figure III.7. :** diagramme  $t$  et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores d'un résidu calciné pendant 11 minutes à 823 K ( $p_{H_2} = 6,7$  kPa,  $p_{CH_4} = 0,67$  kPa).

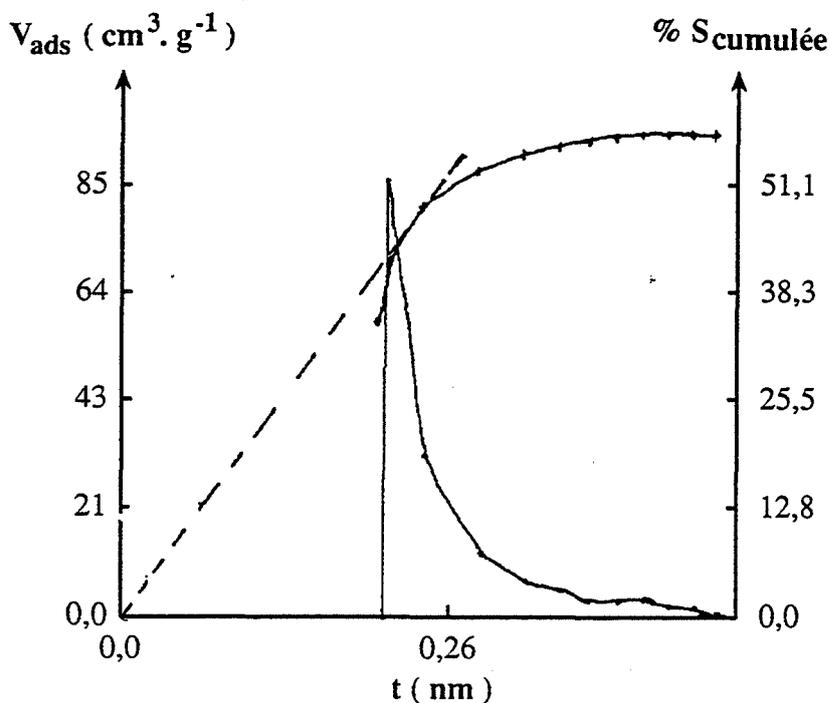
Le tableau III.6. résume les conditions des traitements thermiques effectués et les valeurs de surface spécifique calculées.

$p_{H_2}$ (kPa)	$p_{CH_4}$ (kPa)	Traitement thermique	Perte de masse (% de la masse initiale)	Surface spécifique (par gramme de précurseur)	Numéro de figure
0,67	0,67	180 minutes à 823 K 10 K.min <sup>-1</sup> jusqu'à 973 K	14	445	III.8.
0,67	0,67	180 minutes à 823 K 10 K.min <sup>-1</sup> jusqu'à 1113 K	15,4	80	III.9.

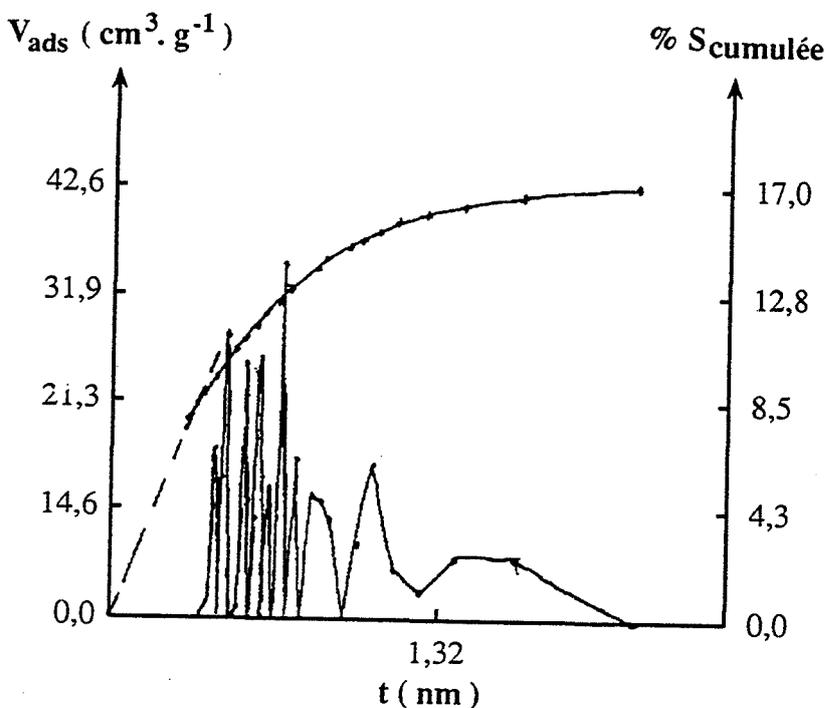
**Tableau III.6. :** valeurs des surfaces spécifiques et des pertes de masse relatives à deux échantillons issus d'un traitement sous hydrogène et méthane à 823 K (180 minutes) puis à 973 K et 1113 K respectivement.

L'augmentation de la température (après calcination à 823 K) jusqu'à 973 et 1113 K entraîne donc une chute de la surface spécifique d'environ 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 445 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> puis 80 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> sans qu'il ne se produise une perte de masse supplémentaire très importante (seulement 1 % et 2,4 % respectivement). Les courbes de distribution surfacique correspondant aux échantillons calcinés jusqu'à 973 K et 1113 K respectivement, représentées sur les figures III.8. et III.9. témoignent également d'une évolution de la texture du solide. La taille des pores responsables de la surface observée augmente avec une distribution très hétérogène à 1113 K. Ce phénomène peut être attribué à une densification du solide toujours mentionnée à ces

températures dans la littérature. Elle n'est visible à 823 K qu'après 8 heures de calcination, comme l'atteste la diminution de surface spécifique observée. C'est pourquoi dans l'étude de la "minéralisation" qui sera limitée à 3 heures seulement de calcination, nous considérerons qu'aucun changement textural ne se produit.



**Figure III.8.** : diagramme  $t$  et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores d'un résidu calciné pendant 180 minutes à 823 K ( $p_{H_2} = 0,67$  kPa,  $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) puis jusqu'à 973 K ( $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ).



**Figure III.9.** : diagramme  $t$  et courbe de distribution surfacique en fonction de la taille des pores d'un résidu calciné pendant 180 minutes à 823 K ( $p_{H_2} = 0,67$  kPa,  $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) puis jusqu'à 1113 K ( $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Un autre élément autorise cette hypothèse : le domaine de valeurs de la constante C utilisée pour le calcul de la surface spécifique selon la méthode t (cf. Annexe II). Cette constante est reliée à  $E_1$  chaleur différentielle d'adsorption de l'azote sur le solide et à  $E_L$  chaleur latente de liquéfaction de l'azote par l'expression :

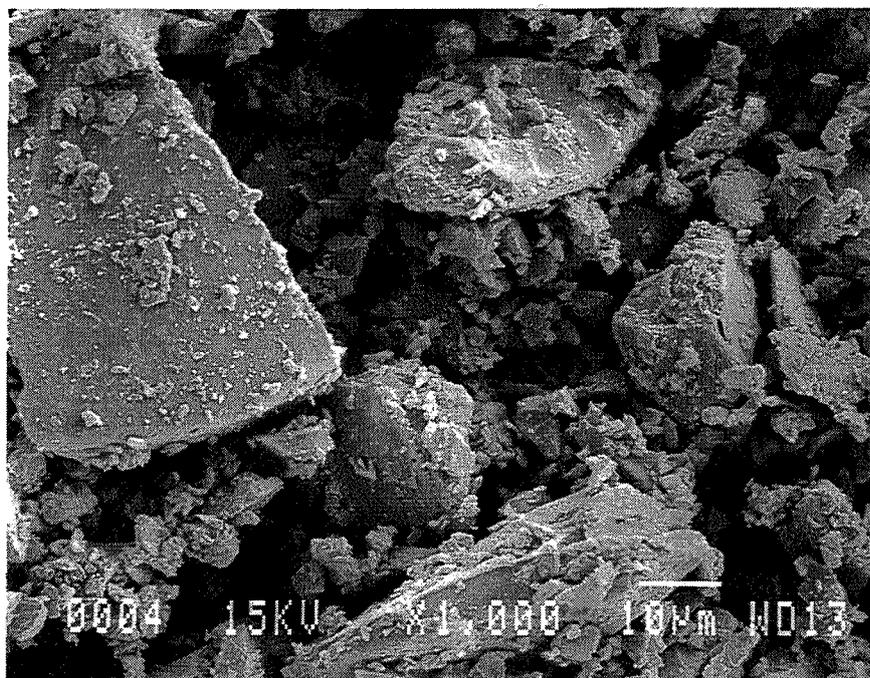
$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

La valeur de  $E_1$  et par là-même celle de C dépendent donc de la nature du solide.

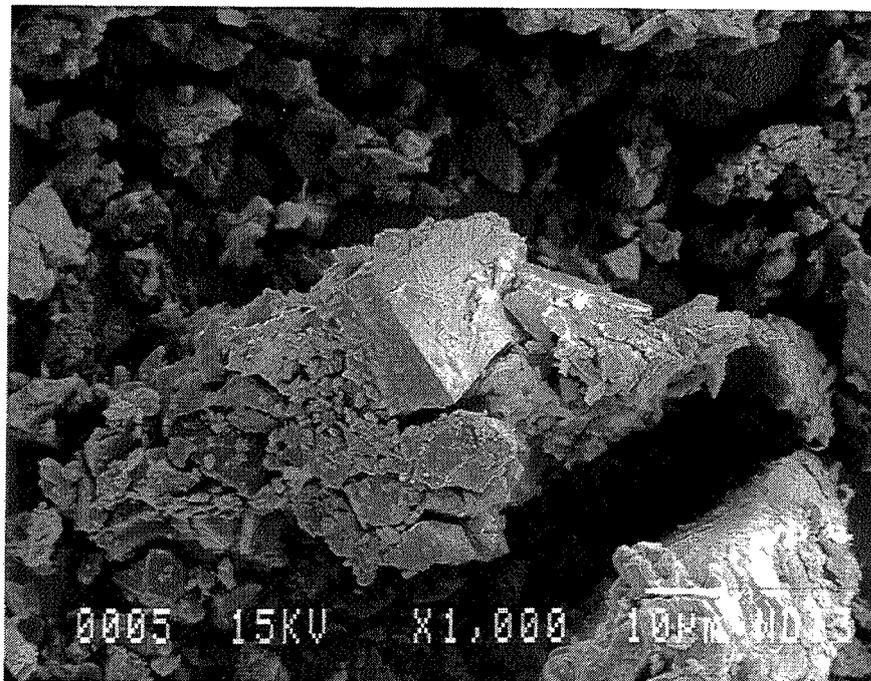
La constante C des résidus calcinés à 823 K dont la surface spécifique a peu varié reste dans le domaine ]40, 100[, signe que la texture du solide n'a pas évolué. Celle du résidu calciné jusqu'à 1113 K par contre fait partie du domaine ]100, 300[. Le changement de domaine de la constante C correspond à l'évolution du solide.

Une analyse par microscopie électronique à balayage de deux résidus de calcination à 823 K sous respectivement 0,1 et 13,3 kPa d'hydrogène et 0,67 kPa de méthane pendant 180 minutes conduit aux photographies des figures III.10. et III.11. respectivement.

L'aspect extérieur des grains est inchangé par comparaison avec la figure I.13. relative au précurseur. Aucune différence n'est observée par ailleurs entre les deux résidus.



**Figure III.10. :** image obtenue par microscopie électronique à balayage (x 1000) d'un résidu calciné pendant 180 minutes à 823 K ( $p_{H_2} = 0,1$  kPa et  $p_{CH_4} = 0,67$  kPa).



**Figure III.11.** : image obtenue par microscopie électronique à balayage ( $\times 1000$ ) d'un résidu calciné pendant 180 minutes à 823 K ( $p_{H_2} = 13,3$  kPa et  $p_{CH_4} = 0,67$  kPa).

Le traitement à 823 K pendant 180 minutes (sous atmosphère d'hydrogène et de méthane) responsable de la "minéralisation" du précurseur n'entraîne aucun changement de texture décelable par microscopie à balayage ou par mesures d'adsorption d'azote à 77 K. Le solide reste microporeux, de grande surface spécifique.

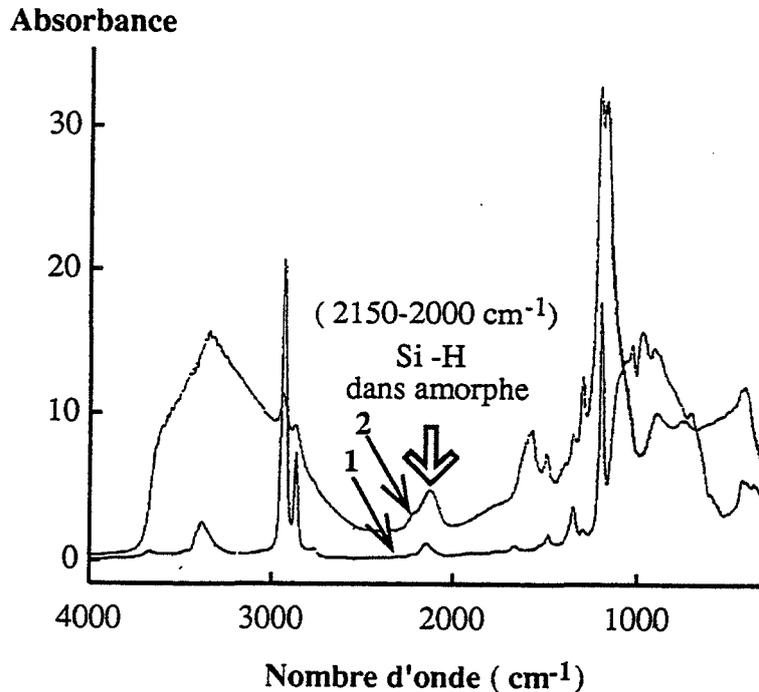
### III.1.6. Conclusion

La spectroscopie infra-rouge ne nous permet pas de déceler des différences dans les liaisons chimiques des différents résidus. Toutefois, elle montre la formation de liaisons silicium-hydrogène au cours de la calcination à 823 K comme le montre la figure III.12..

Les résultats expérimentaux présentés mettent clairement en évidence des différences de composition dans les résidus de calcination sous hydrogène et méthane.

L'existence d'un état d'équilibre en fin de calcination isotherme, déterminé par les valeurs de la température et des pressions partielles d'hydrogène et de méthane, permet de conclure à une non-stoechiométrie en carbone et en hydrogène des résidus. L'analyse élémentaire confirme la présence d'atomes d'hydrogène résiduel dans les échantillons calcinés pendant 180 minutes à 823 K.

La compréhension de l'étape de "minéralisation" nécessite donc en premier lieu de construire un modèle thermodynamique qui rende compte des différents états d'équilibres atteints à 823 K liés aux pressions partielles de méthane et d'hydrogène. Le paragraphe III.2. présente en détail les phases successives du raisonnement qui conduit à la modélisation thermodynamique.



**Figure III.12. :** spectres d'absorption infra-rouge du précurseur polysilazane (spectre 1) et d'un échantillon calciné à 823 K (spectre 2).

### III.2. Non-stoechiométrie en carbone et hydrogène du précurseur "minéralisé". Modélisation thermodynamique

A l'aide des résultats présentés précédemment un schéma réactionnel peut être établi. L'écriture des réactions qu'il met en jeu est ensuite possible à condition de définir convenablement le solide au cours de la transformation. L'ensemble de ces réactions doit pouvoir expliquer la totalité des observations faites sur les résidus de calcination.

#### III.2.1. Description des réactions

Du fait que la surface spécifique du solide reste voisine de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , le volume microporeux (de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  dans l'hypothèse de pores cylindriques) est tel que tout élément de volume du solide peut être considéré comme siège de la réaction de "minéralisation". Par conséquent, il n'existe qu'une seule zone réactionnelle, tridimensionnelle qui est le volume des grains de solide.

D'autre part, l'analyse des résultats expérimentaux présentés précédemment montre qu'un état final est parfaitement défini si l'on fixe les quatre paramètres : la température, la pression totale, la pression partielle d'hydrogène et la pression partielle de méthane. Ceci signifie donc que la variance du système solide-gaz est nécessairement égale à 4. Or, compte tenu de la définition de la variance (règle des phases de Gibbs) :

$$v = (c - N) + 2 - \varphi$$

dans laquelle  $(c - N)$  représente le nombre de constituants indépendants qui sont dans ce cas le précurseur, l'hydrogène, le méthane et l'argon, et  $\varphi$  le nombre de phases, nous en déduisons directement le nombre de phases, soit deux. Il existe donc deux phases dans le système ainsi défini : la phase gazeuse et une unique phase solide. Ce dernier résultat nous autorise donc à considérer le sous-système formé par le solide comme homogène.

De par la constitution du précurseur organique et la nature de la transformation qu'il subit en évoluant vers un solide de type minéral, le solide sera considéré comme une solution solide de divers constituants dont la composition évolue au cours de la "minéralisation". Pour l'écriture du schéma réactionnel, la solution solide ainsi définie sera symbolisée par  $\langle\langle P \rangle\rangle$  quelle que soit sa composition.

La "minéralisation" produit essentiellement deux espèces gazeuses : du méthane et de l'hydrogène, indépendamment de la nature de l'atmosphère de calcination. La formation de ces deux gaz peut être représentée par le bilan réactionnel (a) suivant :



N.B. :  $\langle\langle P \rangle\rangle$  figure dans les deux membres de la réaction car il symbolise la solution solide dans son ensemble. Cependant, il faut noter que sa composition a varié.

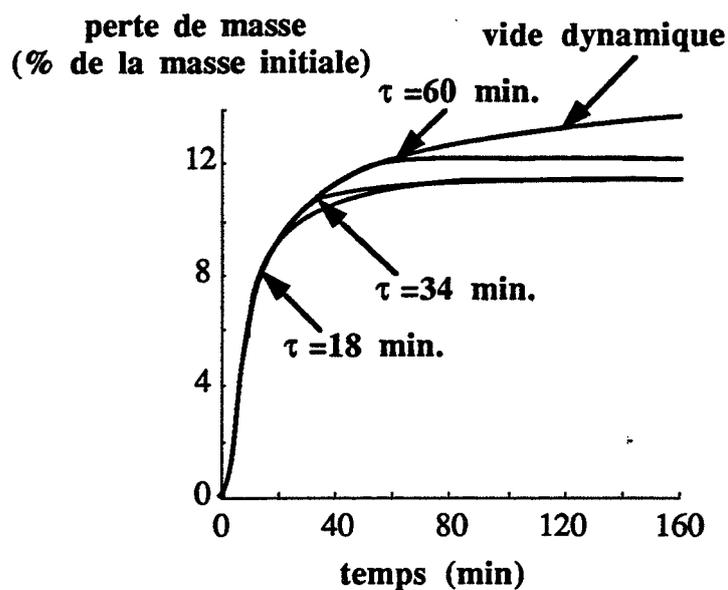
L'influence du méthane observée sur la perte de masse à 823 K, à savoir une perte de masse d'autant plus faible que sa pression partielle est élevée, est en accord avec ce schéma réactionnel (a). Ce n'est pas le cas de l'influence opposée de l'hydrogène. Un deuxième bilan réactionnel (b) doit donc être considéré parallèlement à (a) dans lequel l'hydrogène réagit avec certains constituants du solide pour former du méthane. Son écriture est la suivante :



Il rend compte alors d'une augmentation de la perte de masse (production de méthane) avec l'augmentation de la pression partielle d'hydrogène.

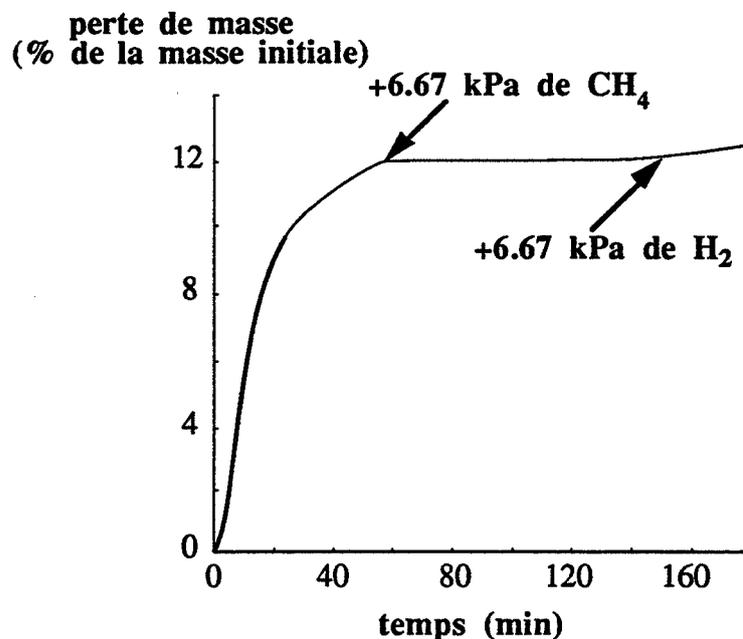
Une série d'expériences supplémentaires justifie le choix de ces deux bilans réactionnels parallèles. Elles ont consisté à débiter la calcination à 823 K sous vide dynamique (pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa) puis à la continuer sous une atmosphère de méthane pur (pressions d'environ 13,3 kPa) à partir d'un temps  $\tau$  variable. Les courbes de perte de masse obtenues pour une valeur de  $\tau$  égale respectivement à 18 minutes, 34 minutes et 60 minutes sont représentées sur la figure III.13. avec pour référence la courbe obtenue sous vide dynamique.

L'introduction du méthane à un temps  $\tau$  inférieur à 35 minutes de calcination montre que la perte de masse se stabilise à une même valeur égale à environ 11,5 %. L'introduction à un temps de calcination supérieur ( $\tau = 60$  minutes) entraîne la stabilisation immédiate de la perte de masse à la valeur précédemment atteinte sous vide dynamique et supérieure à 11,5 %. Ce dernier résultat peut être expliqué en faisant l'hypothèse qu'à 60 minutes de calcination sous vide dynamique, la perte de masse est déjà supérieure à celle obtenue sous 13,3 kPa de méthane. Ainsi, l'introduction du méthane ne peut pas engendrer de perte de masse puisque l'état d'équilibre est déjà dépassé. Elle pourrait tout au plus entraîner une prise de masse non observée expérimentalement du fait probablement d'un blocage cinétique de la réaction inverse.



**Figure III.13.** : effet d'une introduction de méthane (13,3 kPa) à partir d'un temps  $\tau$  sur la perte de masse à 823K.

La figure III.14. montre par une dernière expérience que l'introduction d'hydrogène à la pression partielle de 6,7 kPa après l'introduction de méthane à la même pression partielle relance la perte de masse. L'existence du bilan réactionnel (b) est ainsi confirmée.



**Figure III.14.** : effet d'une introduction d'hydrogène (6,7 kPa) après celle du méthane (6,7 kPa) sur la perte de masse à 823K.

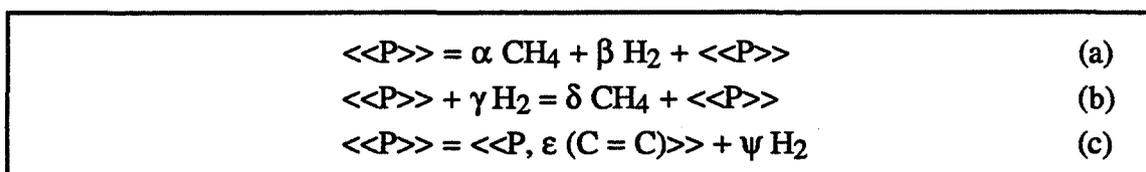
Il est important de souligner que le même type d'expérience a été réalisé en introduisant de l'argon à la place du méthane. Aucun effet n'a été observé par rapport à l'expérience sous vide dynamique.

Outre la formation d'espèces gazeuses telles que le méthane et l'hydrogène, le schéma réactionnel doit rendre compte de la formation de doubles liaisons carbone-carbone mises en évidence par la spectroscopie U.V. et responsables des différences de couleur des résidus. Comme leur quantité est liée à la pression partielle d'hydrogène, le bilan réactionnel (c), parallèle à (a) et (b) choisi s'écrit :



$\langle\langle P, \varepsilon (C = C) \rangle\rangle$  représente la solution solide  $\langle\langle P \rangle\rangle$  contenant des doubles liaisons carbone-carbone.

Le schéma réactionnel proposé pour décrire la "minéralisation" se compose donc de trois chemins parallèles :



De plus, il doit conduire à la formation de liaisons Si-H observées expérimentalement.

La solution solide  $\langle\langle P \rangle\rangle$  en équilibre avec l'atmosphère gazeuse à 823 K doit être par ailleurs compatible avec les phénomènes observés à plus haute température.

Afin d'écrire les différentes étapes de ce schéma réactionnel, il est nécessaire de définir explicitement les intermédiaires. Le précurseur polysilazane se compose de deux types d'unités :



que l'on peut représenter sous la forme :



Par analogie avec les solides minéraux, des éléments de structure caractérisant le précurseur au cours de la minéralisation à 823 K peuvent être définis. Ce sont des espèces chimiques localisées dans des sites particuliers du réseau atomique. Le choix de tels sites est ici délicat à cause du caractère peu commun de la "minéralisation", c'est-à-dire de la transition organique-minéral. Faut-il raisonner sur des sites propres au précurseur organique ou sur des sites propres au solide "minéralisé" amorphe ?

En fait, dans l'échelle de temps de l'étude expérimentale, la texture initiale du précurseur n'est pas modifiée, donc le squelette organique est inchangé. Il est donc logique de définir des sites qui correspondent à ceux du précurseur organique. La formation de méthane et d'hydrogène au cours de la "minéralisation" résulte de la rupture de liaisons du type carbone-silicium et carbone-hydrogène. Les uniques espèces carbonées dans le précurseur sont des groupements méthyle, aussi nous ne considérons que des sites "méthyle" pour définir les éléments de structure. Une telle description n'exclue pas pour autant une évolution ultérieure, à plus haute température vers les phases carbure et nitrure de silicium qui apparaissent par cristallisation.

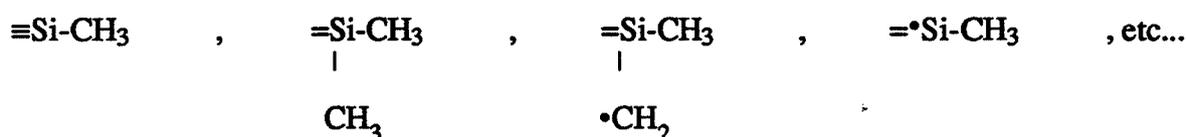
Les éléments de structure utilisés sont rassemblés dans le tableau III.7. avec leurs représentations en terme d'environnement chimique. La notation utilisée fait apparaître en indice le ou les sites "méthyle" concernés par l'espèce.

$\text{CH}_3_{\text{CH}_3}$	$\equiv \text{Si-CH}_3$
$\bullet\text{CH}_2_{\text{CH}_3}$	$\equiv \text{Si-}\bullet\text{CH}_2$
$\text{V}_{\text{CH}_3}$	$\equiv \text{Si}\bullet$
$\text{H}_{\text{CH}_3}$	$\equiv \text{Si-H}$
$\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2}$	$\equiv \text{Si-CH}_2\text{-Si} \equiv$
$\bullet\text{CH}_{(\text{CH}_3)_2}$	$\equiv \text{Si-}\bullet\text{CH-Si} \equiv$
$\text{CH}_{(\text{CH}_3)_3}$	$\equiv \text{Si-CH-Si} \equiv$   Si 
$\bullet\text{C}_{(\text{CH}_3)_3}$	$\equiv \text{Si-}\bullet\text{C-Si} \equiv$   Si 
$\text{C}_{(\text{CH}_3)_4}$	 Si   $\equiv \text{Si-C-Si} \equiv$   Si 
$(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3})$	$\equiv \text{Si-CH=CH-Si} \equiv$

Tableau III.7. : liste des éléments de structure définis dans le solide avec leurs représentations en terme d'environnement chimique.

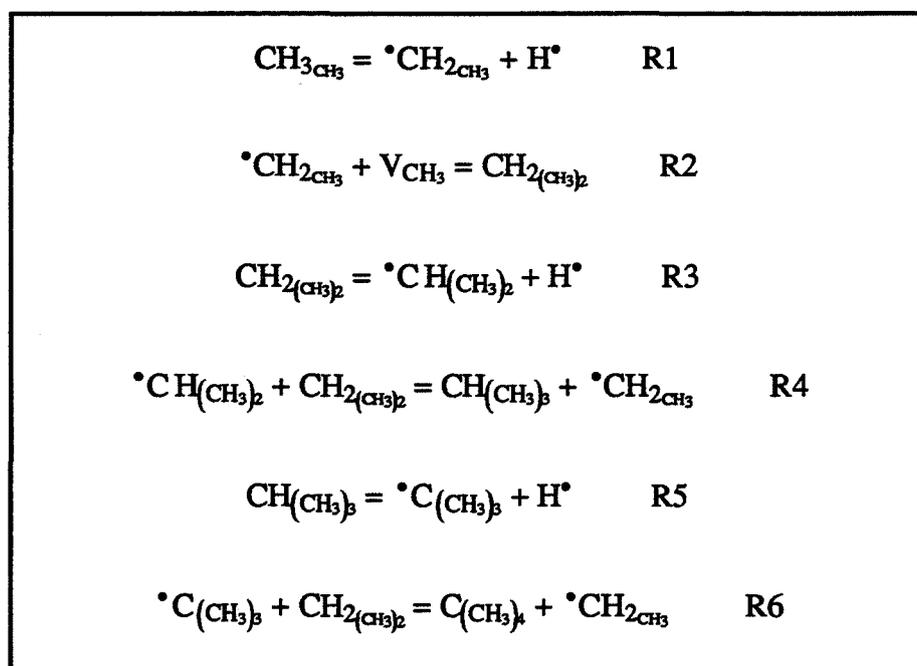
Certains éléments de structure sont des intermédiaires réactionnels radicalaires. Leur existence n'a pas été démontrée, toutefois, leur participation au mécanisme est très probable. En effet, plusieurs auteurs font intervenir des espèces radicalaires dans la décomposition de tels précurseurs (cf. I.1.).

La notation  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  représente l'ensemble des groupements méthyle liés à différents atomes de silicium tels que :



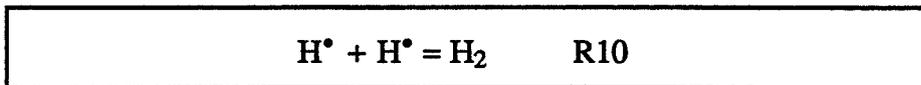
Il en est de même des notations  $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_3$  et  $\text{VCH}_3$ . Le bilan réactionnel (a) regroupe l'ensemble des réactions qui contribuent à faire évoluer la structure du solide de l'état initial organique vers un état "minéral" qui peut cristalliser ensuite en carbure de silicium notamment. Il est donc vraisemblable d'envisager une succession d'étapes réactionnelles avec création de liaisons silicium-carbone qui mettent en jeu des intermédiaires (éléments de structure) radicalaires. Le but est de se rapprocher de la structure du carbure de silicium où les atomes de carbone sont entourés de quatre atomes de silicium.

L'ensemble des réactions proposées ci-dessous n'est pas unique mais présente l'intérêt d'être relativement simple :



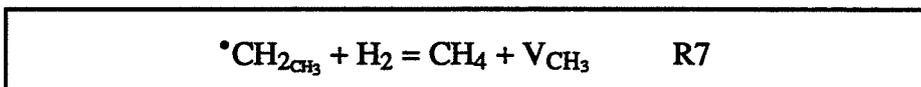
R1, R3 et R5 sont des réactions de formation de radicaux tandis que R2, R4 et R6 sont des réactions de formation de liaisons silicium-carbone. La réaction R6 notamment forme des groupements de type  $\text{Si}_4\text{C}$  notés  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ .

Des radicaux libres  $H^\bullet$  sont également formés (par les réactions R1, R3 et R5), ils sont à l'origine de la formation d'hydrogène gazeux par la réaction de recombinaison suivante :

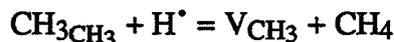


Dans le mécanisme de propagation, la réaction R2 nécessite la présence d'une nouvelle espèce  $V_{CH_3}$  dont la formation est liée directement à la formation d'une molécule de méthane. Elle symbolise en fait les lacunes de groupements méthyle ( $CH_3$ ).

La formation de méthane peut s'écrire au moyen de la seule réaction suivante :

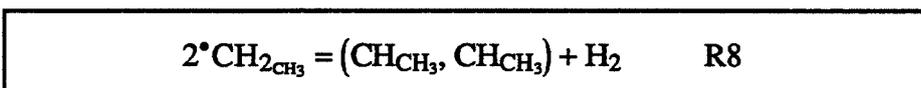


Cette réaction R7 constitue le bilan réactionnel (b), mais elle englobe également la formation de méthane par le bilan réactionnel (a). Cette étude thermodynamique consiste à écrire des réactions équilibrées, indépendantes. Ainsi, la réaction R7 pourrait être remplacée par une combinaison linéaire des réactions R1, R7 et R10 qui s'écrirait :



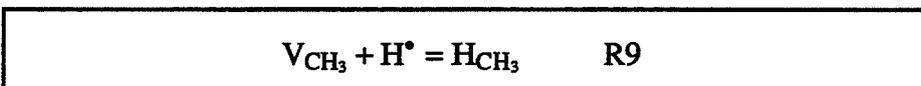
Cette réaction bilan montre la formation de méthane sans contribution d'hydrogène gazeux. Nous avons préféré conserver la réaction R7 plutôt que cette dernière.

Enfin, le bilan réactionnel (c) conduisant à la formation de doubles liaisons carbone-carbone peut être décrit par la réaction suivante :



La notation  $(CHCH_3, CHCH_3)$  représente une espèce réactionnelle résultant de l'association de deux éléments de structure  $CHCH_3$ , l'énergie requise pour l'association étant en fait équivalente à celle d'une double liaison  $CH=CH$ . Cette représentation résulte de l'analogie avec les associations de défauts dans les solides minéraux.

A ceci, il faut ajouter la réaction de recombinaison des éléments de structure radicalaires suivante qui rend compte de la formation de liaisons silicium-hydrogène :



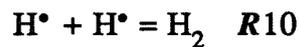
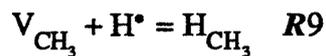
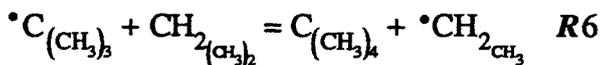
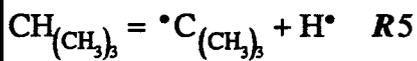
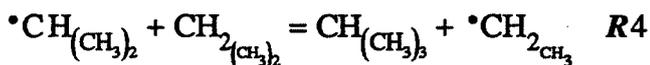
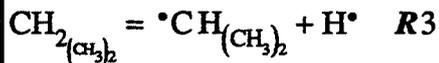
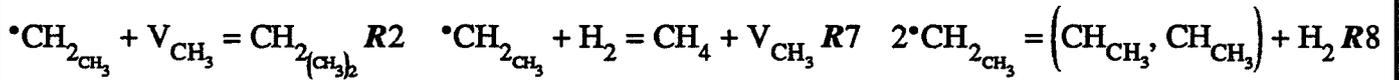
De plus, le faible diamètre des micropores (0,6 nm) mesuré dans le solide au cours de la "minéralisation" nous amène à considérer une dernière réaction. Les molécules de méthane

produites par la réaction R7, en contact avec la surface des micropores peuvent très probablement s'y fixer. Cette adsorption s'écrit :



Remarque : Les sites d'adsorption sont notés  $\sigma$  ; aucun résultat ne permet leur identification.

En définitive, le modèle réactionnel proposé pour décrire la "minéralisation" du polysilazane se compose des onze réactions suivantes :



L'étude consiste maintenant à étudier ce système solide-gaz pour déterminer explicitement les concentrations des différents éléments de structure à l'équilibre dans le précurseur considéré donc comme une solution solide dont la composition varie de l'état initial (précurseur organique) à l'état final (minéralisé à 823 K).

### III.2.2. Etude du système solide-gaz

La variance du système est calculée en appliquant la règle des phases de Gibbs définie par la relation suivante :

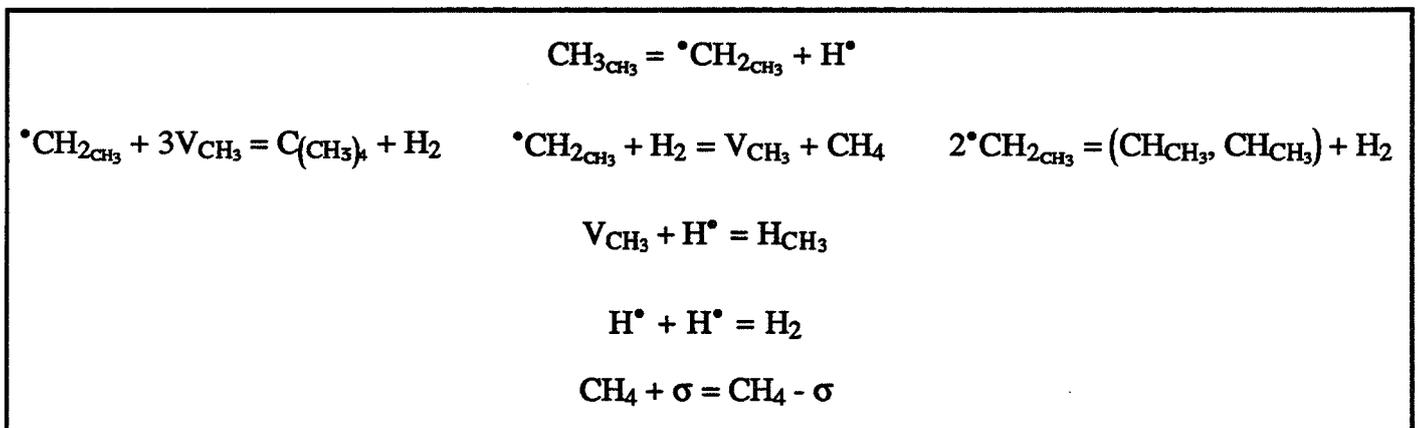
$$v = (c - N) + 2 - \varphi$$

où  $v$  représente la variance,  $c$  le nombre de constituants,  $N$  le nombre de relations indépendantes entre les  $c$  constituants et  $\varphi$  le nombre de phases. Dans notre cas,  $c$  est égal à 16 (13 éléments de structure du solide et trois gaz : hydrogène, méthane et argon),  $N$  est égal à 12 (loi d'action de masse appliquée aux onze équilibres indépendants et la loi de conservation des sites "méthyle") et  $\varphi$  est égal à 2 (une phase solide et une phase gazeuse). La variance du système est donc 4. Ceci signifie que le système est parfaitement défini si l'on fixe quatre paramètres. Dans les expériences qui servent de support à cette étude, la température, la pression totale et les pressions partielles d'hydrogène et de méthane ont été fixées.

Nous ferons l'hypothèse que les pressions partielles de méthane fixées sont telles que la saturation des sites  $\sigma$  est atteinte constamment. L'étude du système sera un moyen de vérifier cette hypothèse.

Le but présent est donc de trouver les lois de variation des concentrations de chacun des constituants du solide avec les pressions partielles d'hydrogène, de méthane et la température.

Une simplification du système pourrait s'envisager étant donné que les onze réactions le composant sont à l'équilibre. Mais la résolution d'un système simplifié tel que celui présenté ci-après, sans intermédiaires, conduit à une mauvaise représentation des résultats expérimentaux lors de la confrontation du modèle avec l'expérience.



Afin de construire un modèle qui rende compte correctement des résultats expérimentaux, il est nécessaire de conserver les onze réactions proposées précédemment.

Les concentrations des différents éléments de structure notées au moyen de crochets ([...]) sont définies en nombre de moles par unité de masse de précurseur, ce qui est acceptable compte-tenu que le volume du solide reste constant. Les relations dont nous disposons pour résoudre le système sont les suivantes.

La loi d'action de masse appliquée aux différents équilibres conduit aux dix relations exprimées ci-dessous :

exprimées ci-dessous :

$$K_1 = \frac{[\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{H}\cdot]}{[\text{CH}_3\text{CH}_3]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2]}{[\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3][\text{VCH}_3]}$$

$$K_3 = \frac{[\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2][\text{H}\cdot]}{[\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2]}$$

$$K_4 = \frac{[\text{CH}(\text{CH}_3)_3][\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3]}{[\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2][\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2]}$$

$$K_5 = \frac{[\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3][\text{H}\cdot]}{[\text{CH}(\text{CH}_3)_3]}$$

$$K_6 = \frac{[\text{C}(\text{CH}_3)_4][\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3]}{[\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3][\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2]}$$

$$K_7 = \frac{P_{\text{CH}_4}[\text{VCH}_3]}{P_{\text{H}_2}[\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3]}$$

$$K_8 = \frac{[(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)] P_{\text{H}_2}}{[\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3]^2}$$

$$K_9 = \frac{[\text{HCH}_3]}{[\text{VCH}_3][\text{H}\cdot]}$$

$$K_{10} = \frac{P_{H_2}}{[H \cdot]^2}$$

De plus, comme on néglige la fraction de sites  $\sigma$  libres pour l'adsorption du méthane, la loi d'action de masse appliquée à R11 conduit à :

$$[CH_4 - \sigma] = \sigma_0$$

L'équation de conservation du nombre de sites " $CH_3$ ", en d'autres termes la conservation de la tétravalence des atomes de silicium s'écrit, quant à elle sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} & [CH_3_{CH_3}] + [\cdot CH_2_{CH_3}] + [V_{CH_3}] + 2[CH_2_{(CH_3)_2}] + 2[\cdot CH_{(CH_3)_2}] + 3[CH_{(CH_3)_3}] + 3[\cdot C_{(CH_3)_3}] \\ & + 4[C_{(CH_3)_4}] + [H_{CH_3}] + 2[(CH_{CH_3}, CH_{CH_3})] = s_0 \end{aligned} \quad (1)$$

où  $s_0$  est égal au nombre de moles de groupements méthyle présents initialement par gramme de précurseur.

Nous disposons donc d'un système de douze équations à douze inconnues. Il est théoriquement possible de le résoudre et de déterminer chaque concentration en fonction de  $P_{H_2}$ ,  $P_{CH_4}$ ,  $s_0$ ,  $\sigma_0$  et des constantes d'équilibre.

En exprimant la concentration de chaque élément de structure en fonction d'une seule, on obtient, par substitution dans la relation (1), une équation à une inconnue. Les expressions des concentrations en fonction de  $[CH_2_{(CH_3)_2}]$  sont les suivantes :

$$\begin{aligned} [CH_3_{CH_3}] &= \frac{\sqrt{P_{CH_4}}}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}} [CH_2_{(CH_3)_2}]^{1/2} \\ [\cdot CH_2_{CH_3}] &= \frac{1}{\sqrt{K_2 K_7}} \sqrt{\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}}} [CH_2_{(CH_3)_2}]^{1/2} \\ [V_{CH_3}] &= \sqrt{\frac{K_7}{K_2}} \sqrt{\frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}}} [CH_2_{(CH_3)_2}]^{1/2} \\ [H_{CH_3}] &= K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}} \frac{P_{H_2}}{\sqrt{P_{CH_4}}} [CH_2_{(CH_3)_2}]^{1/2} \end{aligned}$$

$$\left[ \cdot\text{CH}_{(\text{CH}_3)_2} \right] = \frac{K_3 \sqrt{K_{10}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} \left[ \text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]$$

$$\left[ \text{CH}_{(\text{CH}_3)_3} \right] = \frac{K_3 K_4 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}}{\sqrt{P_{\text{CH}_4}}} \left[ \text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]^{3/2}$$

$$\left[ \cdot\text{C}_{(\text{CH}_3)_3} \right] = \frac{K_3 K_4 K_5 K_{10} \sqrt{K_2 K_7}}{\sqrt{P_{\text{H}_2} P_{\text{CH}_4}}} \left[ \text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]^{3/2}$$

$$\left[ \text{C}_{(\text{CH}_3)_4} \right] = \frac{K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_{10}}{P_{\text{CH}_4}} \left[ \text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]^2$$

$$\left[ \left( \text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3} \right) \right] = \frac{K_8 P_{\text{CH}_4}}{K_2 K_7 P_{\text{H}_2}} \left[ \text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right]$$

L'équation (1) dans laquelle les concentrations sont remplacées par les expressions ci-dessus n'admet pas de solution simple. Il est donc nécessaire de faire des approximations qui permettent d'obtenir un ensemble de solutions approchées. La comparaison avec l'expérience donnera le cas échéant la validation de l'une ou plusieurs d'entre elles.

Une façon simple de résoudre consiste à ne garder dans l'équation (1) de conservation des sites méthyle seulement deux termes de la somme. Plusieurs cas sont envisageables selon les espèces que l'on considère prépondérantes. Une possibilité est de considérer que les intermédiaires radicalaires en  $\cdot\text{C}$  se recombinaient rapidement et ne sont pas, dans ce cas, prépondérants. D'autre part, les radicaux  $\cdot\text{Si}$ , notés  $\text{VCH}_3$ , sont eux supposés plus stables puisque des liaisons Si-H sont détectées dans les résidus de calcination. Il reste alors vingt et un cas possibles dont douze de degré de résolution abordable, qui ont été résolus. Le tableau III.8. rassemble les résultats relatifs aux différents cas étudiés avec l'équation (1) simplifiée correspondante. Le détail des calculs est donné en Annexe VI.

Afin de valider le modèle, il est nécessaire de tester les différents cas étudiés sur les valeurs expérimentales. Nous pourrions ainsi distinguer le cas le plus représentatif de l'expérience.

N° de cas	Espèces prépondérantes dans l'équation de conservation (1)	Equation de conservation (1) simplifiée	Expression de $[\text{CH}_2(\alpha_3)_2]$
Cas n° 1	$\text{CH}_3\text{CH}_3$ et $\text{CH}_2(\alpha_3)_2$	$[\text{CH}_3\text{CH}_3] + 2[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = s_0$	$[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = \frac{D^2 p_{\text{CH}_4}}{8} + \frac{s_0}{2} - \sqrt{\frac{D^4 p_{\text{CH}_4}^2}{64} + \frac{s_0 D^2}{8} p_{\text{CH}_4}}$ <p>Avec <math>D = \frac{1}{K_1 \sqrt{K_2 K_7 K_{10}}}</math></p>
Cas n° 2	$\text{CH}_3\text{CH}_3$ et $\text{VCH}_3$	$[\text{CH}_3\text{CH}_3] + [\text{VCH}_3] = s_0$	$[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = \frac{s_0^2}{\frac{1}{K_1^2 K_2 K_7 K_{10}} + \frac{K_7 p_{\text{H}_2}}{K_2 p_{\text{CH}_4}} + \frac{2}{K_1 K_2 \sqrt{K_{10}}} \sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}}}}$
Cas n° 3	$\text{CH}_3\text{CH}_3$ et $\text{HCH}_3$	$[\text{CH}_3\text{CH}_3] + [\text{HCH}_3] = s_0$	$[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = \frac{s_0^2}{\frac{1}{K_1^2 K_2 K_7 K_{10}} + \frac{K_9^2 K_7 p_{\text{H}_2}^2}{K_2 K_{10} p_{\text{CH}_4}} + \frac{2 K_9}{K_1 K_2 \sqrt{K_{10}}} \frac{p_{\text{H}_2}}{\sqrt{p_{\text{CH}_4}}}}$
Cas n° 4	$\text{CH}_3\text{CH}_3$ et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$[\text{CH}_3\text{CH}_3] + 2[(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)] = s_0$	$[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = \frac{D^2 p_{\text{H}_2}}{8C^2 p_{\text{CH}_4}} + \frac{s_0 p_{\text{H}_2}}{2C p_{\text{CH}_4}} - \sqrt{\frac{D^4 p_{\text{H}_2}^8}{64C^4 p_{\text{CH}_4}^2} + \frac{s_0 D^2 p_{\text{H}_2}^6}{8C^3 p_{\text{CH}_4}^2}}$ <p>Avec <math>C = \frac{K_8}{K_2 K_7}</math></p>
Cas n° 5	$\text{CH}_2(\alpha_3)_2$ et $\text{VCH}_3$	$2[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] + [\text{VCH}_3] = s_0$	$[\text{CH}_2(\alpha_3)_2] = \frac{s_0}{2} + \frac{A^2 p_{\text{H}_2}}{8 p_{\text{CH}_4}} - \sqrt{\frac{A^4 p_{\text{H}_2}^2}{64 p_{\text{CH}_4}^2} + \frac{s_0 A^2 p_{\text{H}_2}}{8 p_{\text{CH}_4}}}$ <p>Avec <math>A = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}}</math></p>

Tableau III.8. : modélisation thermodynamique, expressions de  $[\text{CH}_2(\alpha_3)_2]$  en fonction de  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{CH}_4}$ ,  $s_0$  et des constantes d'équilibre dans différents cas de prépondérance de constituants.

N° de cas	Espèces prépondérantes dans l'équation de conservation (1)	Equation de conservation (1) simplifiée	Expression de $[CH_2(\alpha_3)_2]$
Cas n° 6	$CH_2(\alpha_3)_2$ et $HCH_3$	$2 [CH_2(\alpha_3)_2] + [HCH_3] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{s_0}{2} + \frac{B^2 P_{H_2}^2}{8 P_{CH_4}} - \sqrt{\frac{B^4 P_{H_2}^4}{64 P_{CH_4}^2} + \frac{s_0 B^2 P_{H_2}^2}{8 P_{CH_4}}}$ <p>Avec <math>B = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}}</math></p>
Cas n° 7	$CH_2(\alpha_3)_2$ et $C(CH_3)_4$	$2 [CH_2(\alpha_3)_2] + 4 [C(CH_3)_4] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = -\frac{P_{CH_4}}{4E} + \sqrt{\frac{P_{CH_4}^2}{16E^2} + \frac{s_0}{4E} P_{CH_4}}$ <p>Avec <math>E = K_2 K_3 K_4 K_5 K_6 K_7 K_{10}</math></p>
Cas n° 8	$CH_2(\alpha_3)_2$ et $(CHCH_3, CHCH_3)$	$2 [CH_2(\alpha_3)_2] + 2 [(CHCH_3, CHCH_3)] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{s_0}{2 \left( 1 + C \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \right)}$
Cas n° 9	$VCH_3$ et $HCH_3$	$[VCH_3] + [HCH_3] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{\frac{P_{CH_4} s_0^2}{P_{H_2} A^2}}{1 + \frac{B^2}{A^2} P_{H_2} + \frac{2B}{A} \sqrt{P_{H_2}}}$
Cas n° 10	$VCH_3$ et $(CHCH_3, CHCH_3)$	$[VCH_3] + 2 [(CHCH_3, CHCH_3)] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{A^2 P_{H_2}^5}{8C^2 P_{CH_4}^3} + \frac{s_0 P_{H_2}^2}{2C P_{CH_4}} - \sqrt{\frac{A^4 P_{H_2}^{10}}{64C^4 P_{CH_4}^6} + \frac{s_0 A^2 P_{H_2}^7}{8C^3 P_{CH_4}^4}}$
Cas n° 11	$HCH_3$ et $(CHCH_3, CHCH_3)$	$[HCH_3] + 2 [(CHCH_3, CHCH_3)] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{B^2 P_{H_2}^6}{8C^2 P_{CH_4}^3} + \frac{s_0 P_{H_2}^2}{2C P_{CH_4}} - \sqrt{\frac{B^4 P_{H_2}^{12}}{64C^4 P_{CH_4}^6} + \frac{B^2 s_0 P_{H_2}^8}{8C^3 P_{CH_4}^4}}$
Cas n° 12	$C(CH_3)_4$ et $(CHCH_3, CHCH_3)$	$4 [C(CH_3)_4] + 2 [(CHCH_3, CHCH_3)] = s_0$	$[CH_2(\alpha_3)_2] = \frac{-C P_{CH_4}}{4E \frac{P_{H_2}^2}{P_{H_2}}} + \sqrt{\frac{C^2 P_{CH_4}^4}{16E^2 \frac{P_{H_2}^4}{P_{H_2}}} + \frac{s_0}{4E} P_{CH_4}}$

(Suite du tableau III.8.).

### III.2.3. Validation du modèle par comparaison avec l'expérience

Ce modèle s'applique à l'équilibre thermodynamique atteint à 823 K dans chaque expérience réalisée sous des pressions partielles d'hydrogène et de méthane fixées. Les résultats dont il doit rendre compte sont, de ce fait, les différentes valeurs de pertes de masse atteintes à l'équilibre en fin de calcination à 823 K sous diverses pressions partielles de ces deux gaz. Or, les valeurs dont nous disposons expérimentalement sont celles de la perte de masse après 180 minutes de calcination présentées dans les tableaux III.1. et III.2.. Par conséquent, les valeurs utilisées pour valider le modèle sont des valeurs de perte de masse asymptotiques notées  $\Delta m (\infty)$  déduites des courbes expérimentales représentées sur les figures III.1. et III.2..

Ainsi, l'expérience conduit à deux séries de points représentant la perte de masse  $\Delta m (\infty)$  en fonction respectivement de la pression partielle de méthane (pour une pression partielle d'hydrogène fixée) et de la pression partielle d'hydrogène (pour une pression partielle de méthane fixée). Ces points sont représentés sur l'ensemble des figures III.15a. à III.22b. par des triangles noirs.

Le problème est maintenant de trouver une expression théorique de la perte de masse à l'équilibre en fonction des pressions partielles d'hydrogène et de méthane dans chaque cas envisagé. Elle est accessible par un bilan en carbone et hydrogène.

En effet, la masse de méthane et d'hydrogène formés pendant la calcination, notée  $(m_0 - m_\infty)$  est égale à la masse initiale de carbone et d'hydrogène dans le précurseur diminuée de la quantité restante de ces deux atomes dans le résidu. Ceci peut donc s'écrire :

$$m_0 - m_\infty = s_0 m_0 M_C + 3s_0 m_0 M_H - m_0 M_C \left( \left[ \text{CH}_3_{\text{CH}_3} \right] + \left[ \cdot \text{CH}_2_{\text{CH}_3} \right] + \left[ \text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right] + \left[ \cdot \text{CH}_{(\text{CH}_3)_2} \right] + \left[ \text{CH}_{(\text{CH}_3)_3} \right] \right. \\ \left. + \left[ \cdot \text{C}_{(\text{CH}_3)_3} \right] + \left[ \text{C}_{(\text{CH}_3)_4} \right] + 2 \left[ \left( \text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3} \right) \right] + \left[ \text{CH}_4 - \sigma \right] \right) - m_0 M_H \left( 3 \left[ \text{CH}_3_{\text{CH}_3} \right] + 2 \left[ \cdot \text{CH}_2_{\text{CH}_3} \right] + 2 \left[ \text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2} \right] \right. \\ \left. + \left[ \cdot \text{CH}_{(\text{CH}_3)_2} \right] + \left[ \text{CH}_{(\text{CH}_3)_3} \right] + 2 \left[ \left( \text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3} \right) \right] + \left[ \text{H}_{\text{CH}_3} \right] + 4 \left[ \text{CH}_4 - \sigma \right] \right)$$

$M_C$  représente la masse molaire du carbone (12 g),  $M_H$  celle de l'hydrogène (1 g) et  $m_0$  la masse initiale de précurseur en gramme. Les radicaux  $\text{H}^\bullet$  ne figurent pas dans ce bilan car ils sont supposés se recombiner très rapidement pour former de l'hydrogène gazeux ou des liaisons Si-H.

La perte de masse  $\Delta m (\infty)$  exprimée en pourcentage de la masse initiale se déduit de  $(m_0 - m_\infty)$  par la relation :

$$\Delta m (\infty) = 100 \frac{m_0 - m_\infty}{m_0}$$

d'où l'expression de  $\Delta m(\infty)$  :

$$\Delta m(\infty) = 1500 s_0 - 1600 \sigma_0 - 100 \left( 15 \left[ \text{CH}_{3\text{CH}_3} \right] + 14 \left[ \cdot \text{CH}_{2\text{CH}_3} \right] + 14 \left[ \text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 13 \left[ \cdot \text{CH}_{(\text{CH}_3)_2} \right] \right. \\ \left. + 13 \left[ \text{CH}_{(\text{CH}_3)_3} \right] + 12 \left[ \cdot \text{C}_{(\text{CH}_3)_3} \right] + 12 \left[ \text{C}_{(\text{CH}_3)_4} \right] + 26 \left[ \left( \text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3} \right) \right] + \left[ \text{H}_{\text{CH}_3} \right] \right)$$

Par combinaison linéaire avec l'équation de conservation des sites méthyle (1), l'expression suivante est obtenue :

$$\Delta m(\infty) = 100 \left( \left[ \cdot \text{CH}_{2\text{CH}_3} \right] + 16 \left[ \text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 15 \left[ \text{V}_{\text{CH}_3} \right] + 17 \left[ \cdot \text{CH}_{(\text{CH}_3)_2} \right] + 32 \left[ \text{CH}_{(\text{CH}_3)_3} \right] \right. \\ \left. + 33 \left[ \cdot \text{C}_{(\text{CH}_3)_3} \right] + 48 \left[ \text{C}_{(\text{CH}_3)_4} \right] + 14 \left[ \text{H}_{\text{CH}_3} \right] + 4 \left[ \left( \text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3} \right) \right] \right) - 1600 \sigma_0 \quad (2)$$

Une expression de  $\Delta m(\infty)$  en fonction des constantes d'équilibre (donc de la température) et des pressions partielles d'hydrogène et de méthane peut être alors déterminée dans chaque cas d'approximation de prépondérance de constituants, au moyen des expressions

de  $\left[ \text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right]$  (Tableau III.8.).

Les expressions correspondantes sont rassemblées dans le tableau III.9.. Pour déterminer le ou les cas en accord avec l'expérience, il suffit de tester ces expressions de  $\Delta m(\infty)$  sur les points issus des expériences.

Etant donné les variations expérimentales de  $\Delta m(\infty)$  avec la pression partielle de méthane (décroissante) et la pression partielle d'hydrogène (croissante), plusieurs cas peuvent être écartés immédiatement tels que les cas n° 1, 4, 7 et 9. Les cas n° 4 et n° 9 conduisent à des expressions de  $\Delta m(\infty)$ , fonctions de  $p_{\text{H}_2}$  seulement ; le cas n° 7 à une constante et le cas n° 1 à une expression fonction de  $p_{\text{CH}_4}$  seulement.

N° de cas	Espèces prépondérantes dans l'équation de conservation (1)	Expression de (2) simplifiée	Expression de $\Delta m (\infty)$
Cas n° 1	$\text{CH}_{3\text{CH}_3}$ et $\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 16 \left[ \text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[ 8 s_0 - 16 \sigma_0 + 2 D^2 p_{\text{CH}_4} - 2 \sqrt{D^4 p_{\text{CH}_4}^2 + 8 s_0 D^2 p_{\text{CH}_4}} \right]$
Cas n° 2	$\text{CH}_{3\text{CH}_3}$ et $\text{VCH}_3$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 15 \left[ \text{VCH}_3 \right] - 16 \sigma_0$	$1500 \frac{s_0}{1 + \frac{1}{K_1 K_7 \sqrt{K_{10}}} \frac{p_{\text{CH}_4}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}}}} - 1600 \sigma_0$
Cas n° 3	$\text{CH}_{3\text{CH}_3}$ et $\text{HCH}_3$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 14 \left[ \text{HCH}_3 \right] - 16 \sigma_0$	$1400 \frac{s_0}{1 + \frac{1}{K_1 K_7 K_9} \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}}} - 1600 \sigma_0$
Cas n° 4	$\text{CH}_{3\text{CH}_3}$ et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 4 \left[ (\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3) \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[ 2 s_0 - 16 \sigma_0 + \frac{D^2}{2C} p_{\text{H}_2}^2 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{D^4}{C^2} p_{\text{H}_2}^4 + 8 s_0 \frac{D^2}{C} p_{\text{H}_2}^2} \right]$
Cas n° 5	$\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$ et $\text{VCH}_3$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 16 \left[ \text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 15 \left[ \text{VCH}_3 \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[ 8 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{7}{4} A^2 \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}} + \frac{7}{4} \sqrt{A^4 \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}^2} + 8 s_0 A^2 \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CH}_4}}} \right] \quad (3)$
Cas n° 6	$\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$ et $\text{HCH}_3$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 16 \left[ \text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 14 \left[ \text{HCH}_3 \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[ 8 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{3}{2} B^2 \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}} + \frac{3}{2} \sqrt{B^4 \frac{p_{\text{H}_2}^4}{p_{\text{CH}_4}^2} + 8 s_0 B^2 \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}}} \right]$

Tableau III.9. : modélisation thermodynamique, expressions de la perte de masse ( $\Delta m (\infty)$ ) à l'équilibre thermodynamique en fonction de  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{CH}_4}$ ,  $s_0$ ,  $\sigma_0$  et des constantes d'équilibre dans différents cas de prépondérance de constituants.

N° de cas	Espèces prépondérantes dans l'équation de conservation (1)	Expression de (2) simplifiée	Expression de $\Delta m (\infty)$
Cas n° 7	$\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$ et $\text{C}(\text{CH}_3)_4$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 16 \left[ \text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 32 \left[ \text{C}(\text{CH}_3)_4 \right] - 16 \sigma_0$	$800 s_0 - 1600 \sigma_0$
Cas n° 8	$\text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2}$ et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 16 \left[ \text{CH}_{2(\text{CH}_3)_2} \right] + 4 \left[ (\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3) \right] - 16 \sigma_0$	$200 \frac{4 + C \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2}}{1 + C \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{H}_2}^2}} s_0 - 1600 \sigma_0$
Cas n° 9	$\text{VCH}_3$ et $\text{HCH}_3$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 15 \left[ \text{VCH}_3 \right] + 14 \left[ \text{HCH}_3 \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[ 15 - \frac{1}{1 + \frac{A}{B \sqrt{P_{\text{H}_2}}}} \right] s_0 - 1600 \sigma_0$
Cas n° 10	$\text{VCH}_3$ et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 15 \left[ \text{VCH}_3 \right] + 4 \left[ (\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3) \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[ 2 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{13 A^2 P_{\text{H}_2}^3}{4 C^2 P_{\text{CH}_4}} + \frac{13}{4} \sqrt{\frac{A^4 P_{\text{H}_2}^6}{C^2 P_{\text{CH}_4}^4} + \frac{8 s_0 A^2 P_{\text{H}_2}^3}{C P_{\text{CH}_4}^2}} \right]$
Cas n° 11	$\text{HCH}_3$ et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 14 \left[ \text{HCH}_3 \right] + 4 \left[ (\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3) \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[ 2 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{3 B^2 P_{\text{H}_2}^4}{C^2 P_{\text{CH}_4}} + 3 \sqrt{\frac{B^4 P_{\text{H}_2}^8}{C^2 P_{\text{CH}_4}^4} + \frac{8 s_0 B^2 P_{\text{H}_2}^4}{C P_{\text{CH}_4}^2}} \right]$
Cas n° 12	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$ et $(\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3)$	$\frac{\Delta m (\infty)}{100} = 32 \left[ \text{C}(\text{CH}_3)_4 \right] + 4 \left[ (\text{CHCH}_3, \text{CHCH}_3) \right] - 16 \sigma_0$	$100 \left[ 8 s_0 - 16 \sigma_0 + \frac{3 C^2 P_{\text{CH}_4}^3}{E P_{\text{H}_2}^4} - 3 \sqrt{\frac{C^4 P_{\text{CH}_4}^6}{E^2 P_{\text{H}_2}^8} + \frac{4 s_0 C^2 P_{\text{CH}_4}^3}{E P_{\text{H}_2}^4}} \right]$

(Suite du tableau III.9.).

Les figures III.15. à III.22. montrent les résultats des ajustements réalisés pour les fonctions  $\Delta m(\infty)$  relatives respectivement aux cas n° 2, 3, 5, 6, 8, 10, 11 et 12. Le logiciel utilisé est "Kaleidagraph", installé sur "Macintosh". Les paramètres d'ajustement sont au nombre de deux ou quatre pour chaque fonction. Ils sont tous positifs. Dans chaque figure, les points représentent les valeurs expérimentales et leurs valeurs ajustées sont reportées sur les figures ( $r$  représente le coefficient de corrélation), la courbe joint les points calculés.

Il apparaît à l'issue de ces ajustements que seuls les cas n° 5 et 6 sont compatibles avec l'expérience. Bien que les expressions mathématiques correspondantes soient différentes, les variations avec  $p_{CH_4}$  ( $p_{H_2}$  étant considéré constant) sont identiques.

Il reste maintenant à vérifier la concordance entre les paramètres obtenus pour chaque fonction  $\Delta m(\infty)$  car ils ne sont pas tous indépendants les uns par rapport aux autres. De même, ceux obtenus à pression partielle d'hydrogène constante (cf. figure III.17a.) et à pression partielle de méthane constante (cf. figure III.17b. pour le cas n° 5 et figure III.18a. pour le cas n° 6) doivent être cohérents.

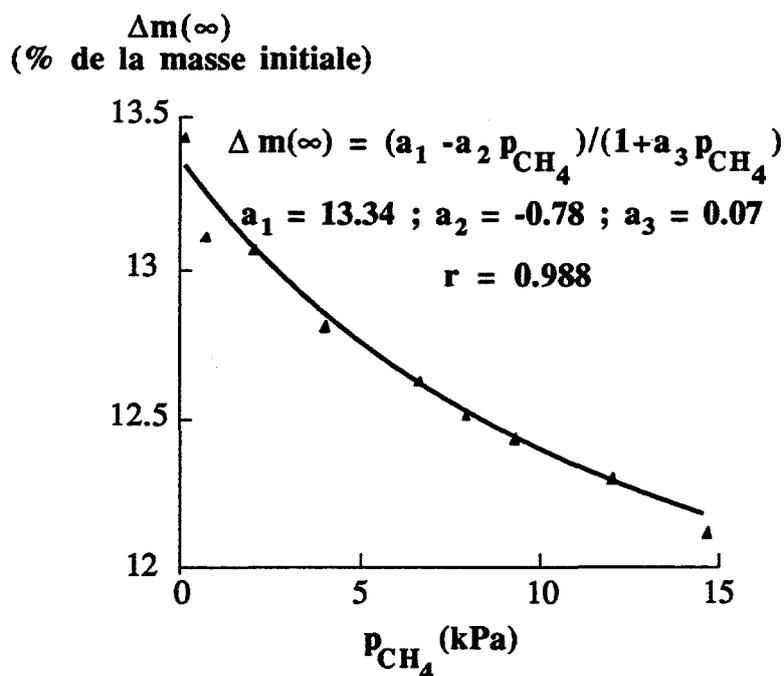


Figure III.15a. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{CH_4}$  ( $p_{H_2} = 0,67$  kPa) - CAS N°2 -.

$\Delta m(\infty)$   
(% de la masse initiale)

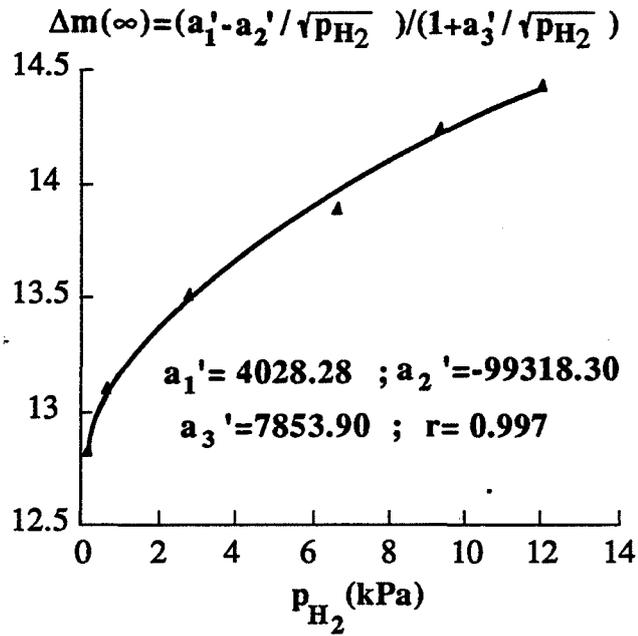


Figure III.15b. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) - CAS N°2 -.

$\Delta m(\infty)$   
(% de la masse initiale)

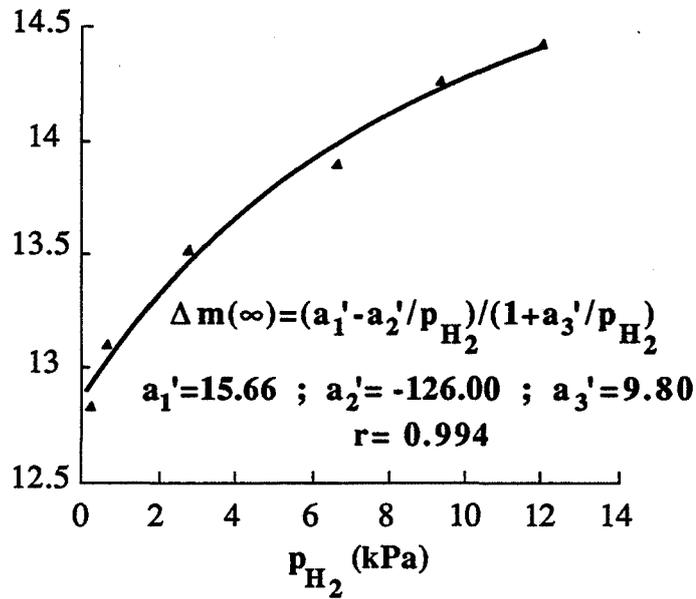


Figure III.16. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) ; (en fonction de  $p_{CH_4}$  voir figure III.15a.) - CAS N°3 -.

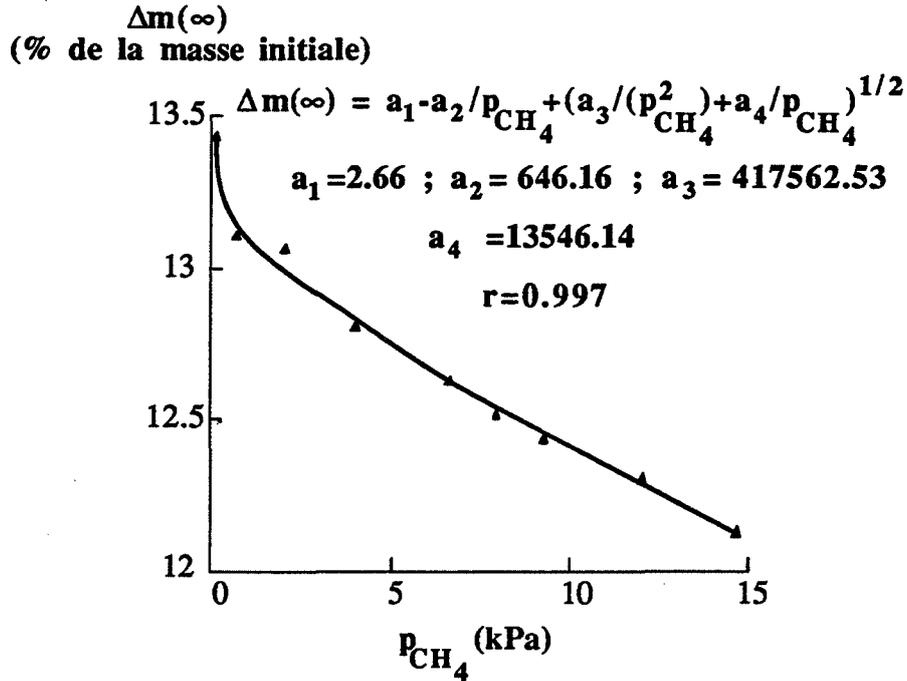


Figure III.17a. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{CH_4}$  ( $p_{H_2} = 0,67$  kPa) - CAS N°5 -.

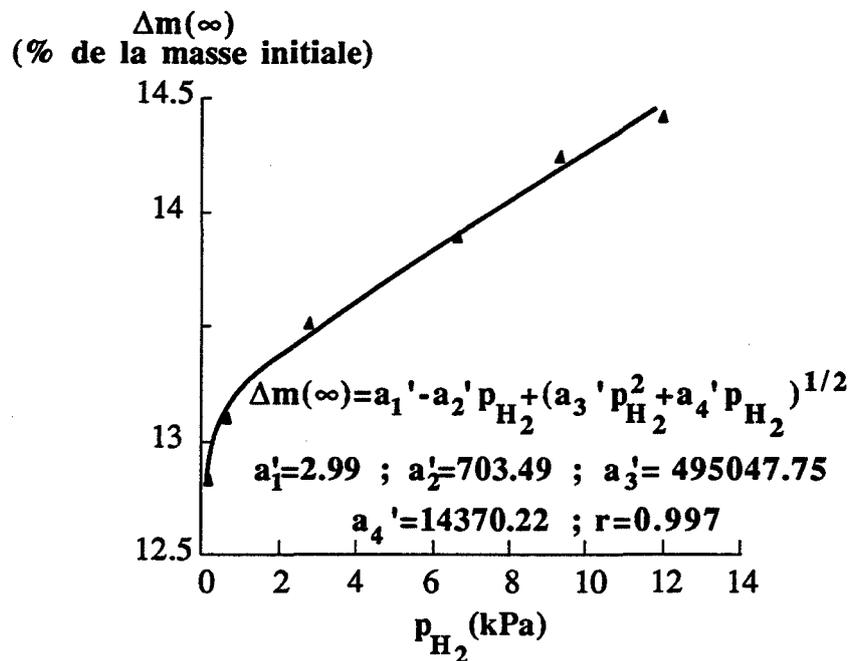


Figure III.17b. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) - CAS N°5 -.

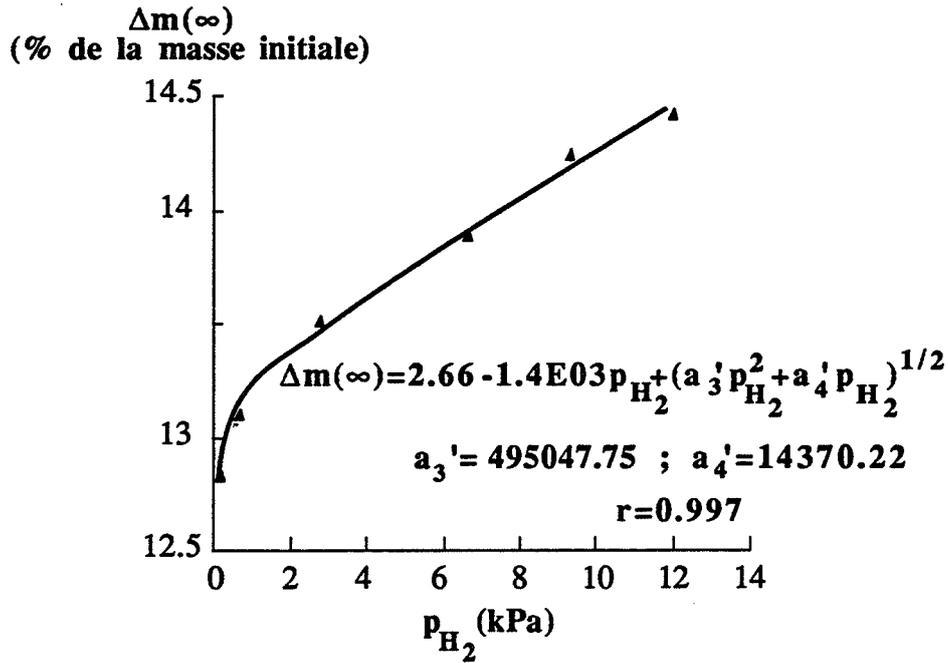


Figure III.17c. : courbe calculée ( $a_1' = 2,66$  et  $a_2' = 1,4 \cdot 10^3$ ) et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) - CAS N°5 -.

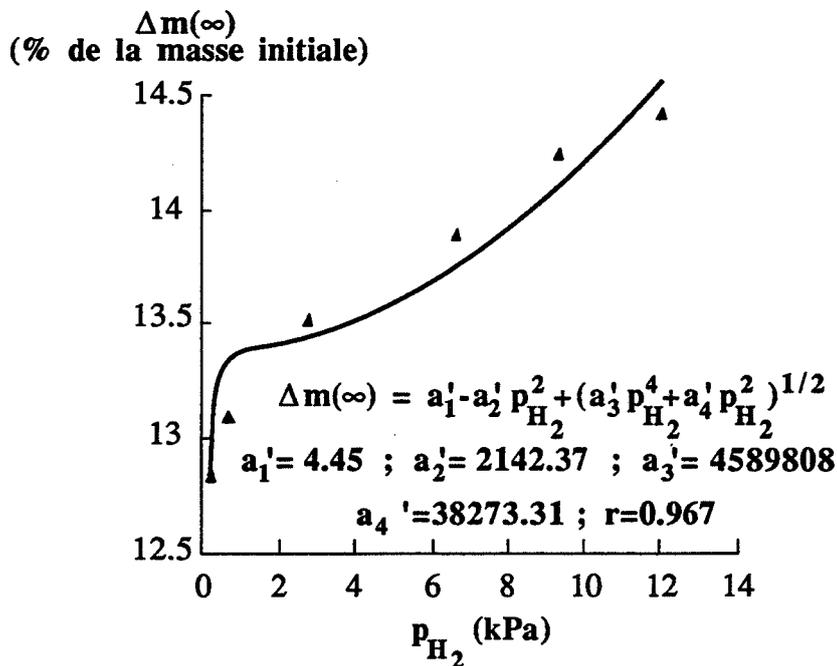
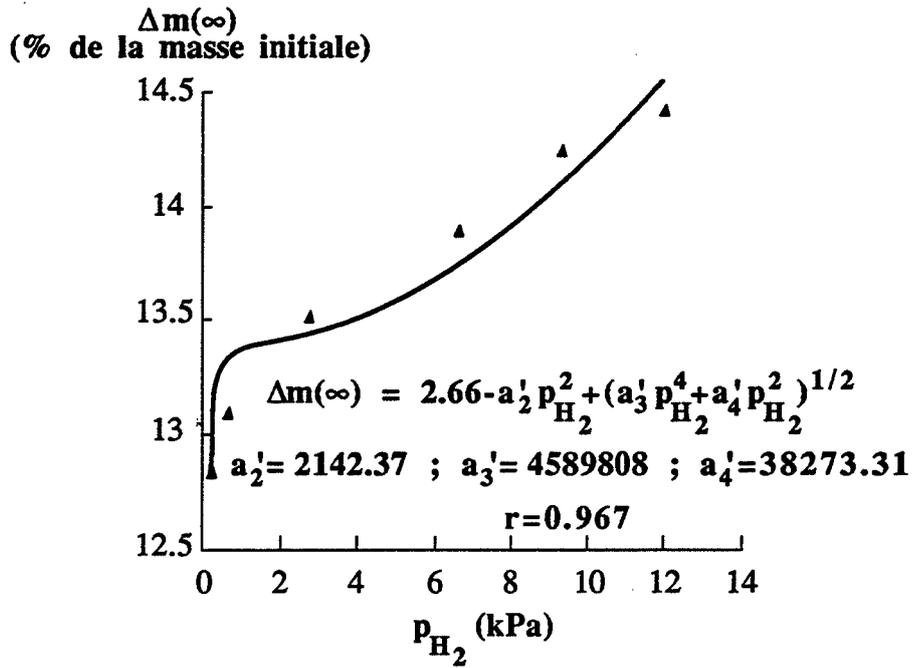
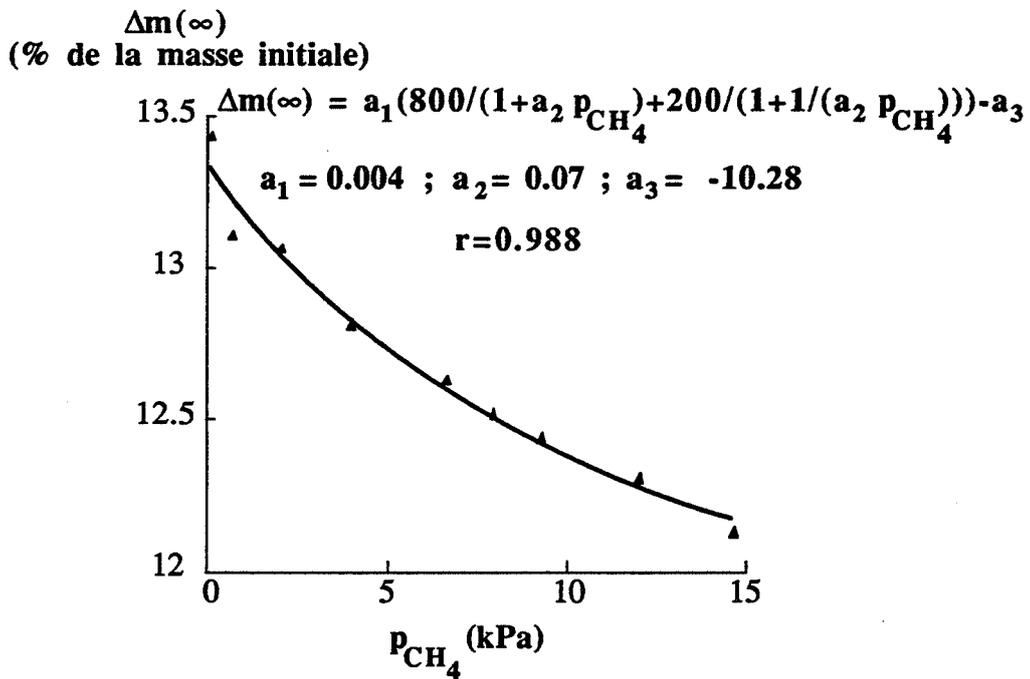


Figure III.18a. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) ; (en fonction de  $p_{CH_4}$  voir figure III.17a.) - CAS N°6 -.



**Figure III.18b.** : courbe calculée ( $a'_1=2,66$ ) et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) ; (en fonction de  $p_{CH_4}$  voir figure III.17a.) - CAS N°6 -.



**Figure III.19a.** : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{CH_4}$  ( $p_{H_2} = 0,67$  kPa) - CAS N°8 -.

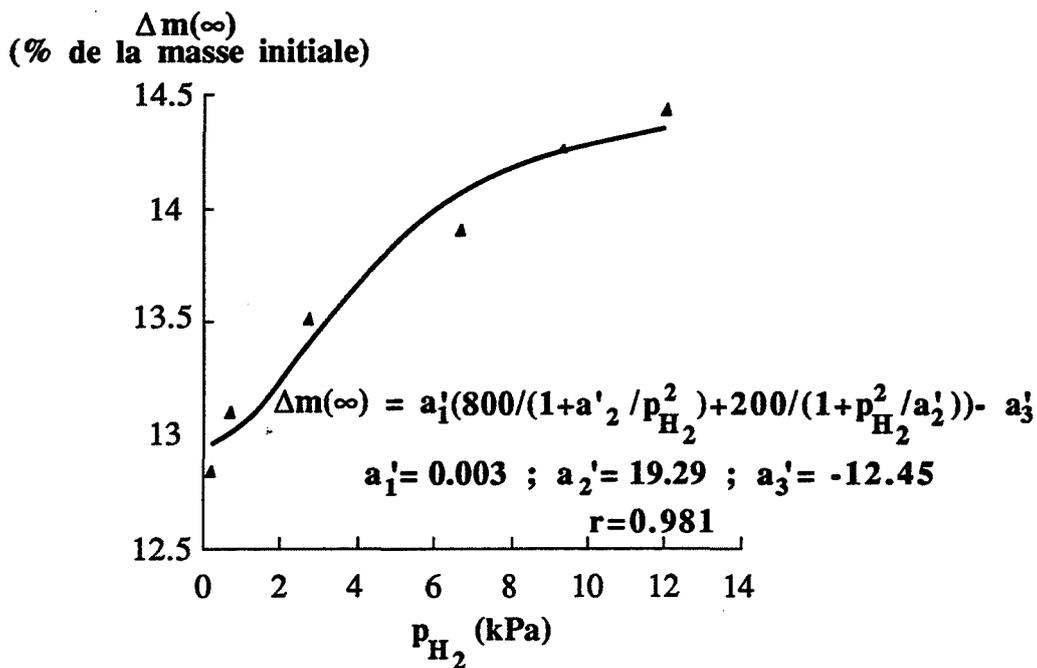


Figure III.19b. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) - CAS N°8 -.

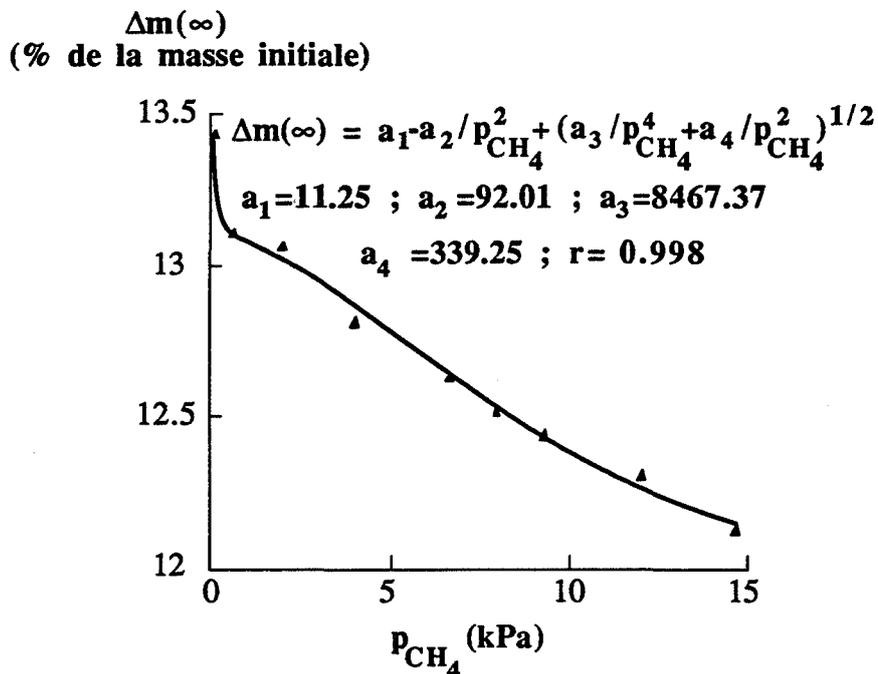


Figure III.20a. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{CH_4}$  ( $p_{H_2} = 0,67$  kPa) - CAS N°10 -.

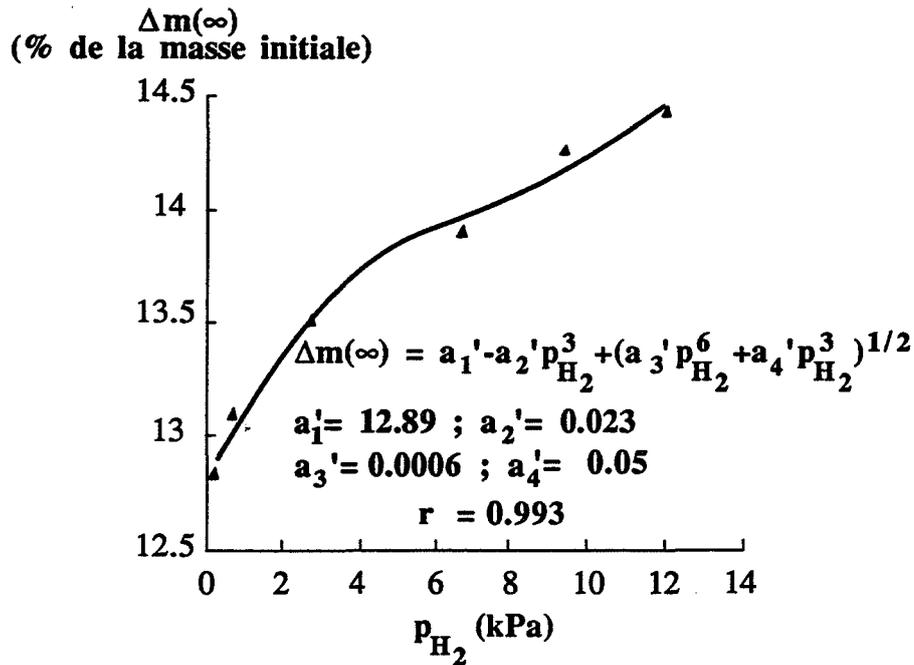


Figure III.20b. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) - CAS N°10 -.

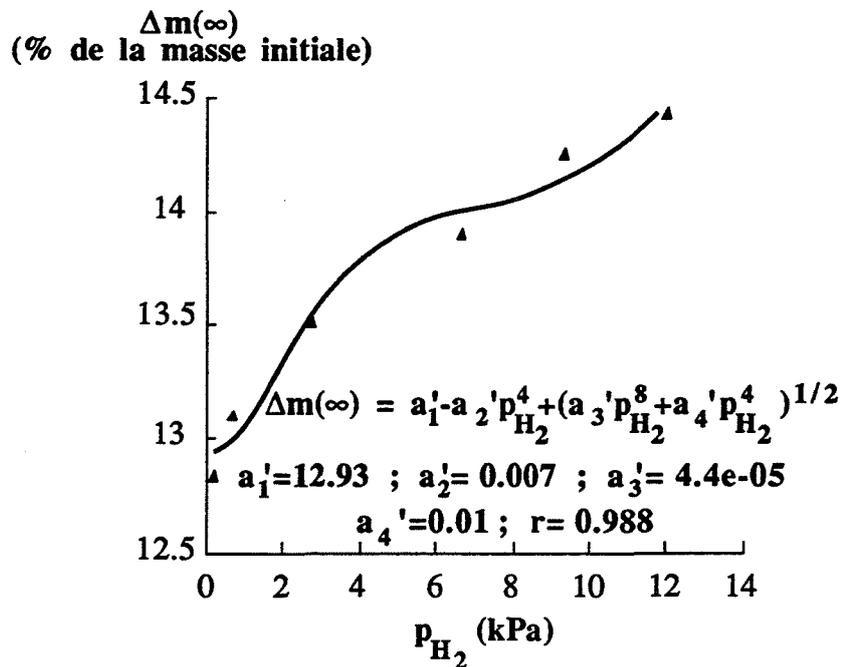


Figure III.21. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) ; (en fonction de  $p_{CH_4}$  voir figure III.20a.) - CAS N°11 -.

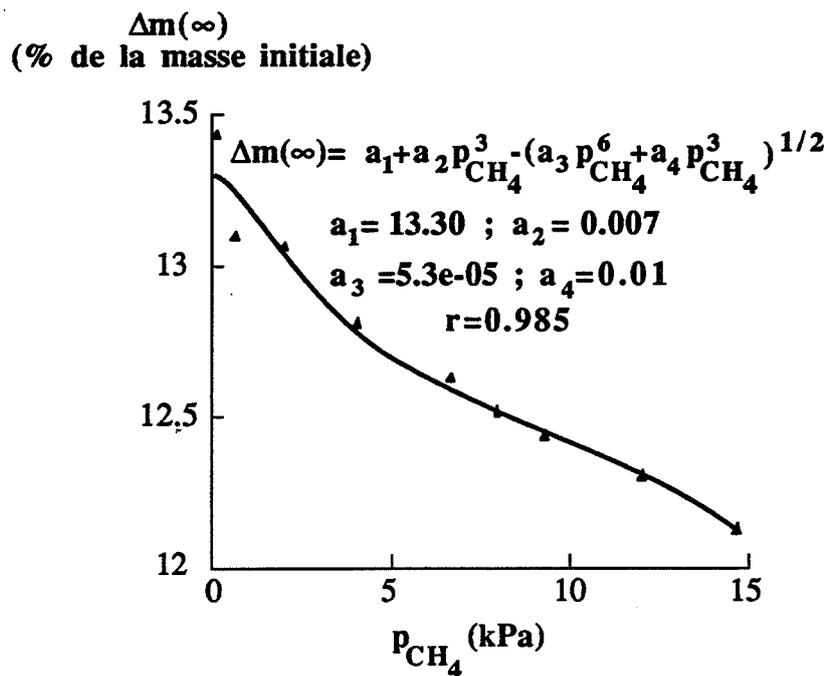


Figure III.22a. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{CH_4}$  ( $p_{H_2} = 0,67$  kPa) - CAS N°12 -.

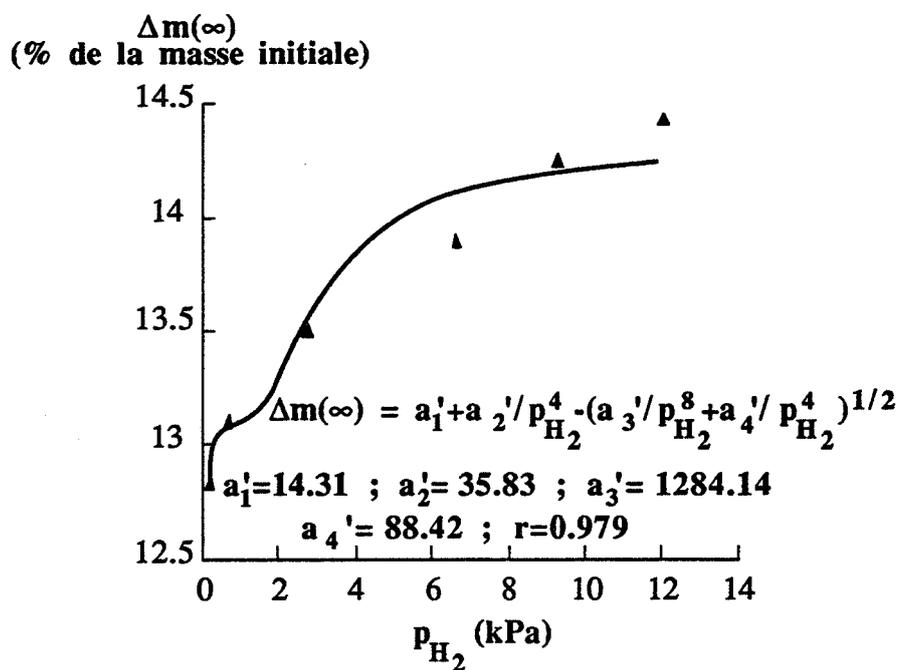


Figure III.22b. : courbe calculée et points expérimentaux  $\Delta m(\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  ( $p_{CH_4} = 0,67$  kPa) - CAS N°12 -.

Dans le cas n° 5, l'expression de  $\Delta m (\infty)$  s'écrit :

$$\Delta m (\infty) = 100 \left[ 8 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{7}{4} A^2 \frac{p_{H_2}}{p_{CH_4}} + \frac{7}{4} \sqrt{A^4 \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}^2} + 8 s_0 A^2 \frac{p_{H_2}}{p_{CH_4}}} \right] \quad (3)$$

$$\text{avec : } A = \sqrt{\frac{K_7}{K_2}}$$

Pour  $p_{H_2}$  constant, cette fonction est de la forme :

$$\Delta m (\infty) = a_1 - \frac{a_2}{p_{CH_4}} + \sqrt{\frac{a_3}{p_{CH_4}^2} + \frac{a_4}{p_{CH_4}}}$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } a_1 &= 800 s_0 - 1600 \sigma_0 \\ a_2 &= \frac{700}{4} A^2 p_{H_2} \\ a_3 &= a_2^2 \\ a_4 &= \left(\frac{700}{4}\right)^2 8 s_0 A^2 p_{H_2} \end{aligned}$$

Pour  $p_{CH_4}$  constant, elle est de la forme :

$$\Delta m (\infty) = a_1 - a_2 p_{H_2} + \sqrt{a_3 p_{H_2}^2 + a_4 p_{H_2}}$$

$$\begin{aligned} \text{avec : } a_1 &= 800 s_0 - 1600 \sigma_0 \\ a_2 &= \frac{700}{4} \frac{A^2}{p_{CH_4}} \\ a_3 &= a_2^2 \\ a_4 &= \left(\frac{700}{4}\right)^2 8 s_0 \frac{A^2}{p_{CH_4}} \end{aligned}$$

Les valeurs des paramètres d'ajustement  $a_i$  et  $a_i'$  ( $i = 1, \dots, 4$ ) doivent donc vérifier les conditions suivantes :

\* à pression partielle d'hydrogène constante (figure III.17a.) :

$$a_3 = a_2^2$$

et :

$$a_4 = \frac{700}{4} a_2 (8 s_0)$$

\* à pression partielle de méthane constante (figure III.17b.) :

$$a_3 = a_2^2$$

et :

$$a_4 = \frac{700}{4} a_2 (8 s_0)$$

et d'autre part :

$$a_1 = a_1 \quad ; \quad \frac{a_2}{P_{H_2}} = a_2 P_{CH_4} \quad ; \quad \frac{a_4}{P_{H_2}} = a_4 P_{CH_4}$$

Il est possible de connaître la valeur de  $s_0$ , nombre de moles de groupements méthyle présents initialement dans le précurseur par gramme par un résultat d'analyse élémentaire. Le pourcentage massique de carbone dans le précurseur donné par l'analyse est 20,7 %. La valeur de  $s_0$  vaut donc :

$$s_0 = \frac{0,207}{12} = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g de précurseur.}$$

Le résultat de cette vérification est donné dans le tableau III.10. :

$a_1$	2,66					$a_1$	2,99
$a_2$	646,16	$\frac{a_2}{P_{H_2}}$	$9,6 \cdot 10^2$	$4,7 \cdot 10^2$	$a_2 P_{CH_4}$	$a_2$	703,49
$a_2^2$	$4,2 \cdot 10^5$					$a_2^2$	$4,9 \cdot 10^5$
$a_3$	$4,2 \cdot 10^5$					$a_3$	$4,9 \cdot 10^5$
$\frac{700}{4} a_2 (8 s_0)$	$1,6 \cdot 10^4$					$\frac{700}{4} a_2 (8 s_0)$	$1,7 \cdot 10^4$
$a_4$	$1,3 \cdot 10^4$	$\frac{a_4}{P_{H_2}}$	$2,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	$a_4 P_{CH_4}$	$a_4$	$1,4 \cdot 10^4$

**Tableau III.10. : modélisation thermodynamique, cas n° 5, vérification de la concordance entre les valeurs des paramètres trouvés par l'ajustement.**

Les conditions  $a_3 = a_2^2$  et  $a_3 = a_2^2$  sont vérifiées, ainsi que :

$$a_4 = \frac{700}{4} a_2 (8 s_0) \text{ et } a_4 = \frac{700}{4} a_2 (8 s_0)$$

Toutefois, le paramètre  $a_1$  n'est pas tout à fait égal au paramètre  $a_1$ , de même  $a_2 p_{CH_4}$  et  $a_4 p_{CH_4}$  sont différents de  $a_2/p_{H_2}$  et  $a_4/p_{H_2}$  respectivement.

Néanmoins, si l'on recalcule la courbe en fonction de  $p_{H_2}$  en fixant les paramètres  $a_1$  et  $a_2$  aux valeurs respectives 2,66 et  $1,4 \cdot 10^3$  de manière à avoir l'égalité " $a_1 = a_1$ " et " $a_2 p_{CH_4} = a_2/p_{H_2}$ ", on obtient le résultat de la figure III.17c.. La nouvelle valeur de  $a_3$  vérifie toujours approximativement la condition " $a_3 = a_2^2$ " (égal à  $1,96 \cdot 10^6$ ), de même, la nouvelle valeur de  $a_4$  est toujours égale à :

$$\frac{700}{4} a_2 (8 s_0) \quad (\text{de l'ordre de } 3,4 \cdot 10^4).$$

La condition :

$$a_4 p_{CH_4} = \frac{a_4}{p_{H_2}}$$

est maintenant elle aussi vérifiée ( $a_4 p_{CH_4} = 2,0 \cdot 10^4$ ).

Un raisonnement identique s'applique au cas n° 6. L'expression mathématique de  $\Delta m (\infty)$  trouvée s'écrit :

$$\Delta m (\infty) = 100 \left( 8 s_0 - 16 \sigma_0 - \frac{3}{2} B^2 \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}} + \frac{3}{2} \sqrt{B^4 \frac{p_{H_2}^4}{p_{CH_4}^2} + 8 s_0 B^2 \frac{p_{H_2}^2}{p_{CH_4}}} \right)$$

$$\text{avec } B = K_9 \sqrt{\frac{K_7}{K_2 K_{10}}}$$

Pour  $p_{H_2}$  constant, cette fonction est de la forme :

$$\Delta m(\infty) = a_1 - \frac{a_2}{P_{\text{CH}_4}} + \sqrt{\frac{a_3}{P_{\text{CH}_4}^2} + \frac{a_4}{P_{\text{CH}_4}}} \quad (\text{identique au cas n}^\circ 5)$$

avec :  $a_1 = 800 s_0 - 1600 \sigma_0$

$$a_2 = \frac{300}{2} B^2 P_{\text{H}_2}^2$$

$$a_3 = a_2^2$$

$$a_4 = \left(\frac{300}{2}\right)^2 8 s_0 B^2 P_{\text{H}_2}^2 = \frac{300}{2} a_2 (8 s_0), \text{ les paramètres d'ajustement.}$$

Pour  $p_{\text{CH}_4}$  constant, elle est de la forme :

$$\Delta m(\infty) = a_1 - a_2 P_{\text{H}_2}^2 + \sqrt{a_3 P_{\text{H}_2}^4 + a_4 P_{\text{H}_2}^2}$$

avec :  $a_1 = 800 s_0 - 1600 \sigma_0$

$$a_2 = \frac{300}{2} \frac{B^2}{P_{\text{CH}_4}}$$

$$a_3 = a_2^2$$

$$a_4 = \left(\frac{300}{2}\right)^2 8 s_0 \frac{B^2}{P_{\text{CH}_4}} = \frac{300}{2} a_2 (8 s_0), \text{ les paramètres d'ajustement.}$$

Les conditions à vérifier entre les paramètres obtenus sont les suivantes :

\* à pression partielle d'hydrogène constante (figure III.17a.) :

$$\begin{array}{l} a_3 = a_2^2 \\ \text{et :} \\ a_4 = \frac{300}{2} a_2 (8 s_0) \end{array}$$

(conditions déjà considérées dans le cas n° 5, cf. Tableau III.10).

\* à pression partielle de méthane constante (figure III.18a.) :

$$\begin{array}{l} a_3 = a_2^2 \\ \text{et :} \\ a_4 = \frac{300}{2} a_2 (8 s_0) \end{array}$$

et d'autre part :

$$a_1 = a_1 \quad ; \quad \frac{a_2}{P_{H_2}} = a_2 P_{CH_4} \quad ; \quad \frac{a_4}{P_{H_2}} = a_4 P_{CH_4}$$

Le résultat de cette vérification est donné dans le tableau III.11. :

$a_1$	2,66					$a_1$	4,45
$a_2$	646,16	$\frac{a_2}{P_{H_2}}$	$1,4 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$a_2 P_{CH_4}$	$a_2$	2142,37
$a_2^2$	$4,2 \cdot 10^5$					$a_2^2$	$4,6 \cdot 10^6$
$a_3$	$4,2 \cdot 10^5$					$a_3$	$4,6 \cdot 10^6$
$\frac{300}{2} a_2 (8 s_0)$	$1,3 \cdot 10^4$					$\frac{300}{2} a_2 (8 s_0)$	$4,4 \cdot 10^4$
$a_4$	$1,3 \cdot 10^4$	$\frac{a_4}{P_{H_2}}$	$3,0 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^4$	$a_4 P_{CH_4}$	$a_4$	$3,8 \cdot 10^4$

**Tableau III.11. : modélisation thermodynamique, cas n° 6, vérification de la concordance entre les valeurs des paramètres trouvés par l'ajustement.**

Toutes les conditions sont vérifiées à l'exception d'une seule :  $a_1 = a_1$ . Toutefois, si l'on recalcule la courbe en fonction de  $P_{H_2}$  en fixant  $a_1$  à la valeur 2,66, on obtient le résultat présenté sur la figure III.18b..

Toutes les conditions sont alors vérifiées :

$$a_1 = a_1 = 2,66$$

$$a_2^2 \text{ (égal à } 4,6 \cdot 10^6) = a_3 \text{ (égal à } 4,6 \cdot 10^6)$$

$$a_2 P_{CH_4} \text{ (égal à } 1,4 \cdot 10^3) = \frac{a_2}{P_{H_2}} \text{ (égal à } 1,4 \cdot 10^3)$$

$$a_4 \text{ (égal à } 4,6 \cdot 10^4) \approx \frac{300}{2} a_2 (8 s_0) \text{ (égal à } 4,4 \cdot 10^4)$$

$$a_4 P_{CH_4} \text{ (égal à } 3,1 \cdot 10^4) \approx \frac{a_4}{P_{H_2}} \text{ (égal à } 3,0 \cdot 10^4)$$

Les deux cas n° 5 et n° 6 rendent compte tous les deux convenablement des résultats expérimentaux. Cependant, le cas n° 5 apparaît être le meilleur de par le coefficient de corrélation relatif à l'ajustement de la courbe  $\Delta m (\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$ , égal à 0,993 pour le cas n° 5 (cf. figure III.17c.) et à 0,958 seulement pour le cas n° 6 (cf. figure III.18b.).

Le modèle thermodynamique proposé est validé par le bon accord entre tous les paramètres ajustés.

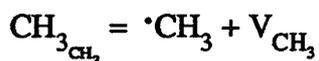
En outre, le paramètre  $a_1$  déterminé par l'ajustement permet le calcul du nombre de sites d'adsorption  $\sigma$  de  $CH_4$  ;  $a_1 \approx 2,7 = 800 s_0 - 1600 \sigma_0$ . Comme  $s_0 \approx 1,73 \cdot 10^{-2}$  mol/g,  $\sigma_0 = 7 \cdot 10^{-3}$  mol/g, soit  $7 \cdot 10^{-6}$  mole.m<sup>-2</sup> de surface.

### III.2.4. Conclusion

Cette première partie de l'étude de la "minéralisation" a consisté à interpréter les paliers de perte de masse atteints en fin de calcination à 823 K sous des pressions partielles d'hydrogène et de méthane fixées. Le modèle thermodynamique composé de onze réactions équilibrées indépendantes permet de représenter la variation continue de la composition du précurseur au cours de son évolution. A l'aide des éléments de structure considérés, ce modèle reflète correctement les résultats expérimentaux observés sur les résidus de calcination à savoir une teneur en carbone variable, l'existence de doubles liaisons carbone-carbone et de liaisons silicium-hydrogène.

Il convient de préciser toutefois que ce modèle n'est pas unique et fait intervenir certaines espèces dont l'existence n'a pas été prouvée explicitement. Ainsi, les doubles liaisons carbone-carbone notées ( $CHCH_3$ ,  $CHCH_3$ ) peuvent être contestées. Nous ne sommes pas en mesure de démontrer que les atomes de carbone engagés dans ces liaisons sont liés à des atomes de silicium. Il pourrait s'agir tout aussi bien d'atomes de carbone non liés à la chaîne polymérique. Ce type de carbone proviendrait de recombinaison de radicaux libres tels que

$\cdot CH_3$ , espèce radicalaire dont nous avons omis l'existence dans notre modèle. Il apparaît clairement ici que de nombreuses autres réactions pourraient être considérées. Les calculs montrent qu'en ajoutant une réaction du type :



et en remplaçant les réactions R7 et R8 par respectivement :



on obtient pour les cas de prépondérance n° 1, n° 2, n° 3, n° 5, n° 6, n° 7 et n° 9 des expressions de  $\Delta m (\infty)$  en fonction de  $p_{H_2}$  et  $p_{CH_4}$  similaires à celles écrites dans le tableau III.9.. Les cas de prépondérance n° 4, n° 8, n° 10, n° 11 et n° 12 ne constituent pas des représentations

convenables de l'expérience. Ainsi, la modification apportée dans le modèle conduirait aux mêmes résultats que précédemment. Des techniques de caractérisation (in situ) complémentaires seraient nécessaires pour déterminer quelle espèce est réellement prépondérante.

De même, l'adsorption du méthane à la surface des micropores n'est pas démontrée expérimentalement. Toutefois, cette hypothèse permet d'expliquer le dégagement d'hydrogène persistant jusqu'à 1773 K (cf. II.2.1.). En effet, il est probable que les molécules de méthane adsorbées réagissent à plus haute température avec le solide en réintégrant le réseau. De ce fait, il ne se produit pas de perte de carbone mais uniquement une perte d'hydrogène.

L'approximation conduisant à la meilleure représentation de l'expérience est de considérer les espèces  $\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2}$ ,  $\text{V}_{\text{CH}_3}$  et  $\text{CH}_4 - \sigma$  comme prépondérantes vis-à-vis des autres éléments de structure. Elle est réaliste dans la mesure où les résidus de calcination à 823 K sont encore très riches en hydrogène (résultat vérifié par l'analyse élémentaire). En outre, si  $\text{CH}_4 - \sigma$  est en quantité négligeable, les pertes de masse  $\Delta m (\infty)$  prévues par le modèle seraient beaucoup plus élevées qu'elles ne le sont réellement.

L'intérêt de ce modèle est de prévoir les variations des concentrations des différents éléments de structure dans le solide "minéralisé" avec la température, par le biais des constantes d'équilibre, et les pressions partielles d'hydrogène et de méthane. Les expressions de ces concentrations, dans l'approximation  $\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2}$  et  $\text{V}_{\text{CH}_3}$ , espèces prépondérantes, sont données en Annexe VI.

Les figures III.23. à III.32. montrent le sens de variation de ces fonctions avec  $p_{\text{H}_2}$  et  $p_{\text{CH}_4}$ , en maintenant respectivement les pressions partielles de méthane et d'hydrogène

constantes (égales à 0,67 kPa). Les concentrations des espèces  $\text{CH}_3_{\text{CH}_3}$ ,  $\cdot\text{CH}_2_{\text{CH}_3}$ ,  $\text{CH}_2_{(\text{CH}_3)_2}$ ,

$\cdot\text{CH}_{(\text{CH}_3)_2}$ ,  $\text{CH}_{(\text{CH}_3)_3}$ ,  $\cdot\text{C}_{(\text{CH}_3)_3}$ ,  $\text{C}_{(\text{CH}_3)_4}$  et  $(\text{CH}_{\text{CH}_3}, \text{CH}_{\text{CH}_3})$  diminuent lorsque l'on augmente la pression partielle d'hydrogène (à pression partielle de méthane constante) ; elles augmentent lorsque l'on augmente la pression partielle de méthane (à pression partielle d'hydrogène constante). Celles des espèces  $\text{V}_{\text{CH}_3}$  et  $\text{HCH}_3$  ont un sens de variation opposé, justifié par le fait que l'espèce  $\text{V}_{\text{CH}_3}$  est formée par la réaction R7 simultanément avec le méthane. L'augmentation de la pression partielle de méthane déplace donc l'équilibre R7 vers la gauche et entraîne une diminution de  $[\text{V}_{\text{CH}_3}]$ . L'équilibre R9 se trouve alors déplacé vers la gauche causant une diminution de  $[\text{HCH}_3]$ .

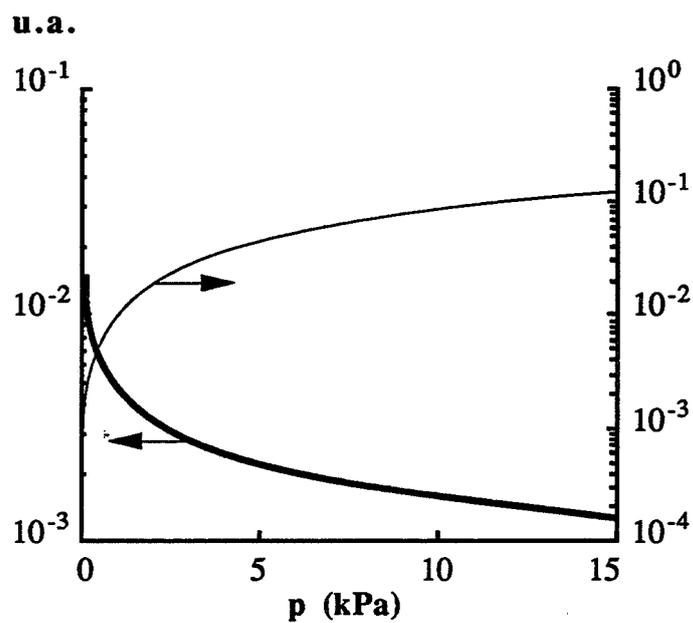


Figure III.23. : variations de  $K_1\sqrt{K_2K_7K_{10}}[CH_3CH_3]$  avec  $p_{H_2}$  (—) et  $p_{CH_4}$  (---).

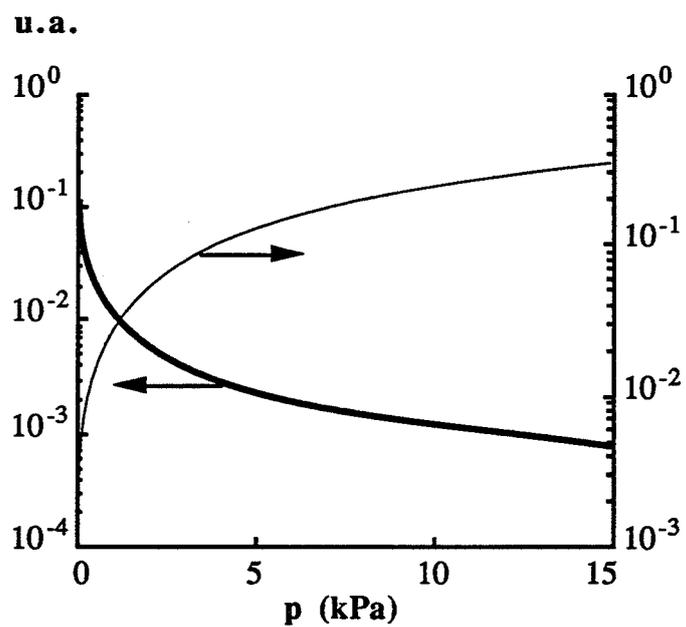


Figure III.24. : variations de  $K_7[CH_2CH_3]$  avec  $p_{H_2}$  (—) et  $p_{CH_4}$  (---).

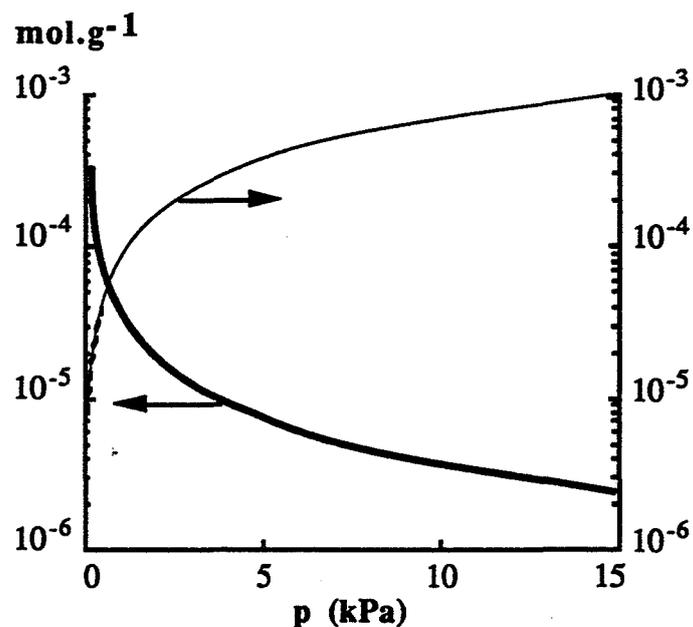


Figure III.25. : variations de  $[CH_2(CH_3)_2]$  avec  $p_{H_2}$  (---) et  $p_{CH_4}$  (—) .

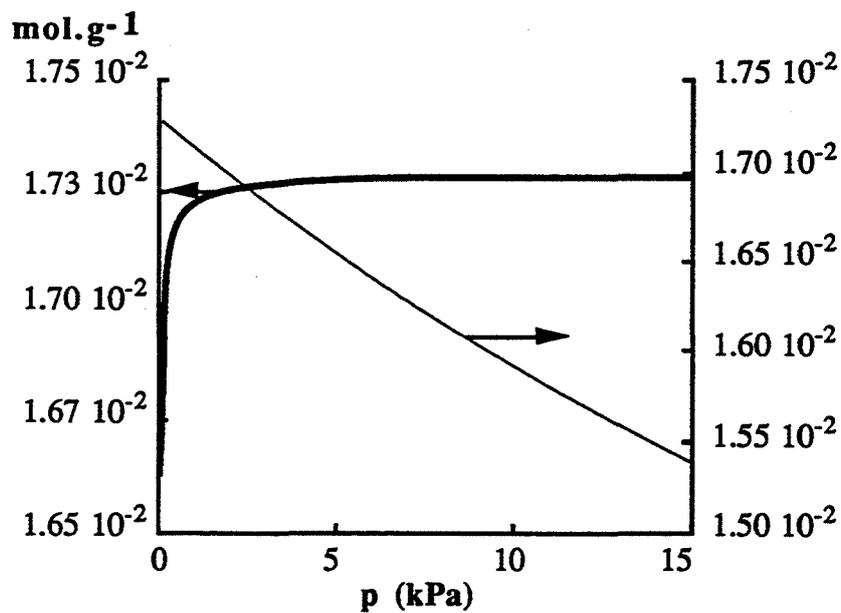


Figure III.26. : variations de  $[V_{CH_3}]$  avec  $p_{H_2}$  (---) et  $p_{CH_4}$  (—) .

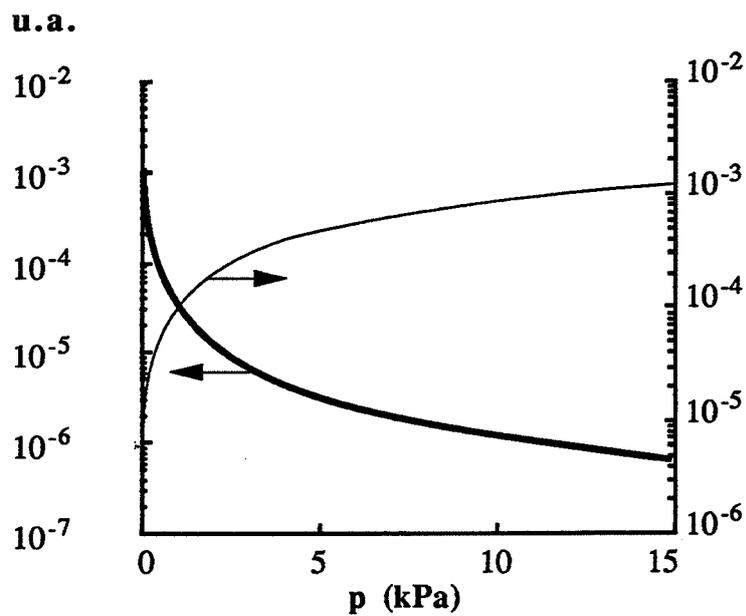


Figure III.27. : variations de  $[^{\bullet}CH(CH_3)_2] / K_3\sqrt{K_{10}}$  avec  $p_{H_2}$  (—) et  $p_{CH_4}$  (---).

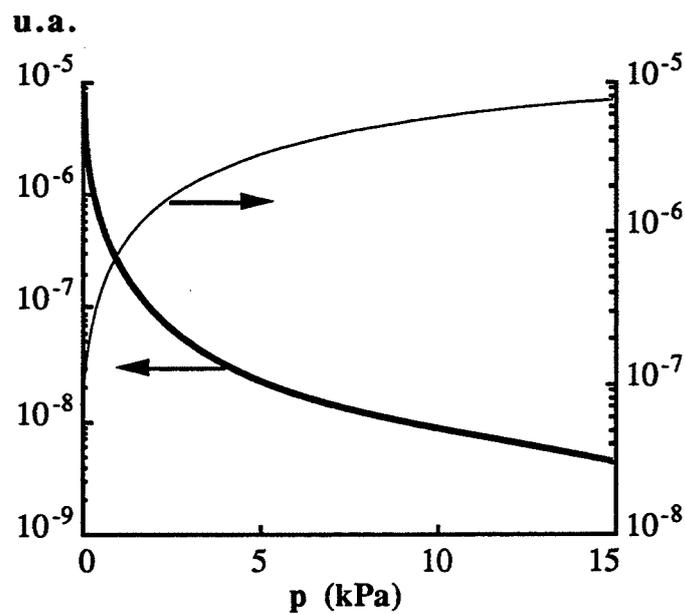


Figure III.28. : variations de  $[CH(CH_3)_3] / K_3K_4\sqrt{K_2K_7K_{10}}$  avec  $p_{H_2}$  (—) et  $p_{CH_4}$  (---).

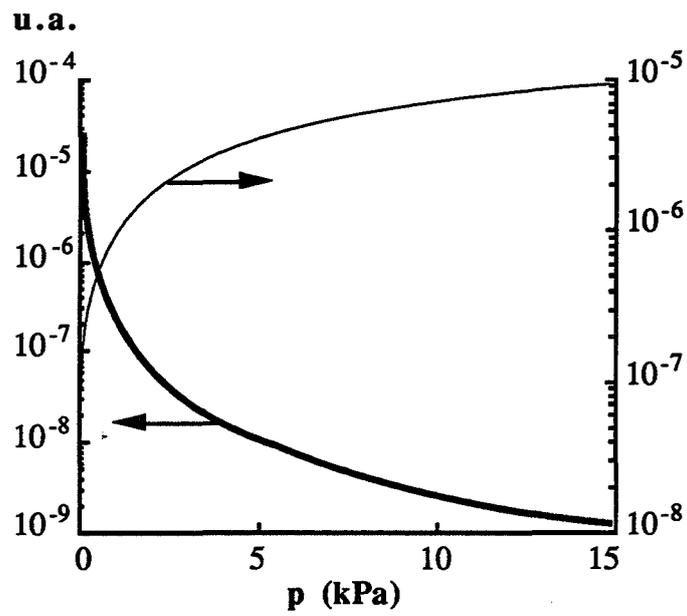


Figure III.29. : variations de  $[C(CH_3)_3] / K_3K_4K_5K_{10}\sqrt{K_2K_7}$  avec  $p_{H_2}$  (—) et  $p_{CH_4}$  (---).

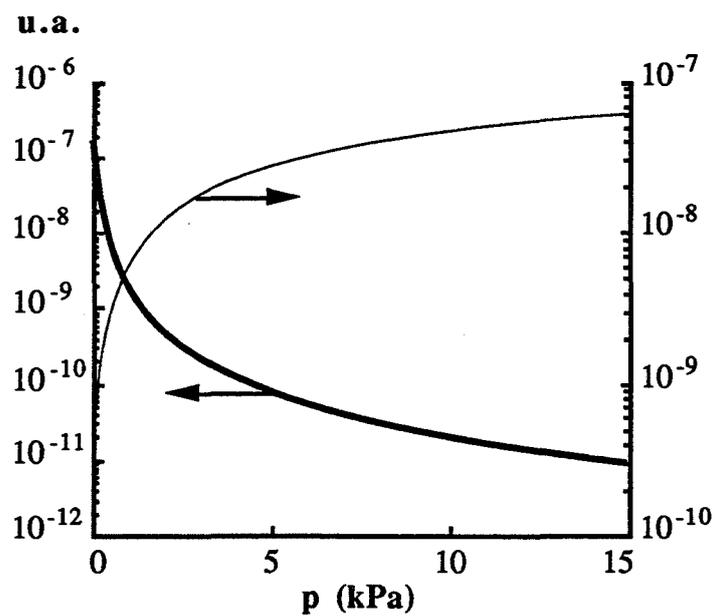


Figure III.30. : variations de  $[C(CH_3)_4] / K_2K_3K_4K_5K_6K_7K_{10}$  avec  $p_{H_2}$  (—) et  $p_{CH_4}$  (---).

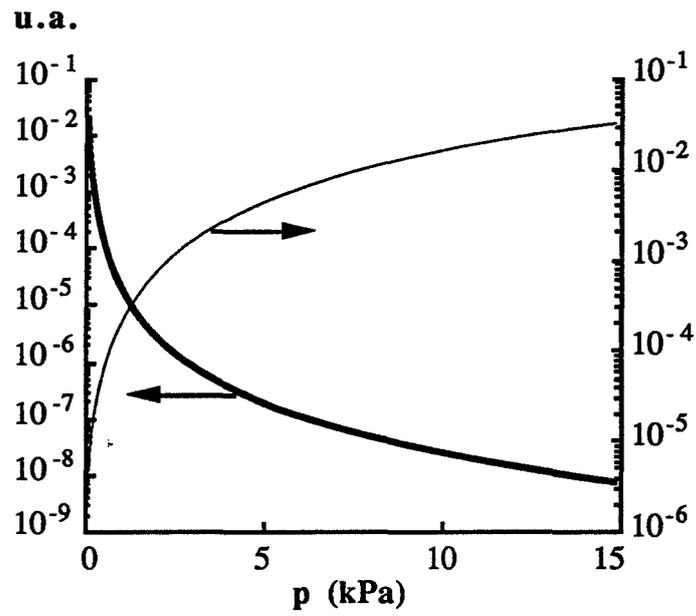


Figure III.31. : variations de  $[(CHCH_3,CHCH_3) K_2K_7 / K_8]$  avec  $p_{H_2}$  (—) et  $p_{CH_4}$  (—).

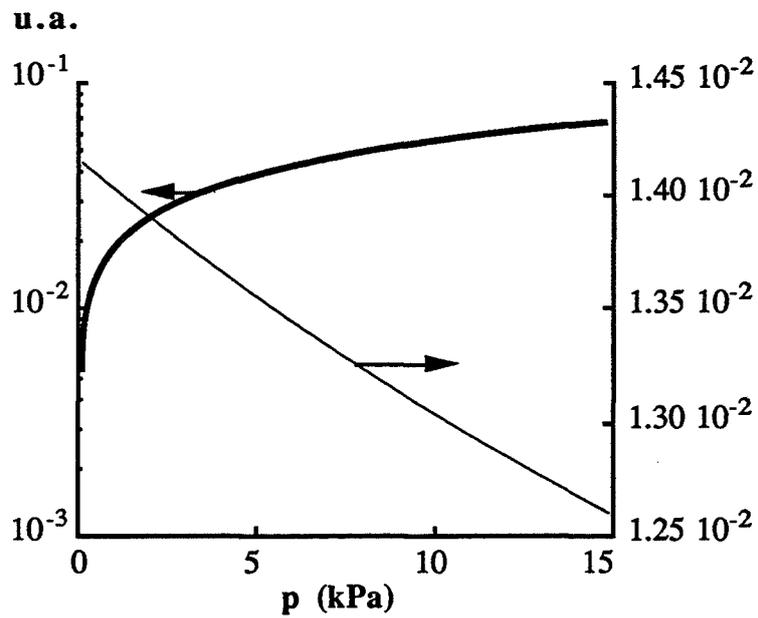


Figure III.32. : variations de  $[HCH_3] \sqrt{K_{10}} / K_9$  avec  $p_{H_2}$  (—) et  $p_{CH_4}$  (—).