

## Table des matières

<u>Chapitre I : Introduction générale : dépôt du pyrocarbone par CVD/CVI pour les composites C/C</u>	1
<u>I.1/ Les composites C/C</u>	1
I.1.1/ Propriétés et applications (Figure 1-0)	1
I.1.2/ Procédés d'élaboration	2
<u>I.2/ Mécanismes de formation du pyrocarbone par CVD/CVI : étude bibliographique des principaux travaux</u>	4
I.2.1/ Principaux travaux antérieurs	4
I.2.2/ Principaux travaux actuels	8
a/ Travaux réalisés à l'ICT (« Institut für Chemische Technik », Karlsruhe)	8
b/ Travaux réalisés au LCTS (« Laboratoire des Composites Thermostructuraux », Pessac)	9
<u>I.3/ Objectifs de l'étude</u>	14
<u>Chapitre II : Etude de la composition de la phase gazeuse en cours d'infiltration et corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposés à partir du propane</u>	16
<u>II.1/ Rappel sur la nomenclature des microtextures de PyC d'après Le Poche [Le Poche, 2003]</u>	16
<u>II.2/ Aspect expérimental</u>	18
II.2.1/ Dispositif expérimental	18
II.2.2/ Conditions d'infiltration	20
II.2.3/ Nature des préformes infiltrées	21
<u>II.3/ Analyse in-situ par spectroscopie IRTF et chromatographie CPG en CVD/CVI</u>	22
II.3.1/ Description des méthodes d'analyse	22
II.3.2/ Analyse semi quantitative par spectroscopie IRTF en cours d'infiltration	25
a/ Conditions d'infiltration à temps de passage élevé (dépôt LHA) – Figure 5	25
b/ Conditions d'infiltration à temps de passage intermédiaire (dépôt LFA) – Figure 6	25
c/ Conditions d'infiltration à très faible temps de passage (dépôt LC) – Figure 7	28
d/ Sensibilité de la phase gazeuse aux paramètres opératoires pour le dépôt de PyC LC	28
II.3.3/ Analyse quantitative par chromatographie CPG	32
II.3.4/ Confrontation avec d'autres études similaires récentes	34
a/ Analyse de la phase gazeuse dans un réacteur parfaitement agité par CPG [Ziegler, 2004]	37

<u>b/ Analyse de la phase gazeuse dans un réacteur CVD par spectrométrie de masse avec prélevement par jet moléculaire [Aubry, 2002]</u>	39
<u>c/ Bilan de la confrontation des différentes analyses</u>	40
<b><u>II.4/ Corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposés</u></b>	<b>40</b>
<u>II.4.1/ Description des méthodes de caractérisation</u>	40
<u>a/ Microscopie optique en lumière polarisée (MOLP)</u>	41
<u>b/ Microscopie électronique en transmission couplée à l'analyse par diffraction électronique à aire sélectionnée (MET/DEAS)</u>	41
<u>c/ Microspectroscopie Raman en polarisation</u>	42
<u>II.4.2/ Observations par MOLP</u>	43
<u>II.4.3/ Observations par MET/DEAS</u>	47
<u>II.4.4/ Observations par microspectroscopie Raman polarisé – préforme P3</u>	50
<b><u>II.5/ Discussion sur les mécanismes hétérogènes de formation des pyrocarbones laminaires</u></b>	<b>52</b>
<b><u>II.6/ Conclusion</u></b>	<b>57</b>
<b><u>Chapitre III : Modélisation des mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures conduisant au dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI</u></b>	<b>58</b>
<b><u>III.1/ Contexte de la modélisation</u></b>	<b>58</b>
<u>III.1.1/ Equations de conservation mises en jeu dans la modélisation des réacteurs de CVD/CVI</u>	58
<u>a/ Conservation des espèces gazeuses</u>	60
<u>b/ Conservation de la masse</u>	62
<u>III.1.2/ Codes de modélisation d'écoulements réactifs utilisés dans cette étude</u>	62
<u>III.1.3/ Description des mécanismes réactionnels étudiés</u>	66
<b><u>III.2/ Validation des mécanismes homogènes détaillés par confrontation avec les résultats expérimentaux</u></b>	<b>66</b>
<u>III.2.1/ Conditions de pyrolyse</u>	66
<u>III.2.2/ Confrontation des mécanismes homogènes détaillés avec les résultats expérimentaux</u>	67
<u>a/ Pyrolyse du propane – réacteur à parois chaudes isobare : étude semi-quantitative (IRTF)</u>	67
<u>b/ Pyrolyse du propane – réacteur à parois chaudes isobare : étude quantitative (CPG)</u>	71
<u>c/ Pyrolyse du propane – réacteur parfaitement agité : étude quantitative (CPG)</u>	74
<u>d/ Pyrolyse du méthane – réacteur à parois chaudes isobare : étude quantitative (CPG)</u>	79

<b><u>III.3/ Corrélation avec le dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI</u></b>	<b>81</b>
<u>III.3.1/ Analyse des flux réactionnels pour la pyrolyse du propane et du méthane</u>	81
<u>III.3.2/ Confrontation entre le rapport acétylène/benzène et la texture de pyrocarbone déposée à partir des précurseurs méthane et propane</u>	84
<u>III.3.3/ Corrélation entre l'évolution de la phase gazeuse et les microtextures principales déposées à partir du précurseur propane</u>	85
<u>III.3.4/ Corrélation entre l'évolution de la phase gazeuse et les microtextures principales déposées à partir du précurseur méthane</u>	88
<u>III.3.5/ Généralisation sur la parité des précurseurs effectifs des pyrocarbones LC et LFA</u>	90
<b><u>III.4/ Perspectives pour l'élaboration d'un mécanisme hétérogène</u></b>	<b>91</b>
<u>III.4.1/ Description de la surface</u>	91
<u>III.4.2/ Calcul des constantes cinétiques hétérogènes</u>	94
<b><u>III.5/ Conclusion</u></b>	<b>96</b>
<b><u>Chapitre IV : Synthèse générale : proposition d'un mécanisme global de dépôt des pyrocarbones laminaires</u></b>	<b>98</b>
<b><u>IV.1/ Rappel des principaux résultats de cette étude</u></b>	<b>98</b>
<u>IV.1.1/ Etude de la composition de la phase gazeuse en cours d'infiltration et corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposé à partir du précurseur propane</u>	98
<u>IV.1.2/ Modélisation des mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures conduisant au dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI</u>	99
<b><u>IV.2/ Bilan : nature des précurseurs effectifs et mécanismes hétérogènes de formation des microtextures LC, LFA et LHA</u></b>	<b>99</b>
<u>IV.2.1/ Nature des précurseurs effectifs</u>	99
<u>IV.2.2/ Mécanismes hétérogènes de formation des microtextures LC, LFA et LHA</u>	100
<b><u>IV.3/ Proposition d'un mécanisme global de dépôt des pyrocarbones laminaires à partir des précurseurs propane et méthane</u></b>	<b>101</b>
<u>IV.3.1/ Mécanismes globaux de dépôt des microtextures principales à partir du propane et du méthane</u>	101
<u>IV.3.2/ Transitions entre les différentes microtextures</u>	102
<b><u>IV.4/ Perspectives</u></b>	<b>102</b>
<b><u>Références bibliographiques</u></b>	<b>104</b>

## **Annexes**

Annexe 1	112
Annexe 2a	113
Annexe2b	114
Annexe 3	115
Annexe4	121

## **Projets de publication**

<i>In situ Gas Phase Analysis during Pyrocarbon CVI from Propane and Correlation with Texture</i>	125
<i>Modelling of methane and propane pyrolysis and correlation with pyrocarbon deposition by CVD/CVI</i>	149
<i>CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors</i>	175

## Glossaire

<b>Ae</b>	Angle d'extinction (en °) mesuré par microscopie optique en lumière polarisée
<b>B</b>	Site de bord de plan de graphène de type bateau
<b>C/C</b>	Matériaux composites carbone-carbone
<b>CC<sub>5</sub></b>	« Closed C <sub>5</sub> » : cycle à 5 atomes de carbones dans un plan de graphène
<b>CC<sub>7</sub></b>	« Closed C <sub>7</sub> » : cycle à 7 atomes de carbones dans un plan de graphène
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition ou DCPV, dépôt chimique en phase vapeur
<b>CVI</b>	Chemical Vapor Infiltration ou ICPV, infiltration chimique en phase vapeur
<b>CG/SM</b>	Couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse
<b>CPG</b>	Chromatographie en Phase Gazeuse
<b>DEAS</b>	Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée
<b>FWHM<sub>D</sub></b>	« Full Width at Half Maximum » – Largeur à mi-hauteur de la bande D mesurée en microspectroscopie Raman à la longueur d'onde de 632 nm
<b>HACA</b>	Hydrogen-Abstraction-Condensation of Acetylene – Mécanisme itératif de croissance des HAP
<b>HAP</b>	Hydrocarbure aromatique polycyclique
<b>HPAP</b>	Hydrocarbure partiellement aromatique polycyclique
<b>HT</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « hautement texturé » / « high textured »
<b>IRTF</b>	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
<b>ISO</b>	Microtexture de pyrocarbone de type isotrope
<b>LC</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire colonnaire »
<b>LFA</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire faiblement anisotrope »
<b>LG</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire granulaire »
<b>LHA</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire hautement anisotrope »
<b>LL</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire lisse »
<b>LMA</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire moyennement anisotrope »
<b>LR</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire rugueux »
<b>LRe</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire régénéré »
<b>LS</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « laminaire colonnaire »
<b>LT</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « faiblement texturé » / « low textured »

<b>MALDI-TOF</b>	Spectrométrie de masse MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time of Flight)
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>MET</b>	Microscopie électronique en transmission
<b>METHR</b>	Microscopie électronique en transmission à haute résolution
<b>MOLP</b>	Microscopie optique en lumière polarisée
<b>MT</b>	Microtexture de pyrocarbone de type « moyennement texturé » / « medium textured »
<b>OA</b>	Angle d'orientation (°) mesuré à partir des clichés de DEAS
<b>OC<sub>5</sub></b>	Site de bord de plan de graphène à 5 atomes de carbone
<b>P</b>	Pression totale dans le réacteur (kPa)
<b>PAN</b>	Fibres de carbone en polyacrylonitrile
<b>PyC</b>	Pyrocarbone
<b>R<sub>A</sub></b>	Rapport d'anisotropie déterminé en microspectroscopie Raman
<b>S/V</b>	Rapport surface / volume : surface disponible pour le dépôt par rapport au volume de gaz qui réagit (volume réactionnel)
<b>T</b>	Température de travail (en °C ou °K)
<b>TCD</b>	Détecteur sensible à la conductivité thermique des gaz (ou catharomètre) / « Thermal Conductivity Detector »
<b>t<sub>s</sub></b>	Temps de séjour (en s) du gaz dans la zone chaude du réacteur isotherme-isobare (débit contrôlé en sortie)
<b>τ</b>	Temps de passage (en s) du gaz dans le réacteur (débit contrôlé à l'entrée)
<b>Z</b>	Site de bord de plan de graphène de type zig-zag
<b>ØD</b>	Modélisation adimensionnelle de réacteur (concentration identique en tout point du réacteur) ne prenant pas en compte les phénomènes de transport convectif et diffusif
<b>1D</b>	Modélisation unidimensionnelle de réacteur prenant en compte les phénomènes de transport convectif et diffusif

**Rapport-Gratuit.com**

**CHAPITRE I**



<b><u>Chapitre I : Introduction générale : dépôt du pyrocarbone par CVD/CVI pour les composites C/C</u></b>	<b>1</b>
<b><u>I.1/ Les composites C/C</u></b>	<b>1</b>
<u>I.1.1/ Propriétés et applications (Figure 1-0)</u>	1
<u>I.1.2/ Procédés d'élaboration</u>	2
<b><u>I.2/ Mécanismes de formation du pyrocarbone par CVD/CVI : étude bibliographique des principaux travaux</u></b>	<b>4</b>
<u>I.2.1/ Principaux travaux antérieurs</u>	4
<u>I.2.2/ Principaux travaux actuels</u>	8
<i>a/ Travaux réalisés à l'ICT (« Institut für Chemische Technik », Karlsruhe)</i>	8
<i>b/ Travaux réalisés au LCTS (« Laboratoire des Composites Thermostructuraux », Pessac)</i>	9
<b><u>I.3/ Objectifs de l'étude</u></b>	<b>14</b>



## I/ Introduction générale : dépôt du pyrocarbone par CVD/CVI pour les composites C/C

### I.1/ Les composites C/C

Un matériau composite est un solide polyphasé comportant deux ou plusieurs constituants associés à l'échelle microscopique, dans le but de conférer au matériau à l'échelle macroscopique un ensemble de propriétés originales, que chacun des constituants pris séparément ne possède pas [Naslain, 1985]. Il existe une multitude de classes de matériaux composites, liée à la diversité de combinaisons possibles entre renfort, matrice et parfois interphase entre renfort et matrice.

Parmi les composites thermostructuraux (i.e. à hautes performances mécaniques et thermiques), les composites carbone-carbone (C/C) sont composés d'un renfort fibreux en carbone et d'une matrice carbonée. Ils allient une faible masse volumique (environ 2,2 g/cm<sup>3</sup>) à une grande résistance mécanique conservée même à haute température (environ 2000 °C). Leur principal inconvénient est leur oxydabilité au-dessus de 400°C.

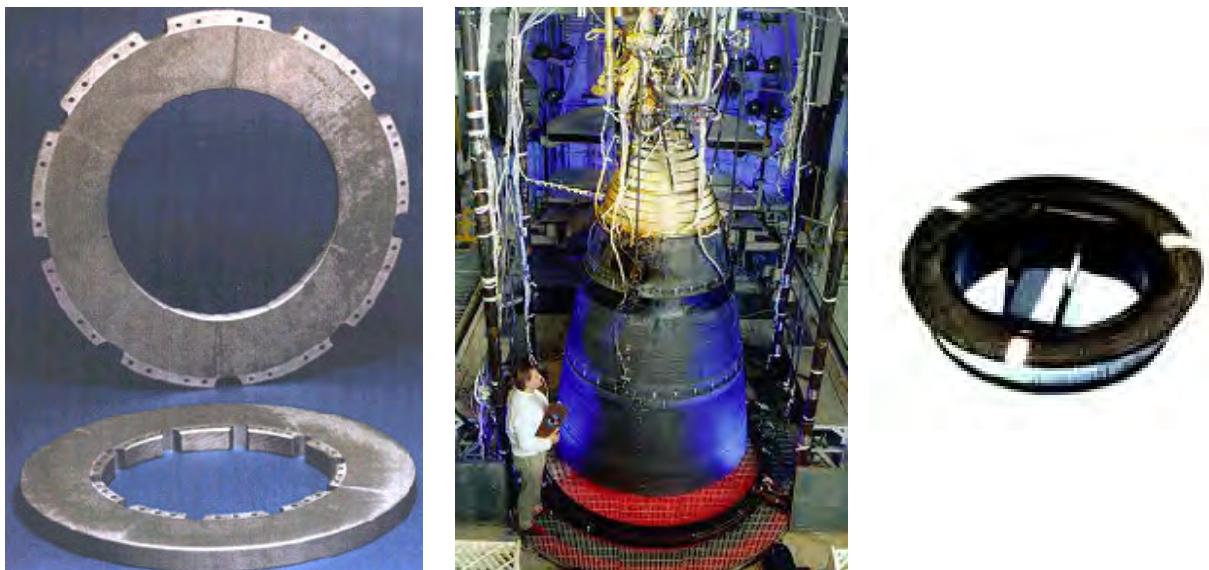
Par ailleurs ils englobent une très large gamme de matériaux qui sont développés, en fonction de leurs applications, par un choix judicieux du renfort fibreux, de la nature de la matrice, ainsi que de la technique et des conditions d'élaboration [Cavalier, 1998]. L'élaboration de ces matériaux et notamment de la matrice nécessite généralement des durées et des coûts de fabrication élevés, qu'il apparaît par conséquent important de diminuer. La compréhension des mécanismes intervenant dans la formation de la matrice est donc prépondérante.

#### I.1.1/ Propriétés et applications (Figure 1-0)

Un des principaux intérêts des composites C/C réside dans leurs hautes performances thermomécaniques. Leur résistance aux chocs thermiques et mécaniques, alliée à la conservation de leurs propriétés mécaniques à haute température, en font un matériau thermostructural de prédilection pour certaines pièces d'engins utilisés dans le domaine aérospatial. Leur légèreté constitue également un avantage important dans ce domaine d'application. Les composites C/C sont ainsi utilisés dans les matériaux constitutifs des boucliers thermiques, des cols et des divergents de tuyère. Leur très bonne résistance à l'ablation explique également leur utilisation dans ce dernier type d'applications, puisque ces matériaux sont capables de dissiper de grandes quantités de chaleur avant d'être dégradés. Les qualités thermomécaniques des composites C/C sont à l'origine de leur emploi dans les outillages de fours de traitement thermique, les pièces pour l'industrie verrière, les matériaux de première paroi pour les réacteurs de fusion nucléaire.

Les composites C/C présentent également des propriétés tribologiques intéressantes qui en font des matériaux particulièrement adaptés pour des applications de freinage [Naslain, 1979 ; Rérat, 1996]. Ils se sont ainsi imposés pour les freins d'avions militaires et civils, de même que pour ceux des voitures de formule 1. Enfin, ces matériaux sont utilisés dans le domaine médical car ils sont

biocompatibles et leurs caractéristiques mécaniques proches de celles des os ont été mises à profit pour la réalisation de prothèses osseuses.



**Figure 1-0 :** Exemples d'application des composites C/C tels que (de gauche à droite) disques de frein, divergent et valve cardiaque

#### I.1.2/ Procédés d'élaboration

L'élaboration d'un composite C/C consiste à densifier par l'apport de la matrice carbonée le réseau fibreux du matériau. La matrice carbonée est apportée au sein du réseau de pores à partir de précurseurs organiques, qui peuvent être à l'état gazeux ou liquide. Le choix de la technique de densification dépend de l'application et des propriétés des matériaux recherchés, mais également de l'architecture du réseau fibreux :

- pour l'élaboration par voie liquide, le renfort fibreux subit une imprégnation par un précurseur liquide organique de type résine (phénolique, furanique, etc...) ou de type brai de pétrole ou de houille), puis est ensuite transformé en carbone solide par traitement en température ;
- pour l'élaboration par voie gazeuse, qui constitue le cadre de cette étude, le pyrocarbone constitue la matrice solide et est déposé au sein du milieu poreux par craquage d'un hydrocarbure ou d'un mélange d'hydrocarbures porté à haute température (notamment entre 800 et 1200°C) selon le principe de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI).

Pour chacune des techniques d'élaboration employées, plusieurs cycles de fabrication sont nécessaires afin d'obtenir une densification suffisante du renfort. Une étape finale de traitement à très haute température est généralement appliquée au matériau pour en améliorer la texture.

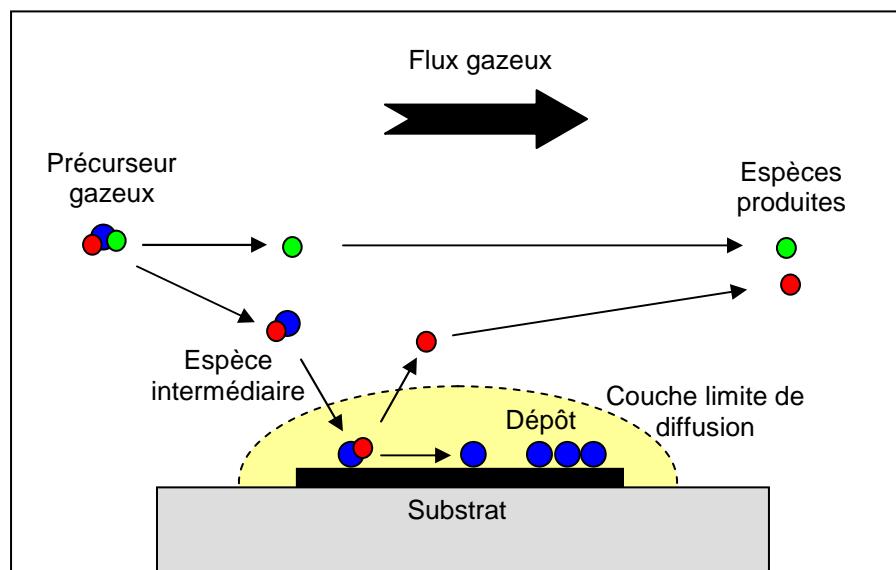
Le transport réactif des espèces gazeuses à l'intérieur d'un four de CVI relève des mêmes processus physico-chimiques que ceux intervenant en CVD, représentés sur la figure 1-1 :

- transport par convection du précurseur vers la zone réactive,

- réactions chimiques homogènes du précurseur conduisant à des intermédiaires réactionnels,
- diffusion à travers une couche limite vers la surface du substrat,
- réactions hétérogènes (physisorption, chimisorption des réactifs, réactions de surface, désorption des produits de réaction),
- transport vers la sortie du réacteur des espèces produites et des réactifs n'ayant pas réagi.

Ces étapes sont interdépendantes et il est délicat d'appréhender le procédé de CVD dans son ensemble. Néanmoins il peut s'avérer que l'une d'entre elles soit limitante et qu'elle détermine alors la cinétique du processus de dépôt indépendamment des autres. On distingue ainsi :

- le régime de contrôle chimique où la cinétique chimique est déterminante par rapport au transport en phase gazeuse,
- le régime de transfert de masse où les phénomènes de transport gazeux (diffusion et convection) sont lents par rapport aux réactions chimiques.



**Figure 1-1 : Schématisation des processus physico-chimiques intervenant en CVD**

(adapté de [Reuge, 2002])

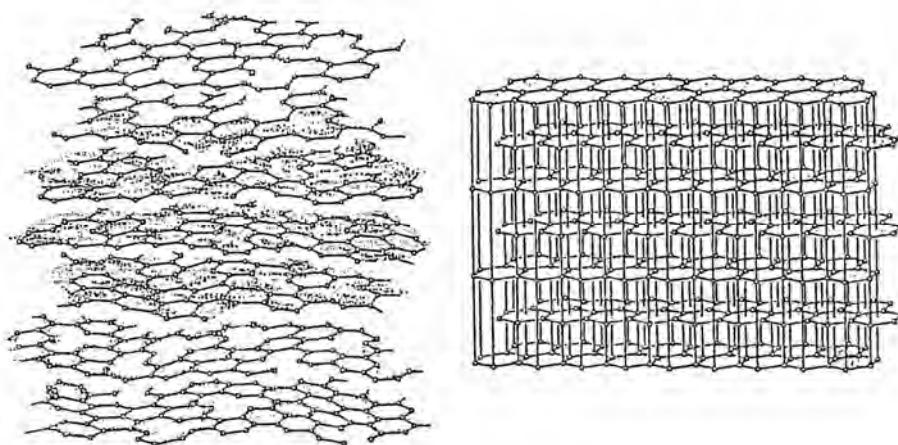
Dans le cas du dépôt par CVI, il se produit un phénomène supplémentaire : le transport des espèces au sein des pores c'est-à-dire le processus d'infiltration. Il existe plusieurs variantes pour les procédés d'infiltration chimique [Naslain et Langlais, 1986]. Du point de vue industriel, la CVI isotherme isobare (I-CVI) [Buckley, 1988] est encore, et de loin, la plus utilisée. D'autres techniques, en particulier la CVI isobare à gradient de température (TG-CVI) [Golecki, 1995] et la CVI à gradient de pression ou CVI forcée (F-CVI) [Stinton, 1995] sont également l'objet d'importants efforts de recherche et sont en cours de transposition à l'échelle industrielle. La CVI pulsée [Dupel, 1993] est une autre technique bien adaptée au dépôt de céramiques multicouches mais difficilement transposable telle quelle à des réacteurs de dimensions industrielles.

## I.2/ Mécanismes de formation du pyrocarbone par CVD/CVI : étude bibliographique des principaux travaux

### I.2.1/ Principaux travaux antérieurs

Le pyrocarbone est une forme de carbone polyaromatique dite « turbostratique » [Biscoe et Warren, 1942] (ou encore « prégraphitique »), présentant de petites zones ordonnées de plans de graphènes mais qui restent désordonnées les unes par rapport aux autres. Chaque zone constitue une « USB », unité structurale de base, également appelée « cristallite » ou « domaine cohérent » (cf. Fig. 1-2). La distribution et l'orientation des cristallites dans l'espace définissent la notion de *texture*, qui correspond à l'ordre à longue distance. La *structure* du pyrocarbone concerne la manière dont s'agencent à l'échelle locale les atomes de carbone de façon ordonnée.

Le premier modèle pour le mécanisme de formation du pyrocarbone a été proposé par Grisdale à partir d'études sur la structure et l'état de surface de dépôts de pyrocarbone par microscopie et diffraction électronique [Grisdale et al., 1951 et 1953]. Ce modèle repose sur la nucléation en phase gazeuse de « gouttelettes » (processus homogène de type polymérisation d'espèces aromatiques) qui se déposent sur le substrat. La texture du dépôt est liée à l'état de viscosité des gouttelettes au moment du contact avec le substrat, les gouttelettes qui ne rencontrent pas le substrat ou qui ne sont pas suffisamment fluides pour s'étaler servent de germes pour la formation de suies.



**Figure 1-2 :** Comparaison de la structure du graphite à celle d'un matériau turbostratique  
[Bokros, 1969]

Quelques années plus tard, Tesner a également pris en compte la nucléation homogène d'espèces lourdes sous forme de gouttelettes mais ces dernières interviennent uniquement selon lui dans la formation de suies parasites par rapport au dépôt de pyrocarbone [Tesner, 1959]. Il considère que le dépôt est issu de la condensation hétérogène directe de molécules gazeuses et non pas de la consommation de gouttelettes.

Dans le cadre de l'industrie nucléaire (revêtement de particules de combustible), Bokros s'est intéressé à la corrélation entre espèces gazeuses et texture du dépôt obtenu sur lit fluidisé à partir de méthane [**Bokros, 1965 A, 1965 B et 1969**]. Il considère que l'état d'avancement des réactions de pyrolyse régit les mécanismes de dépôt et donc la nature des pyrocarbones déposés. L'observation des dépôts par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) lui permet de définir trois types de microstructures, classés en deux grandes familles suivant que les dépôts présentent ou non des grains ou des cônes de croissance :

- les pyrocarbones « granulaires » ou « colonnaires » formés de grains de taille variable ou de cônes de croissance,
- les pyrocarbones « isotropes » (optiquement inactifs) et « laminaires » (présentant une croix de Malte plus ou moins contrastée en lumière polarisée) sans grains ou cônes visibles.

Bokros propose que les espèces les plus légères dans le gaz conduisent à la formation des pyrocarbones de type laminaire dans les conditions de faible température et faible pression partielle en méthane. Pour les pyrocarbones de type isotrope, Bokros s'inspire des conclusions de Grisdale et Tesner et suppose que cette variété est produite à partir d'un mélange d'espèces de grande taille et de gouttelettes formées dans des conditions de pyrolyse à température moyenne et haute pression partielle en méthane permettant la nucléation homogène. Enfin le pyrocarbone de type granulaire serait formé par un mécanisme nettement différent des précédents à haute température et très faible pression en méthane, suivant un processus de croissance cristalline hétérogène ordonnée.

En 1960, Diefendorf s'est efforcé de comprendre le processus de croissance hétérogène du pyrocarbone en fonction du paramètre pression à partir d'une série d'expériences de CVD menées dans un four tubulaire [**Diefendorf, 1960**]. Il propose trois mécanismes hétérogènes en fonction de la pression :

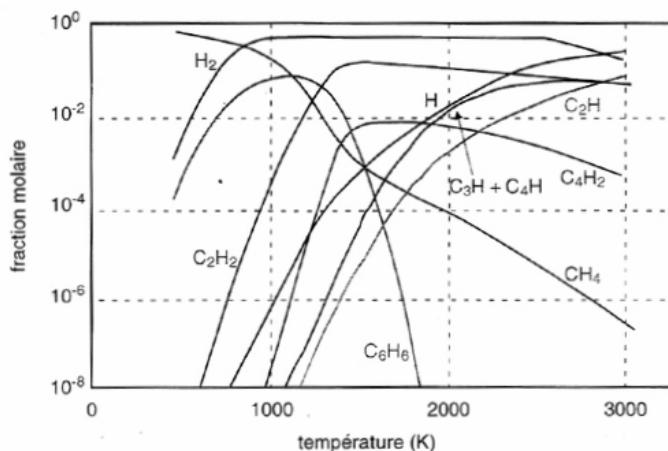
- aux très faibles pressions, la croissance hétérogène des plans de graphène se fait latéralement atome par atome sur les bords graphitiques ou éventuellement à partir de défauts de surface,
- aux pressions plus élevées, avec un degré d'avancement plus grand des réactions de pyrolyse, la nucléation de nouvelles couches graphitiques est rendue possible par le dépôt de larges molécules polyaromatiques parallèlement au substrat à partir desquelles se produit une croissance latérale des couches graphitiques, également atome par atome ; le pyrocarbone ainsi obtenu est hautement ordonné,
- aux pressions suffisamment élevées pour permettre la formation de particules de suie dans la phase gazeuse, celles-ci peuvent s'incorporer au dépôt et en perturber ainsi la structure.

Néanmoins, ce n'est que plus tard, en 1969, que Diefendorf s'intéresse à la composition de la phase gazeuse et approfondit la corrélation entre la formation de certaines espèces dans la phase gazeuse et la microstructure du pyrocarbone déposé à partir du précurseur méthane et du mélange hydrogène/acétylène [**Diefendorf, 1969**]. Il détermine ainsi à partir de calculs théoriques la pression partielle à l'équilibre thermodynamique (cf. Fig. 1-3) de différentes espèces légères (jusqu'au benzène) produites pour une pression de méthane de 1kPa. Diefendorf insiste sur la nécessité de déterminer très précisément la géométrie du réacteur et celle du substrat qui sont des paramètres

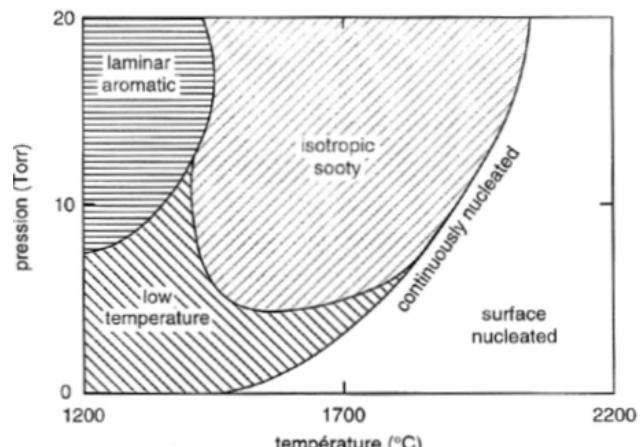
importants conditionnant également la nature du dépôt. L'observation en MOLP lui permet de distinguer trois types de microstructures :

- le pyrocarbone « basse température », de densité variable, déposé dans des conditions où les espèces aromatiques, thermodynamiquement stables, n'ont pas le temps de se former,
- le pyrocarbone « laminaire aromatique », de densité élevée et hautement orienté, formé à partir d'espèces aromatiques,
- le pyrocarbone « isotrope », de faible densité et faible orientation préférentielle, est issu de l'incorporation au dépôt de particules de suie formées à partir d'espèces aromatiques.

La figure 1-4 représente le diagramme d'existence en fonction des paramètres température et pression de ces trois microstructures obtenues à partir du précurseur méthane dans un four tubulaire de 12,7 mm de diamètre, à 72,6 mm de l'entrée de la zone chaude.



**Figure 1-3 :** Fraction molaire à l'équilibre thermodynamique des espèces gazeuses majoritaires ( $PCH_4=1\text{kPa}$ , absence de carbone)  
[Diefendorf, 1969]



**Figure 1-4 :** Diagramme des différentes microtextures de pyrocarbone obtenues à partir du précurseur méthane  
[Diefendorf, 1969]

Dans le cadre de l'élaboration de composites C/C, Lieberman et Pierson ont étudié l'infiltration de feutres ex-PAN par CVI à gradient thermique à partir du précurseur méthane pur ou dilué par l'hydrogène ou l'argon [Lieberman et Pierson, 1974, 1975]. En fonction des conditions opératoires et de la zone de préforme observée, ils différencient trois microstructures suivant l'aspect du dépôt en MOLP (pouvoir réflecteur et aspect de la croix de Malte), classées par degré d'anisotropie croissant :

- le pyrocarbone « isotrope » (PyC ISO),
- le pyrocarbone « laminaire lisse » (PyC LL),
- le pyrocarbone « laminaire rugueux » (PyC LR).

Par variation des paramètres d'infiltration (en particulier par augmentation de la température ou diminution de la pression de méthane) la transition LL $\rightarrow$ LR $\rightarrow$ ISO est généralement observée. La transition de microstructure LL $\rightarrow$ LR est nette tandis que la transition LR $\rightarrow$ ISO est plus progressive. Lieberman et Pierson considèrent que les différents types de pyrocarbone dépendent du rapport des concentrations en acétylène et benzène  $R = C_2H_2/C_6H_6$  calculé à l'équilibre thermodynamique :

- pour  $R < 5$ , le dépôt est de type LL et formé à partir d'espèces aromatiques telles que le benzène, qui prédominent dans la phase gazeuse,

- pour  $5 < R < 20$ , le dépôt est de type LR et formé à partir d'espèces plus légères, pour des concentrations intermédiaires en acétylène et benzène,
- pour  $R > 20$ , le dépôt est de type ISO formé majoritairement à partir d'espèces acétyléniques.

Loll retrouve en 1976 les trois mêmes types de microstructures et observe les mêmes transitions en infiltrant des préformes fibreuses dans des conditions de CVI isotherme isobare à partir de méthane dilué, en faisant varier les facteurs température et concentration en méthane [**Loll, 1976**]. Il précise par ailleurs le caractère graphitisable des différentes microstructures : le PyC ISO est non graphitisable, les PyC LL et LR sont respectivement partiellement graphitisable et graphitisable.

Tesner réalise à partir de 1984 des études cinétiques de dépôt du pyrocarbone à partir de différents précurseurs gazeux mais sans s'intéresser à la structure des dépôts [**Tesner, 1984**]. Il considère que les réactions en phase gazeuse n'ont pas d'influence sur la nature du dépôt, puisque ses expériences sont menées aux températures les plus basses possibles afin de limiter l'avancement des réactions de décomposition du précurseur. Le dépôt se forme ainsi selon lui directement à partir de l'espèce précurseur par réactions hétérogènes. Il en déduit des lois de cinétique hétérogène pour les différents précurseurs employés avec un ordre réactionnel fixé à 1 pour chacun d'entre eux.

Enfin Jasienko et Machnikowski, sans prendre en compte la composition du gaz, affirment que les différentes formes de pyrocarbone sont dues à une catalyse par le substrat [**Jasienko et Machnikowski, 1981**]. Néanmoins l'hétérogénéité de leurs dépôts les rend difficiles à identifier.

En conclusion, les travaux précurseurs qui ont été décrits dans ce paragraphe posent les bases de la compréhension de la formation du pyrocarbone. Presque tous les auteurs s'accordent en effet sur l'importance de l'état d'avancement des réactions homogènes de pyrolyse qui est supposé gouverner le mécanisme de dépôt d'un pyrocarbone donné. Les principaux paramètres opératoires influant sur les réactions en phase gazeuse ont également été mis en évidence :

- nature et concentration du précurseur gazeux,
- pression,
- température,
- débit du gaz (ou durée de contact sur lit fluidisé),
- rapport surface sur volume S/V des réacteurs et des préformes.

Une classification des principales familles de pyrocarbone est apparue avec le temps mais les contradictions sont nombreuses au sujet de leur dénomination, du fait de la grande variété des conditions d'élaboration étudiées. La classification en fonction des caractéristiques structurales et texturales demeure toujours un problème d'actualité. Enfin si les principales étapes des processus homogènes semblent assez bien connues, la compréhension des phénomènes hétérogènes reste très qualitative sans réelle proposition de précurseurs ultimes ou précision sur les mécanismes hétérogènes conduisant aux différentes formes de pyrocarbone.

### I.2.2/ Principaux travaux actuels

#### a/ Travaux réalisés à l'ICT (« Institut für Chemische Technik », Karlsruhe)

Depuis 1990 plusieurs modèles de dépôt du pyrocarbone mettant en compétition les phénomènes de croissance et de nucléation ont été élaborés et un certain nombre de mécanismes hétérogènes ont été proposés. Dans une série d'articles publiés depuis 1996 dans la revue Carbon, Hüttinger et al. mènent une étude des processus de dépôt et d'infiltration du pyrocarbone couplant différentes approches. Ils se sont ainsi intéressés dans un premier temps à la cinétique de dépôt CVD et à l'analyse ex-situ de la phase gazeuse à partir de différents précurseurs gazeux hydrocarbures ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_6H_6$  et  $CH_4$ ), en étudiant notamment l'influence des paramètres temps de séjour, température, pression partielle initiale du précurseur et rapport S/V. Ils insistent en particulier sur le rôle inhibiteur de l'hydrogène plus ou moins marqué suivant le précurseur [**Becker et Hüttinger, 1998 A, B et C**] et dans le cas du benzène, ils considèrent ce dernier comme un précurseur direct du dépôt pyrocarbone sans intermédiaire réactionnel dans la phase gazeuse [**Becker et Hüttinger, 1998 B**].

Les travaux suivants ont porté sur la CVI du pyrocarbone à partir de méthane, avec une étude de la vitesse d'infiltration au sein de feutres ou de capillaires, associée à une caractérisation de la structure et de l'homogénéité des dépôts. Ils ont entre autres évalué l'influence des paramètres pression initiale de méthane, pression partielle d'hydrogène et rapport S/V des milieux poreux. Ils insistent en particulier sur l'importance du rapport S/V qui détermine la contribution relative des réactions hétérogènes par rapport aux réactions homogènes de pyrolyse [**Benzinger et Hüttinger, 1999**]. Pour les faibles valeurs de ce rapport (cas de CVD, de CVI avec des tailles de pores importantes ou en début d'infiltration), les réactions homogènes sont favorisées et des espèces lourdes de type aromatique sont produites au cours de la maturation de la phase gazeuse, ces espèces participant alors au dépôt de pyrocarbone de type laminaire lisse LL. Pour des valeurs de S/V plus élevées (cas de CVI avec des pores de petite taille), les réactions hétérogènes sont davantage favorisées et la maturation de la phase gazeuse est limitée : seules des espèces légères contribuent par conséquent selon les auteurs au dépôt de pyrocarbone de type laminaire rugueux LR.

Plus récemment, ces auteurs se sont intéressé à la microtexture des dépôts par MOLP (échelle micrométrique avec mesure de l'angle d'extinction Ae, cf. chapitre II) et par microscopie électronique en transmission MET (échelle micrométrique et nanométrique avec mesure de l'angle d'orientation OA, cf. chapitre II). En s'inspirant de la méthode développée par Bourrat et al. [**Bourrat et al., 2000**], ils ont en particulier utilisé la technique de diffraction électronique à aire sélectionnée DEAS pour proposer une nouvelle terminologie spécifique de quatre types de microtexture de pyrocarbone [**Reznik et Hüttinger, 2002**] :

- le pyrocarbone isotrope,
- le pyrocarbone faiblement texturé LT (anciennement dénommé « laminaire sombre »),
- le pyrocarbone moyennement texturé MT (anciennement dénommé « laminaire lisse »),
- le pyrocarbone hautement texturé HT (anciennement dénommé « laminaire rugueux »).

En s'inspirant des travaux de Frenklach [**Frenklach., 1996**] concernant les mécanismes de croissance hétérogène des particules de suie, et sur l'idée de Lieberman et Pierson que le rapport acétylène / benzène a une signification particulière [**Lieberman et Pierson, 1974, 1975**], Hüttinger et al. s'appuient sur la similitude entre la croissance hétérogène des couches de graphène et la croissance des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) en phase homogène pour proposer un modèle qu'ils appellent « particle-filler » [**Dong et Hüttinger, 2002**]. Selon ce modèle, les espèces lourdes  $C_{\geq 6}$  agissent comme des « particules » moléculaires dans lesquelles viennent s'insérer des molécules de remplissage de petite taille (type  $C_2H_2$ ) qui comblient les espaces créés par les espèces lourdes non totalement condensées. D'après ces auteurs, un rapport  $C_2H_2/C_{\geq 6}$  optimum est nécessaire pour obtenir un pyrocarbone hautement texturé. Les phases gazeuses uniquement composées d'espèces de petite ou de grande taille sont à l'origine du dépôt de pyrocarbones plus faiblement texturés.

Différentes études ont été menées par la suite pour venir appuyer le concept développé par le modèle du particle-filler. Ainsi Guellali et al. ont étudié l'influence de différents paramètres (temps de séjour, pression de méthane, température, pression partielle d'hydrogène, position des échantillons dans le réacteur), sur, entre autres, la porosité des échantillons, la vitesse moyenne de dépôt et la structure de la matrice de pyrocarbone déposé [**Guellali et al., 2002**]. L'effet de la pression et de la température est ainsi expliqué à l'aide de ce modèle.

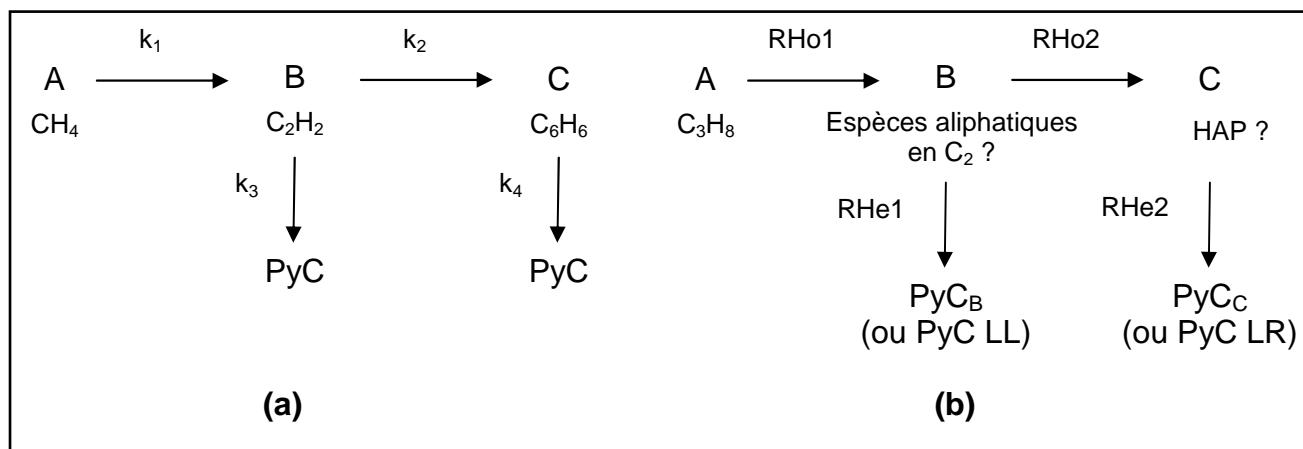
A partir d'études menées en fonction des paramètres température, rapport S/V et pression initiale du précurseur méthane, Hu et al. [**Hu et al., 2003**] indiquent que les degrés de texture maximaux (HT) sont obtenus pour des valeurs de paramètres hautes ou moyennes mais jamais aux valeurs basses. Ils s'appuient sur le modèle « particle-filler » pour expliquer les évolutions de structure observées.

De Pauw et al. observent par ailleurs [**De Pauw et al., 2003**] une augmentation du degré de texture (passage de la texture MT à la texture HT) avec l'augmentation du temps de séjour. Ils mettent également en évidence que la nanostructure des pyrocarbones moyennement et hautement texturé est caractérisée par des domaines cohérents dont les tailles diffèrent peu.

*b/ Travaux réalisés au LCTS (« Laboratoire des Composites Thermostructuraux », Pessac)*

Depuis quelques années, dans le cadre de l'élaboration de composites C/C par voie gazeuse, le LCTS a mis en place une démarche visant à comprendre les mécanismes de formation du pyrocarbone par CVD/CVI, couplant une approche expérimentale [**Féron, 1998, 1999 A et B ; Lavenac, 2000, 2001 A et B ; Le Poche, 2003**] et théorique [**Descamps, 1999, 2001 ; Reuge, 2002**].

En s'inspirant du modèle qualitatif proposé par Benzinger et al. [**Benzinger et al., 1996 A et B**] (cf. figure 1-5a), Féron développe un modèle de dépôt du pyrocarbone par CVD à partir du précurseur propane (cf. figure 1-5b) pour une pression de 2kPa [**Féron, 1998**]. Il s'appuie pour cela sur les résultats d'études cinétiques, de caractérisations microstructurales (MOLP avec mesure de l'angle  $\alpha_e$ ) associés à une analyse de la phase gazeuse (spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier FTIR).



**Figure 1-5 :** Modèles qualitatifs de dépôt du pyrocarbone (a) à partir du méthane d'après Benzinger et al. [Benzinger et al., 1996 A et B] et (b) à partir du propane d'après Féron [Féron, 1998]

Ces études sont menées en fonction des paramètres température et temps de séjour, et mettent en évidence des transitions de régimes cinétiques lorsque ces paramètres augmentent. Ces transitions coïncident avec des transitions progressives de microtexture LL $\rightarrow$ LR puis LR $\rightarrow$ LL [Féron et al., 1999 A]. Le modèle proposé par Féron met en compétition deux modes de dépôt conduisant à deux types de pyrocarbone de nature distincte : PyC<sub>B</sub> ou PyC LL et PyC<sub>C</sub> ou PyC LR. Il insiste sur le rôle joué par les réactions homogènes successives de pyrolyse du précurseur gazeux (notées RH<sub>01</sub> et RH<sub>02</sub>) à l'origine des précurseurs effectifs du dépôt impliqués dans les réactions hétérogènes (notées RH<sub>1</sub> et RH<sub>2</sub>). A l'aide d'analyses de composition de la phase gazeuse par FTIR, il propose comme précurseurs du dépôt de PyC LL des espèces aliphatiques telles que l'éthylène et l'acétylène ou des radicaux associés à ces espèces en C<sub>2</sub>, qui sont formés au cours des premières étapes de pyrolyse. Dans le cas du dépôt de PyC LR, il met en avant des espèces plus lourdes de type HAP et issues d'une maturation plus avancée de la phase gazeuse. Ces hypothèses sont opposées à celles avancées par Lieberman et Pierson, d'une part, et Benzinger et Hüttinger d'autre part, qui indiquent au contraire que la formation de PyC LR est liée à des espèces de petite taille et celle du PyC LL à des espèces lourdes de type aromatique [Lieberman et Pierson, 1974 et 1975 ; Benzinger et Hüttinger, 1999].

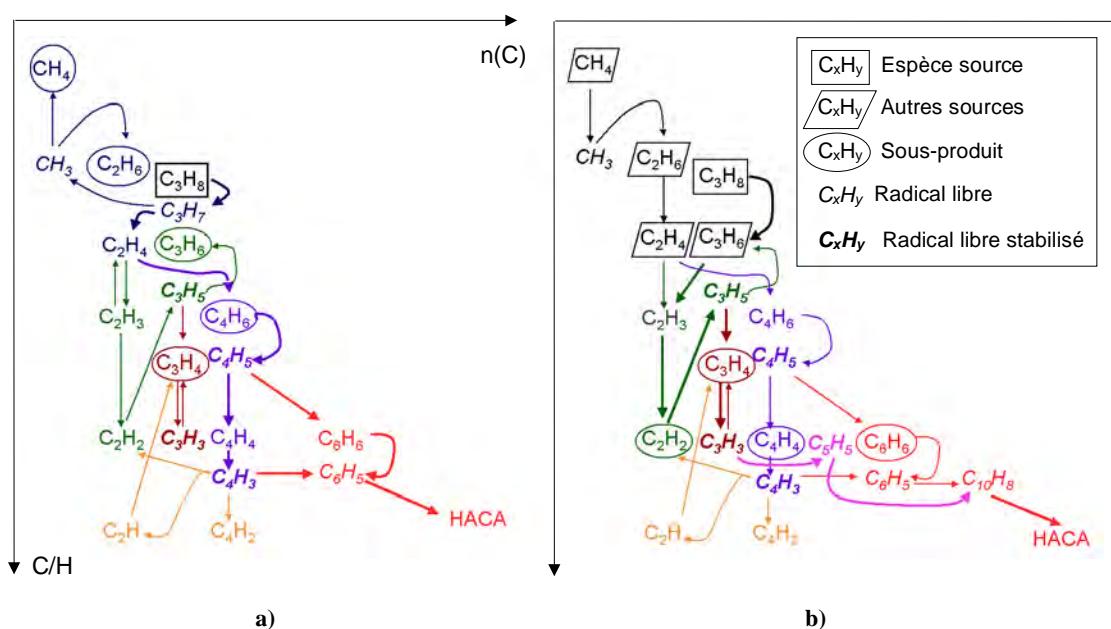
Dans la continuité des travaux de Féron, Lavenac s'est intéressé plus particulièrement à la transition de microtexture LL→LR à partir du précurseur propane à une pression de 2kPa et une température de 1000°C [Lavenac, 2000, 2001 A et B]. Il précise au moyen d'analyses ex-situ par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG/SM, la nature des espèces lourdes (jusqu'à 300g/mol) produites en phase homogène. Il propose des petites espèces aliphatiques ou éventuellement des hydrocarbures partiellement aromatiques polycycliques HPAP (présence de carbone de type  $sp^3$ ) comme précurseurs du PyC LL, et des HAP plans et compacts résultant d'une maturation plus poussée pour le PyC LR.

Lavenac s'est également efforcé de distinguer les processus de croissance et de nucléation à l'aide d'observations par microscopie électronique à balayage (MEB), en transmission (MET) et à effet tunnel (STM), ainsi que par analyse du taux d'hydrogène résiduel dans les dépôts. Dans le cas du PyC LL, la nucléation s'effectue de façon lente et localisée sur les sites réactifs de surface (bords de

plans graphitiques, défauts de surface,...) par chimisorption d'espèces gazeuses aliphatiques ou HPAP peu mûris. La nucléation est plus rapide et uniforme pour le PyC LR, elle ne dépend pas de la densité de site réactifs mais relève davantage d'un processus de physisorption ou de condensation de HAP de masse élevée.

Le taux d'hydrogène résiduel, déterminé par analyse ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) est plus important pour le dépôt de PyC LR que pour celui de PyC LL, traduisant une déshydrogénéation hétérogène plus importante pour former le pyrocarbone LL, tandis que la déshydrogénéation dans le cas du PyC LR est liée à celle des HAP en phase homogène. L'observation au MET montre une croissance hétérogène latérale importante dans le cas du PyC LL, les couches de graphène sont très étendues mais présentent des courbures qui induisent une désorientation par rapport au substrat. Le PyC LR présente inversement des couches de graphène d'extension plus réduite mais elles sont planes et empilées parallèlement au substrat. La formation du PyC LR semble donc d'après Lavenac principalement liée à l'empilement de HAP plans, compacts et de grande taille parallèlement au substrat.

Dans le cadre d'une modélisation 1D de la pyrolyse, Descamps s'est intéressé aux mécanismes homogènes à partir du précurseur propane [Descamps, 1999 et 2001]. Il s'est appuyé pour cela sur une compilation de bases de données cinétiques pour développer un modèle détaillé à 40 espèces et 136 réactions. Ce modèle a pu être validé de façon semi-quantitative pour les espèces légères par confrontation aux analyses IRTF effectuées par Lavenac. Il propose ainsi des voies réactionnelles privilégiées de décomposition du propane puis de maturation des espèces aliphatiques vers le benzène et les premières espèces polyaromatiques (cf. figure 1-6).



**Figure 1-6 :** Voies réactionnelles privilégiées pour la formation du benzène à partir du précurseur propane à T=1100K (a) et T=1300K (b) d'après Descamps [Descamps, 1999]

Parmi les différents chemins réactionnels conduisant au benzène, Descamps et al. mettent en avant deux chemins privilégiés [Descamps, 2001] :

- le chemin dit en C<sub>3</sub> lié à la dimérisation du radical propargyl C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, dont la formation passe nécessairement par celle d'espèces en C<sub>2</sub> ; ce chemin est négligeable à basse température,
- le chemin dit en C<sub>4</sub> lié aux réactions des radicaux C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>4</sub>H<sub>3</sub> avec des espèces en C<sub>2</sub>.

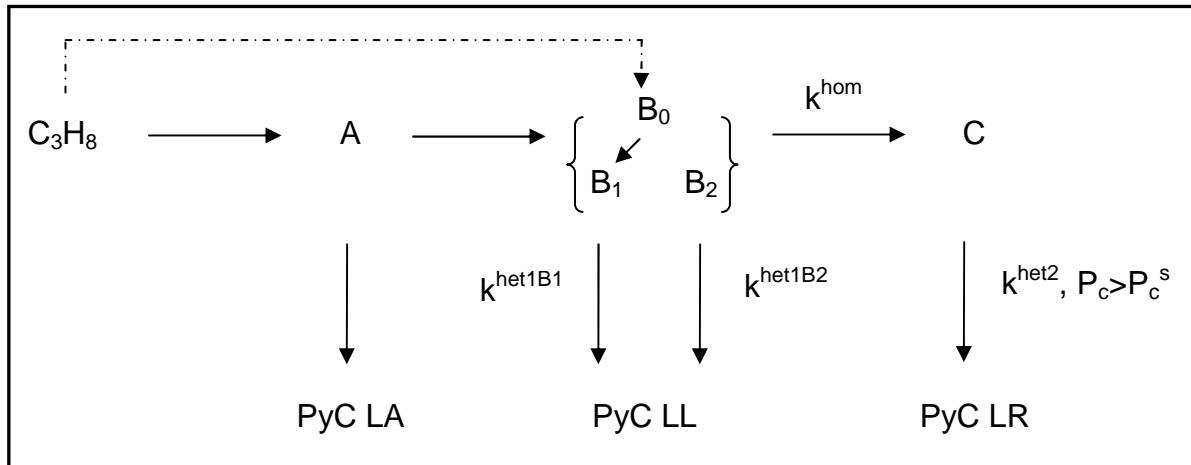
La formation des premiers HAP est expliquée à l'aide du mécanisme itératif HACA (Hydrogen Abstraction, Condensation of Acetylene) développé par Frenklach [Frenklach et Warnatz, 1987].

Descamps tente également de corrélérer la composition de la phase gazeuse déterminée par son modèle avec les cinétiques de dépôt et les transitions microtexturales observées par Féron à 2kPa. A température fixée, l'évolution en fonction du temps de séjour des pressions partielles des premiers HAP met en évidence l'existence de temps d'incubation plus ou moins longs, pour que la proportion de ces espèces soit non négligeable. Il s'accorde alors avec Féron et Lavenac pour proposer des HAP comme précurseurs effectifs du dépôt de PyC LR.

Dans une démarche théorique complémentaire à celle de Descamps, Reuge modélise le dépôt de pyrocarbone ex propane en partant d'un modèle chimique quantitatif simple réduit à deux espèces gazeuses et en synthétisant les travaux précédents [Reuge, 2002]. Sur la base du modèle de Féron (figure 1-5b), il définit les espèces moyennes C<sub>2</sub>H<sub>14/3</sub> et C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> (anthracène) représentatives respectivement des groupes d'espèces B et C, précurseurs effectifs des dépôts LL et LR. Pour chacune des réactions globales hétérogènes, il tente de quantifier les grandeurs cinétiques associées (énergie d'activation, facteur pré-exponentiel et ordre réactionnel) à l'aide des données cinétiques obtenues par Féron et plus tard par Le Poche [Le Poche, 2003]. Il introduit par ailleurs une pression seuil P<sup>S</sup> représentant la pression partielle minimale de C<sub>14</sub>H<sub>10</sub> nécessaire pour observer la transition microtexturale LL→LR.

Les autres paramètres sont ajustés de telle sorte que les vitesses de dépôt théoriques coïncident avec celles obtenues par Féron. Si ce modèle permet de reproduire correctement le dépôt de pyrocarbone par CVD, Reuge propose de l'affiner par l'ajout d'autres espèces gazeuses, afin de prendre en compte les observations liées à l'infiltration de milieux poreux modèles et « réels » (préformes aiguilletées). Le nouveau modèle qu'il propose est représenté sur la figure 1-7. Il introduit ainsi des espèces A, très réactives et susceptibles de conduire à un pyrocarbone fortement anisotrope qu'il nomme PyC LA. Ce type de pyrocarbone est formé par infiltration à très faible temps de séjour où le pyrocarbone déposé en entrée de préforme est faiblement anisotrope, de type LL, et évolue à l'intérieur des pores vers ce pyrocarbone très anisotrope. Il scinde ensuite le groupe d'espèces B en espèces B<sub>0</sub>, B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>:

- B<sub>0</sub> est une espèce moyenne en C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub> neutre en terme de réaction hétérogène, issue de la décomposition rapide du propane,
- B<sub>1</sub> est une espèce en C<sub>2</sub> produite lentement à partir de B<sub>0</sub>, en quantité importante et s'appauvrissant lentement au sein des pores,
- B<sub>2</sub> est une espèce produite comme B<sub>0</sub> rapidement à partir du propane, de type C<sub>2n</sub>H<sub>x</sub>, en faible quantité et s'appauvrissant rapidement au sein des pores.



**Figure 1-7 :** Modèle qualitatif de dépôt du pyrocarbone à partir du propane d'après Reuge  
[Reuge, 2002]

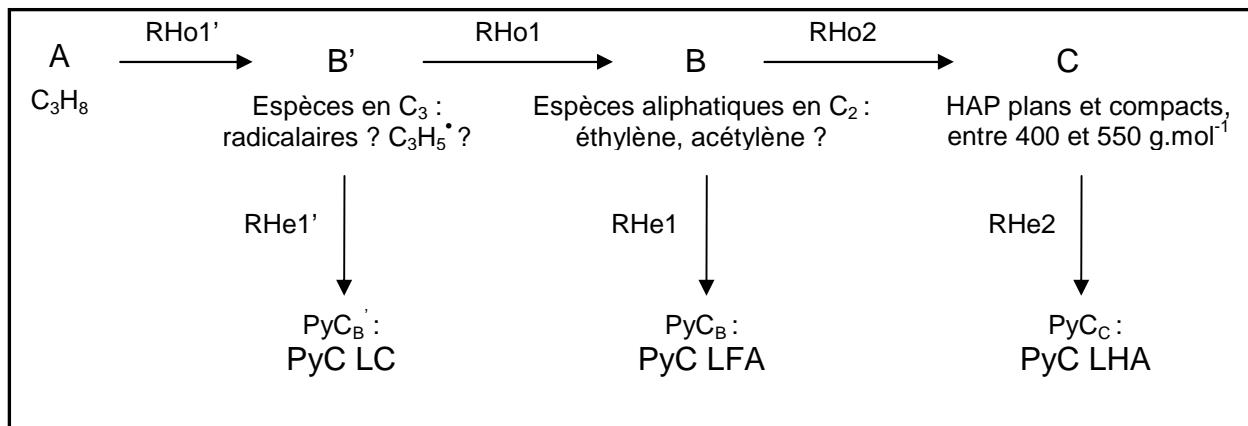
Le Poche a poursuivi l'étude, sur la base de trois approches expérimentales, des mécanismes chimiques de formation du PyC par CVD/CVI à partir du propane, en fonction des paramètres temps de séjour, pression et rapport S/V [Le Poche, 2003]. Une étude cinétique réalisée en fonction de la pression totale ( $P=0,5; 2$  et  $5\text{kPa}$ ) révèle ainsi l'existence de deux transitions, l'une à fort temps de séjour qui nécessite une pression seuil, l'autre à très faible temps de séjour; ces transitions cinétiques sont associées à des transitions de microtexture pouvant conduire à des pyrocarbones distincts très organisés, soit par accroissement du temps de séjour et de la pression, soit par diminution de ces deux paramètres.

Le pyrocarbone hautement texturé obtenu à très faible temps de séjour et faible pression de propane est associé au pyrocarbone hautement texturé ou rugueux tel qu'il est décrit par Reznik et Hüttinger [Reznik et Hüttinger, 2002] ou par Lieberman et Pierson [Lieberman et Pierson, 1974, 1975]. Il est dénommé laminaire colonnaire et Le Poche indique qu'il n'est pas possible de le former en CVD, mais seulement en CVI à cœur de préforme. Il ne semble également pas possible d'obtenir au sein d'une préforme une microtexture homogène de l'autre forme de pyrocarbone organisé formé à temps de séjour élevé. Dans les conditions de CVD/CVI explorées, trois microtextures principales (identifiées par MOLP, MEB et MET) sont mises en évidence :

- le PyC « laminaire colonnaire » LC, a priori équivalent selon Le Poche au PyC LR,
- le PyC « laminaire faiblement anisotrope » LFA, équivalent au PyC LL,
- le PyC « laminaire hautement anisotrope » LHA, appelé à tort PyC LR par Féron et Lavenac, également dénommé « laminaire régénéré » par Bourrat et al. [Bourrat et al., 2000].

L'analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces légères par spectroscopie IRTF lui permet de proposer la formation du PyC LC à partir de petites espèces radicalaires en  $\text{C}_3$ . Cette étude lui apporte également la preuve de l'intervention d'espèces aliphatiques en  $\text{C}_2$  (telle que l'éthylène) lors de la formation du PyC LFA. Enfin une analyse de la composition de la phase gazeuse en espèces lourdes à l'aide de trois techniques (couplage CG/SM, spectrométrie de masse MALDI-TOF

et chromatographie d'exclusion stérique) lui permet de prouver la forte participation au dépôt de PyC LHA de HAP supposés, plans, compacts et de masse molaire élevée (comprise entre 400 et 550 g.mol<sup>-1</sup>). En corrélant ces trois approches expérimentales, Le Poche propose le modèle qualitatif simplifié, inspiré de Féron, représenté sur la figure 1-8.



**Figure 1-8 :** Modèle qualitatif simplifié de formation des trois microtextures principales obtenues en CVD et CVI à partir du propane d'après Le Poche [Le Poche, 2003]

Il existe ainsi selon l'auteur deux mécanismes nettement distincts conduisant à un pyrocarbone très organisé (à forte anisotropie) :

- une croissance lente des couches de graphène, ayant lieu totalement en phase hétérogène, par un mécanisme de croissance cristalline cohérente, à partir de petites espèces aliphatiques qui se chimisorbent (PyC LC),
- une croissance rapide en phase homogène des plans de graphènes, sous forme de HAP qui se physisorbent pour former le dépôt (PyC LHA).

### I.3/ Objectifs de l'étude

Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans la continuité de la double démarche expérimentale et théorique entreprise au LCTS. Cette démarche a pour but de permettre à terme l'optimisation du procédé industriel d'élaboration des composites C/C par voie gazeuse, à travers la compréhension des mécanismes chimiques complexes impliqués dans la formation du pyrocarbone. Le modèle qualitatif simplifié proposé par Le Poche est dans cette démarche particulièrement important dans la mesure où une nouvelle forme de pyrocarbone LC très organisé a été mise en évidence à très faible temps de séjour à partir du précurseur propane. Cette nouvelle microtexture semble proche de celle obtenue par l'équipe de Hüttinger et al. (ICT) à partir du précurseur méthane. Néanmoins les précurseurs gazeux ultimes des microtextures LFA et LC n'ont pas été établis formellement, et les réactions hétérogènes associées ne sont toujours pas identifiées.

Les objectifs de cette étude consistent donc à déterminer la nature de ces précurseurs effectifs ainsi que les mécanismes homogènes et hétérogènes dans lesquels ils sont impliqués. Les méthodes adoptées sont orientées autour de deux approches expérimentale et théorique à travers,

d'une part la modélisation des mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures conduisant au dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI, et d'autre part, la mise en évidence expérimentale de critères d'infiltration par analyse de la phase gazeuse, c'est-à-dire l'identification d'espèces « traceurs ». Un intérêt particulier est porté aux pyrocarbones formés majoritairement à partir d'espèces légères (LC et LFA).

Dans le cadre de l'approche expérimentale, deux types complémentaires d'analyse de la phase gazeuse ont été employées : la spectroscopie IRTF (in-situ) et la chromatographie en phase gazeuse (en ligne), qui sont respectivement semi-quantitative et quantitative. L'évolution de la composition de la phase gazeuse a été suivie en cours d'infiltration par spectroscopie IRTF, afin de mettre en évidence les espèces précurseurs effectifs des microtextures principales LC, LFA et LHA. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse dans les différentes conditions de dépôt explorées est venue compléter ces observations, apportant en outre des informations quantitatives. La caractérisation structurale et texturale des échantillons infiltrés a été réalisée à l'aide de différentes techniques : MOLP, MET et microspectroscopie Raman. Les analyses de la phase gazeuse et les caractérisations microstructurales ont été corrélées en vue d'établir les mécanismes de croissance et d'identifier les espèces « traceurs d'infiltration ».

Dans le cadre de l'approche modélisation, des mécanismes homogènes détaillés de pyrolyse du propane et du méthane ont été introduits dans différentes configurations de réacteurs de laboratoire. Ils ont été validés par confrontation à des analyses expérimentales de composition de la phase gazeuse réalisées par différents groupes de recherche. Les résultats de ces modèles ont ensuite été corrélés au dépôt des microtextures principales, afin de conforter et de compléter la nature des précurseurs effectifs proposés dans l'approche expérimentale. Une stratégie d'élaboration des mécanismes hétérogènes a été développée, mettant en jeu les précurseurs effectifs et leur réactivité vis-à-vis des différents sites localisés sur les bords de plans de graphène.

Le chapitre II de ce mémoire présente les résultats de l'étude de la composition de la phase gazeuse en cours d'infiltration et la corrélation avec la microtexture des pyrocarbones déposés. Les résultats de la modélisation des mécanismes de pyrolyse et leur corrélation avec la microtexture de dépôts sont présentés dans le chapitre III. Le bilan général de ces deux approches permet ainsi de proposer dans le chapitre IV un mécanisme global de dépôt du pyrocarbone par CVD/CVI. Enfin les communications et les projets de publication associés sont regroupés à la fin de ce mémoire.



## **CHAPITRE II**



<b><u>Chapitre II : Etude de la composition de la phase gazeuse en cours d'infiltration et corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposés à partir du propane</u></b>	<b>16</b>
<b><u>II.1/ Rappel sur la nomenclature des microtextures de PyC d'après Le Poche [Le Poche, 2003]</u></b>	<b>16</b>
<b><u>II.2/ Aspect expérimental</u></b>	<b>18</b>
<u>II.2.1/ Dispositif expérimental</u>	18
<u>II.2.2/ Conditions d'infiltration</u>	20
<u>II.2.3/ Nature des préformes infiltrées</u>	21
<b><u>II.3/ Analyse in-situ par spectroscopie IRTF et chromatographie CPG en CVD/CVI</u></b>	<b>22</b>
<u>II.3.1/ Description des méthodes d'analyse</u>	22
<u>II.3.2/ Analyse semi quantitative par spectroscopie IRTF en cours d'infiltration</u>	25
<u>a/ Conditions d'infiltration à temps de passage élevé (dépôt LHA) – Figure 5</u>	25
<u>b/ Conditions d'infiltration à temps de passage intermédiaire (dépôt LFA) – Figure 6</u>	25
<u>c/ Conditions d'infiltration à très faible temps de passage (dépôt LC) – Figure 7</u>	28
<u>d/ Sensibilité de la phase gazeuse aux paramètres opératoires pour le dépôt de PyC LC</u>	28
<u>II.3.3/ Analyse quantitative par chromatographie CPG</u>	32
<u>II.3.4/ Confrontation avec d'autres études similaires récentes</u>	34
<u>a/ Analyse de la phase gazeuse dans un réacteur parfaitement agité par CPG [Ziegler, 2004]</u>	37
<u>b/ Analyse de la phase gazeuse dans un réacteur CVD par spectrométrie de masse avec prélèvement par jet moléculaire [Aubry, 2002]</u>	39
<u>c/ Bilan de la confrontation des différentes analyses</u>	40
<b><u>II.4/ Corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposés</u></b>	<b>40</b>
<u>II.4.1/ Description des méthodes de caractérisation</u>	40
<u>a/ Microscopie optique en lumière polarisée (MOLP)</u>	41
<u>b/ Microscopie électronique en transmission couplée à l'analyse par diffraction électronique à aire sélectionnée (MET/DEAS)</u>	41
<u>c/ Microspectroscopie Raman en polarisation</u>	42
<u>II.4.2/ Observations par MOLP</u>	43
<u>II.4.3/ Observations par MET/DEAS</u>	47
<u>II.4.4/ Observations par microspectroscopie Raman polarisé – préforme P3</u>	50
<b><u>II.5/ Discussion sur les mécanismes hétérogènes de formation des pyrocarbones laminaires</u></b>	<b>52</b>
<b><u>II.6/ Conclusion</u></b>	<b>57</b>



## **II/ Etude de la composition de la phase gazeuse en cours d'infiltration et corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposés à partir du propane**

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence au sein de la phase gazeuse les précurseurs effectifs des différentes textures des pyrocarbones laminaires. Ces précurseurs peuvent jouer le rôle de traceurs au cours de l'infiltration de préformes fibreuses. Pour cela des analyses semi quantitatives par spectroscopie IRTF (in-situ) et quantitatives par chromatographie en phase gazeuse (en ligne) seront effectuées dans les conditions d'élaboration des trois microtextures principales LHA, LFA et LC, telles qu'elles sont décrites par Le Poche [**Le Poche, 2003**] et rappelées dans le premier paragraphe de ce chapitre. Ces analyses seront comparées à d'autres analyses similaires réalisées récemment. Les caractérisations de la structure et de la texture des pyrocarbones déposés seront réalisées par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) et par microscopie électronique en transmission (MET) couplée à la diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS). Une étude complémentaire en microspectroscopie Raman sera également réalisée pour le dépôt de PyC LC. Les résultats de ces différentes approches seront corrélés et des considérations topologiques envisagées en vue de proposer des mécanismes hétérogènes de formation du PyC LC.

### **II.1/ Rappel sur la nomenclature des microtextures de PyC d'après Le Poche [Le Poche, 2003]**

La nomenclature des différentes microtextures de PyC que nous avons retenue est celle établie par Le Poche. De la même façon que pour les nomenclatures antérieures, les appellations reposent sur la caractérisation des différents PyC observés par MOLP, prenant en compte à la fois l'aspect de la croix de Malte, l'absence ou la présence de figures de croissance ainsi que leur nature, et le degré d'anisotropie à l'échelle micrométrique (angle d'extinction).

Les pyrocarbones sont distingués dans un premier temps suivant la présence ou l'absence de croix de Malte, de façon similaire aux classifications d'origine de Lieberman et Pierson [**Lieberman et Pierson, 1974**] ou de Granoff [**Granoff, 1974**]. Les pyrocarbones laminaires et isotropes sont ainsi différenciés, les pyrocarbones laminaires présentant à l'inverse des pyrocarbones isotropes, une croix de Malte visible, révélateur d'un degré d'orientation préférentielle plus ou moins développé des « domaines cohérents » ou « cristallites ».

Dans un second temps, les pyrocarbones sont distingués suivant l'absence ou la présence de figures de croissance primaires (à l'échelle micrométrique) ainsi que par l'aspect de ces figures. Le Poche s'appuie ainsi sur les dénominations proposées par Bokros pour les dépôts de pyrocarbone formé par CVD dans des réacteurs en lit fluidisé sur des particules de combustible nucléaire [**Bokros, 1969**]. Deux familles sont ainsi différenciées : la famille des pyrocarbones laminaires et celle des pyrocarbones laminaires colonnaires-granulaires (LCG). La première famille correspond à des pyrocarbones ne possédant pas ou peu de figures de croissance primaire, tandis que la seconde famille correspond à des pyrocarbones présentant des figures de croissance primaires en densité importante, sous la forme de grains ou de cônes de croissance traversants (cf. paragraphe II.4.2).

Dénominations et caractéristiques				
<b>Propriétés optiques (MOLP) :</b> Présence ou absence de croix de Malte visibles	<b>PyC Laminaires</b> (contrairement aux PyC isotropes)			
	Croix de Malte visibles, révélateur d'un degré d'orientation préférentielle plus ou moins marqué			
<b>Textures de croissance « primaires » (MOLP)</b>	Présence de figures de croissances « primaires » en densité élevée (ici sous formes de cônes de croissance traversants ou de grains)			
	<b>PyC Laminaires Colonnaires-Granulaires, LCG :</b> <b>Laminaires Colonnaires, LC :</b> Prédominance de cônes traversants			
	<b>Laminaires Granulaires, LG :</b> Prédominance de grains			
<b>Degré d'anisotropie à l'échelle micrométrique :</b> Degré d'anisotropie optique ( $A_e$ ) (MOLP)	Plutôt élevé ( $A_e > 18^\circ$ ?)	Plutôt faible ( $A_e \leq 13^\circ$ ?)	<b>Laminaires Faiblement Anisotropes, LFA</b> $A_e : 10 \text{ à } 13^\circ$	<b>Laminaires Moyennement Anisotropes, LMA</b> $A_e : 14 \text{ à } 18^\circ$
<b>Dénominations correspondantes dans la littérature</b>	<b>Laminaire Rugueux, LR</b> $(A_e > 18^\circ)$  <b>« Highly Textured, HT »</b> <b>[Reznik et Hüttinger, 2002]</b>	<b>Laminaire Sombre, LS ?</b> <b>Laminaire granulé ?</b> <b>[Loll, 1976]</b>  <b>« Low Textured, LT »</b> <b>[Reznik et Hüttinger, 2002]</b>	<b>Laminaire Lisse, LL</b>  <b>« Medium Textured, MT »</b> <b>[Reznik et Hüttinger, 2002]</b> $(A_e : 12 \text{ à } 18^\circ)$	<b>Laminaire Régénééré, LRe</b> <b>[Bourrat et al., 2002]</b>  <b>« LR »</b> <b>[Féron, 1998, 1999A]</b>  <b>« Highly Textured, HT »</b> <b>[Reznik et Hüttinger, 2002]</b>

Tableau 2-1 : Nomenclature des pyrocarbones laminaires en fonction de leurs caractéristiques en MOLP d'après Le Poche –

Comparaison aux autres dénominations [Le Poche, 2003]

Parmi les pyrocarbones de cette seconde famille, certaines textures peuvent être mixtes (à la fois granulaires et colonnaires), néanmoins Le Poche distingue deux sous-familles laminaire colonnaire (LC) et laminaire granulaire (LG) suivant la prédominance de l'une ou l'autre des figures de croissance.

La mesure de l'angle d'extinction en MOLP (cf. paragraphe II.4.1.a) met en évidence que les deux grandes familles, laminaires et LCG, regroupent des pyrocarbones de degré d'anisotropie très variable à l'échelle micrométrique. Ainsi, dans la catégorie des LCG, les pyrocarbones LC présentent des degrés d'anisotropie plutôt élevés tandis que les pyrocarbones LG présentent des degrés d'anisotropie plutôt faibles. Le pyrocarbone dit LR, de haut degré d'anisotropie, est associé au pyrocarbone LC. Parmi les pyrocarbones laminaires, trois catégories sont distinguées : les laminaires faiblement anisotropes (LFA), les laminaires moyennement anisotropes (LMA) et les laminaires hautement anisotropes (LHA). Le PyC LL est associé aux PyC de type LFA et LMA, tandis que le PyC LHA correspond au pyrocarbone appelé à tort LR par Féron et obtenu dans des conditions de forte maturation de la phase gazeuse. On peut également associer à cette dernière catégorie les pyrocarbones dits laminaires régénérés d'après la dénomination de Bourrat [**Bourrat et al., 2002**]. Le tableau 2-1 précise pour les différentes formes de PyC laminaire les gammes d'angles d'extinction déterminées par Le Poche, ainsi que les correspondances avec les précédentes nomenclatures.

## **II.2/ Aspect expérimental**

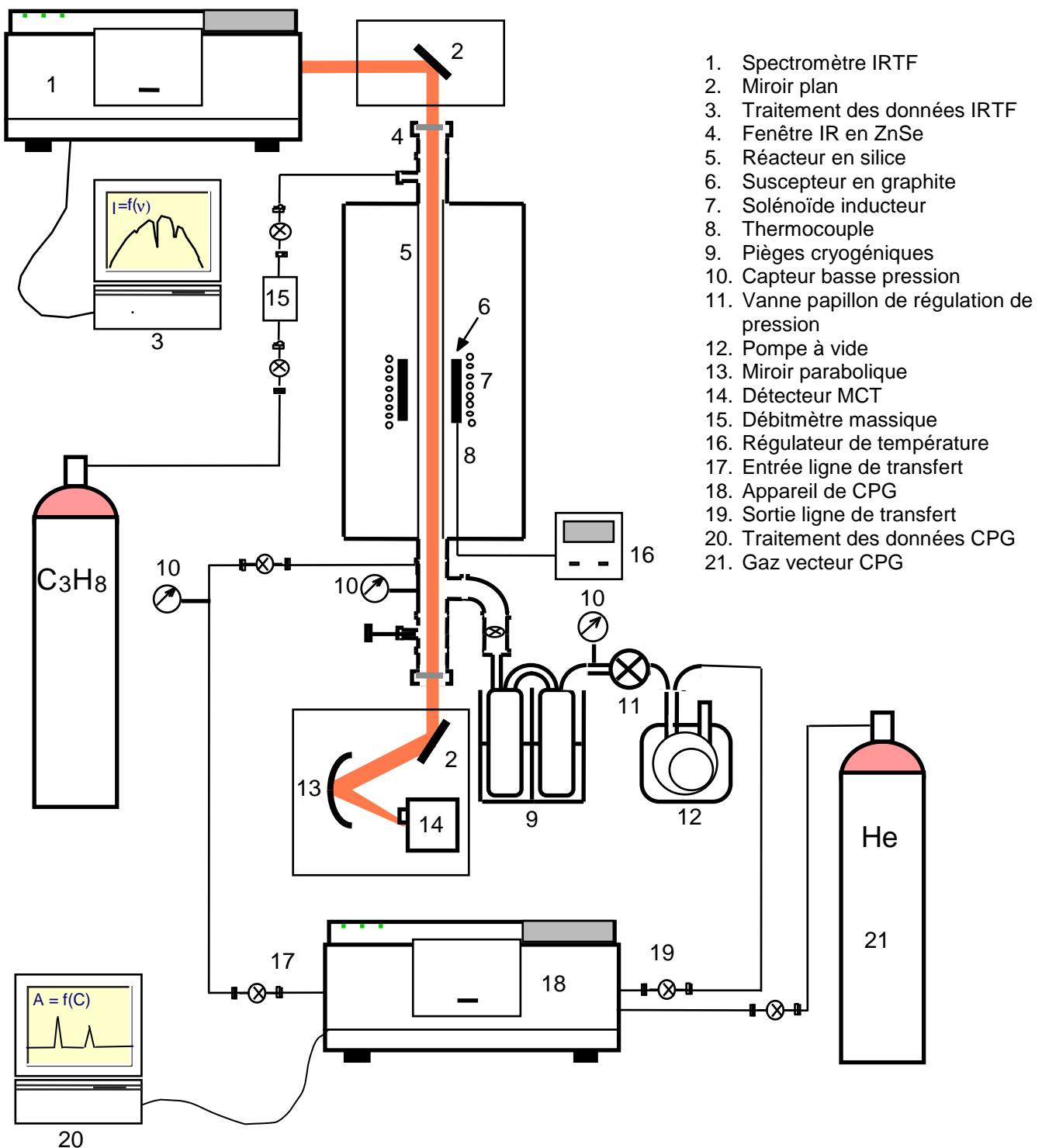
### **II.2.1/ Dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental associé au réacteur tubulaire de CVD/CVI du pyrocarbone est présenté sur la figure 2-1. Le réacteur est constitué d'un tube en silice (longueur 700 mm et diamètre interne 34 mm) chauffé par induction radiofréquences à travers un suscepteur en graphite (130 mm de long). Une zone quasi isotherme (à  $T \pm 25^\circ\text{C}$ ) de 100 mm est ainsi obtenue. Le débit du précurseur gazeux propane est mesuré et contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique<sup>a</sup>. Les effluents gazeux sont pompés au travers de pièges cryogéniques à l'aide d'une pompe rotative<sup>b</sup>. La pression est contrôlée à l'aide d'un capteur<sup>c</sup> en aval des pièges cryogéniques et régulée à l'aide d'une vanne papillon<sup>d</sup>. Les pièges cryogéniques permettent de condenser les goudrons issus de la pyrolyse du propane et évitent ainsi l'enrassement du système de pompage.

Le banc optique<sup>e</sup> pour les analyses par spectroscopie IRTF est disposé au-dessus du réacteur de CVD/CVI. Le faisceau IR émergeant du spectromètre est dirigé à l'aide d'un miroir plan vers une fenêtre en ZnSe transparente dans l'IR. Le faisceau parallèle traverse ensuite le réacteur suivant son axe, intégrant les signaux dus au propane dans la partie en amont de la zone chaude et aux différentes espèces produites dans la partie aval.

<sup>a</sup> Brooks type 5850TR  
<sup>b</sup> Alcatel 2021 C2

<sup>c</sup> MKS Baratron 127  
<sup>d</sup> MKS 253-A



**Figure 2-1 :** Schéma du dispositif associé au réacteur de CVD/CVI

Le faisceau sortant est ensuite dirigé vers un détecteur MCT<sup>f</sup> (ou HgCdTe) refroidi à l'azote liquide. Les différentes parties optiques rencontrées par le faisceau IR sont contenues dans des enceintes purgées à l'azote, afin de réduire l'absorption parasite par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau présents dans l'air.

Une fraction du mélange gazeux formé dans le réacteur est collectée à la sortie et transférée vers l'appareil de CPG<sup>g</sup> par l'intermédiaire d'une ligne de transfert connectée à la vanne d'alimentation six voies de l'appareil. Cette ligne de transfert a été mise en place en prenant soin de réduire les volumes morts. Les prélèvements sont réalisés par action d'une vanne pneumatique et la ligne de transfert est purgée par pompage avant chaque analyse pour éviter toute pollution. L'appareil de CPG est équipé d'un détecteur catharomètre (ou TCD) sensible à la conductivité thermique des gaz. Le gaz vecteur associé est l'hélium.

### II.2.2/ Conditions d'infiltration

Les infiltrations sont effectuées à une température moyenne de la zone chaude  $T$  de 950°C. Cette température est calibrée à l'aide d'un thermocouple placé dans le réacteur, dans les conditions d'infiltration, avec un dépôt de pyrocarbone préalable sur les parois. Trois conditions d'infiltration ont été retenues, correspondant à la formation à cette température d'après Le Poche des trois microtextures principales LHA, LFA et LC. La pression  $P$  est fixée à 0,5 ou 5,0kPa et le temps de passage  $\tau$  du gaz réactif dans la zone chaude à 0,06 ; 0,35 et 3,0s. Le temps de passage est déterminé en ajustant le débit de propane suivant la relation (1) :

$$\tau = \frac{V_R}{Q^0 \times \left( \frac{T}{T^0} \right) \times \left( \frac{P^0}{P} \right)} \quad (1)$$

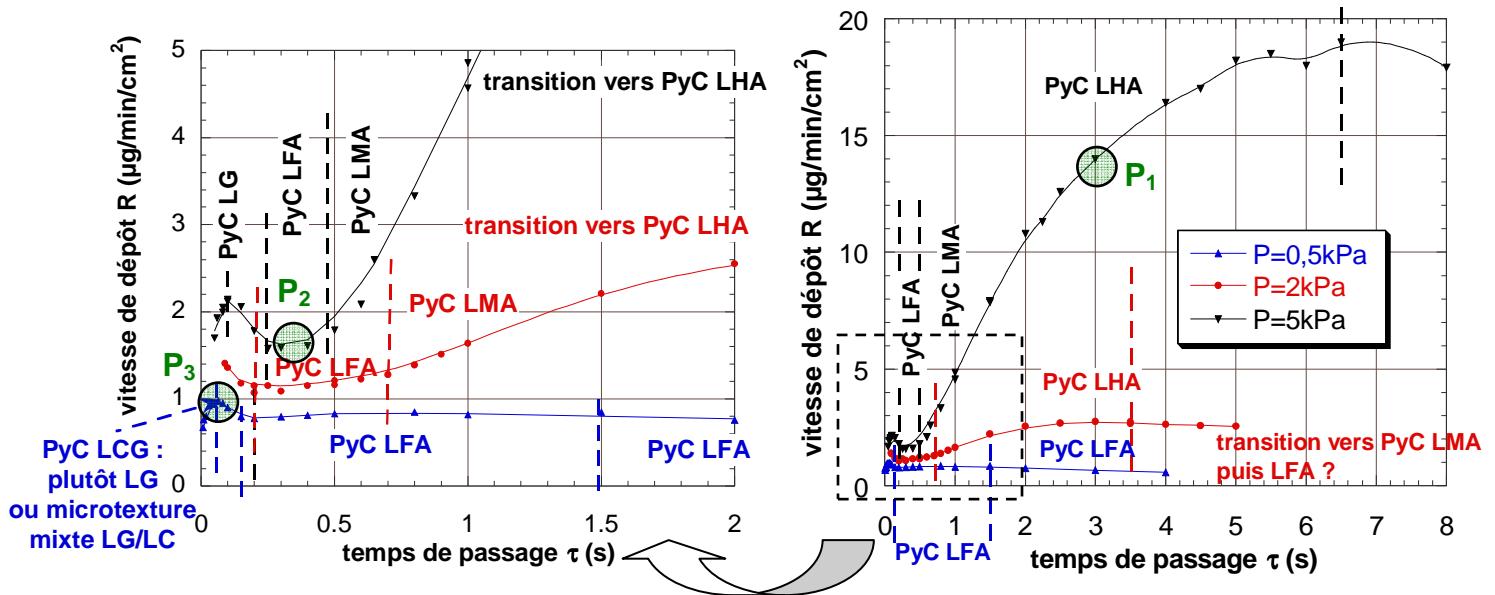
où  $Q^0$  est le débit de propane dans les conditions standard (i.e. à la pression  $P^0 = 100\text{kPa}$  et la température  $T^0 = 298\text{K}$ ) exprimé en unités sccm (cm cube par min standard) et  $V_R$  le volume de la zone chaude ( $V_R \approx 90\text{cm}^3$ ). Le tableau 2-2 présente les conditions d'infiltration et les vitesses de dépôt CVD associées d'après les résultats obtenus par Le Poche (cf. figure 2-2) [Le Poche, 2003].

Texture du dépôt de PyC	$T$ (°C)	$P$ (kPa)	$\tau$ (s)	Vitesse de dépôt CVD (mg.min <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> )	Vitesse de dépôt CVD (nm.min <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
LHA	950	5,0	3,0	0,014	67	2,1
LFA	950	5,0	0,35	0,0016	8,4	1,9
LC	950	0,5	0,06	0,001	4,8	2,1

**Tableau 2-2:** Conditions d'infiltration et vitesses de dépôt CVD associées  
(d'après Le Poche [Le Poche, 2003])

<sup>f</sup> Nicolet MCT A 1mm <sup>g</sup> Chrompack CP 9001

Parmi les conditions choisies, celles correspondant au dépôt de PyC LC sont particulières. En effet, ce pyrocarbone n'a été obtenu par Le Poche qu'à cœur de préforme dans des conditions d'infiltration de faible pression ( $P = 0,5\text{kPa}$ ) et faible temps de passage ( $\tau = 0,06\text{s}$ ). Le pyrocarbone déposé en surface dans ces conditions est de type LG. En outre ces conditions sont également particulières du point de vue cinétique puisqu'elles correspondent également à un maximum relatif de la vitesse de dépôt (cf. figure 2-2).



**Figure 2-2 :** Corrélation entre cinétique de dépôt (prise de masse) et microtexture pour la CVD du PyC en fonction du temps passage, à partir du précurseur propane et pour  $T = 950^\circ\text{C}$  d'après Le Poche [Le Poche, 2003] – Conditions retenues dans la présente étude (P1, P2 et P3)

### II.2.3/ Nature des préformes infiltrées

Les milieux poreux infiltrés sont des préformes cylindriques pré-densifiées (hauteur de 38mm, diamètre externe de 32mm et interne de 20mm) en fibres de carbone ex-PAN et ne présentant pas nécessairement la même architecture. Les préformes sont centrées dans la zone chaude et leur géométrie annulaire permet au faisceau infrarouge de passer en leur centre. Les caractéristiques initiales des préformes (surface spécifique, densité vraie, porosité et rapport S/V) sont indiquées dans le tableau 2-3 ainsi que les microtextures principales de pyrocarbone déposées en leur sein. Les durées d'infiltration sont suffisamment longues afin de s'assurer du bouchage quasi complet de la porosité en entrée de préforme. Le choix du caractère plus ou moins pré-densifié des préformes est lié aux vitesses de dépôt CVD de façon à limiter les durées d'infiltration. Les préformes P2 et P3 sont ainsi davantage densifiées initialement car les vitesses de dépôt CVD des PyC LFA et LC sont respectivement près de 8 et 14 fois plus faible par rapport à celle du PyC LHA. Par ailleurs la préforme P3 est moins pré-densifiée que la préforme P2 afin d'accentuer les éventuelles modifications de la phase gazeuse dans des conditions d'infiltration où la pression est dix fois plus faible.

Chapitre II : Etude de la composition de la phase gazeuse en cours d'infiltration et corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposés à partir du précurseur propane

La densité des dépôts (bulk) est déterminée par la méthode des liquides denses (mélange bromoforme/butanol). La surface spécifique est déterminée par adsorption d'azote en utilisant la méthode BET, la densité vraie (celle du squelette) par pycnométrie à hélium et la porosité par porosimétrie à mercure ; le rapport S/V est calculé en prenant en compte le volume et la surface de la zone chaude  $S/V = S(\text{zone chaude} + \text{préforme})/V(\text{zone chaude} - \text{préforme})$  (en l'absence de préforme  $S/V = 1,18 \text{ cm}^{-1}$ ).

Préforme	Microtexture principale déposée	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Densité vraie ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Porosité (%)	Rapport S/V ( $\text{cm}^{-1}$ )
P1	LHA	2,68	1,75	72,20	$2,08 \cdot 10^3$
P2	LFA	1,94	1,96	11,00	$8,52 \cdot 10^3$
P3	LC	2,51	1,79	41,80	$6,21 \cdot 10^3$

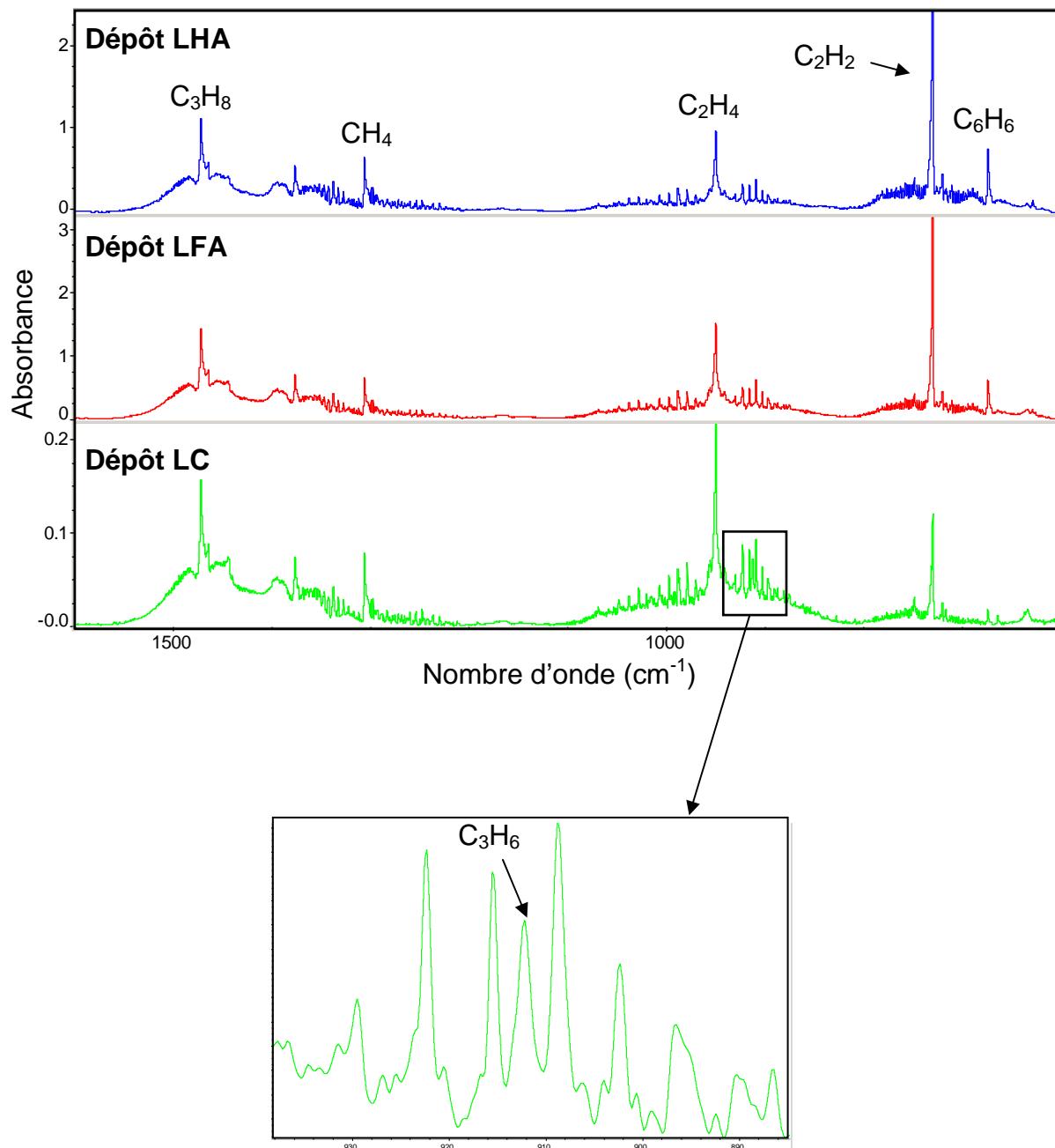
**Tableau 2-3:** Caractéristiques initiales des préformes cylindriques utilisées pour les trois types de dépôt LHA, LFA et LC

**II.3/ Analyse in-situ par spectroscopie IRTF et chromatographie CPG en CVD/CVI**

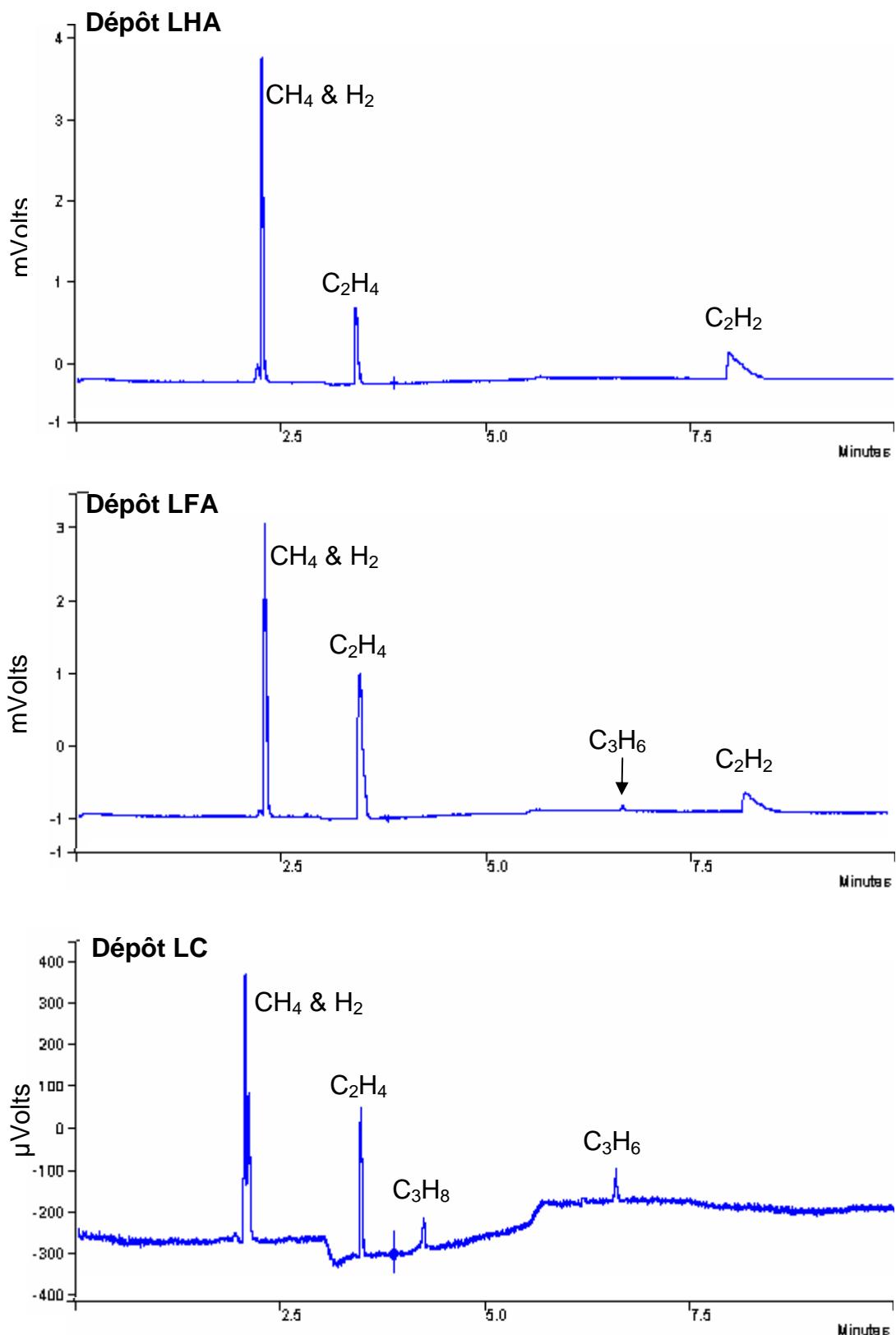
**II.3.1/ Description des méthodes d'analyse**

Les modifications de la composition de la phase gazeuse sont étudiées par spectroscopie d'absorption infrarouge sur la gamme spectrale  $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Pour chaque spectre, 128 scans sont collectés avec une résolution spectrale de  $1\text{cm}^{-1}$ . Les variations relatives de concentration des différentes espèces identifiées sont étudiées en mesurant l'aire relative de chaque pic caractéristique. Une transposition directe peut être faite entre l'absorption et la concentration car la loi de Beer-Lambert peut être appliquée aux faibles pressions de l'étude. La figure 2-3 présente les spectres typiques de décomposition du propane dans chacune des conditions de dépôt. Parmi les espèces identifiées (cf. annexe 1), les six espèces majoritairement présentes (hors  $\text{H}_2$ ) sont retenues pour les études en cours d'infiltration, il s'agit des espèces suivantes : propane, méthane, éthylène, acétylène, propylène (uniquement pour le dépôt de PyC LC) et benzène. Cette technique ne permet pas d'identifier les espèces plus lourdes, dont les fréquences de pics caractéristiques sont déplacées vers les plus faibles nombres d'onde.

Les spectres présentés sur la figure 2-3 illustrent le processus de maturation de la phase gazeuse avec l'augmentation du temps de passage dans la séquence LC→LFA→LHA : le propane est davantage consommé, les espèces aliphatiques davantage déshydrogénées. Par ailleurs cette maturation explique que l'intensité de la plupart des pics est plus faible pour le dépôt LHA par rapport au dépôt LFA, car des espèces aromatiques plus lourdes, notamment le benzène, sont produites à partir des espèces aliphatiques plus légères.



**Figure 2-3 :** Spectres IR caractéristiques du mélange gazeux issu de la décomposition du propane dans les trois conditions de dépôt



**Figure 2-4 :** Chromatogrammes caractéristiques du mélange gazeux issu de la décomposition du propane dans les trois conditions de dépôt

L'analyse quantitative des espèces gazeuses prélevées en sortie de réacteur se fait par séparation et élution des espèces sur une colonne de type Plot-Alumine (longueur de 50 m et diamètre interne de 0.53 mm) revêtue d'un film  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $d_f = 25 \mu\text{m}$ ). Le débit du gaz vecteur dans la colonne est fixé à 10 ml/min, la température du détecteur à 340°C et celle de l'injecteur à 250°C. Chaque analyse dure 10 min et un programme de température est utilisé : T= 50°C de 0 à 3min, T= 50 à 100°C de 3 à 5,5 min avec une rampe de 20°C/min et T= 100°C de 5,5 à 10 min.

Les chromatogrammes caractéristiques des analyses dans les trois conditions d'infiltration sont présentés à la figure 2-4. Le temps d'élution des espèces légères est déterminé à l'aide d'un mélange gazeux étalon (propane, méthane, hydrogène, propylène, éthylène et acétylène). La composition des prélèvements gazeux en sortie de réacteur est déterminée en termes de fractions massiques.

#### II.3.2/ Analyse semi quantitative par spectroscopie IRTF en cours d'infiltration

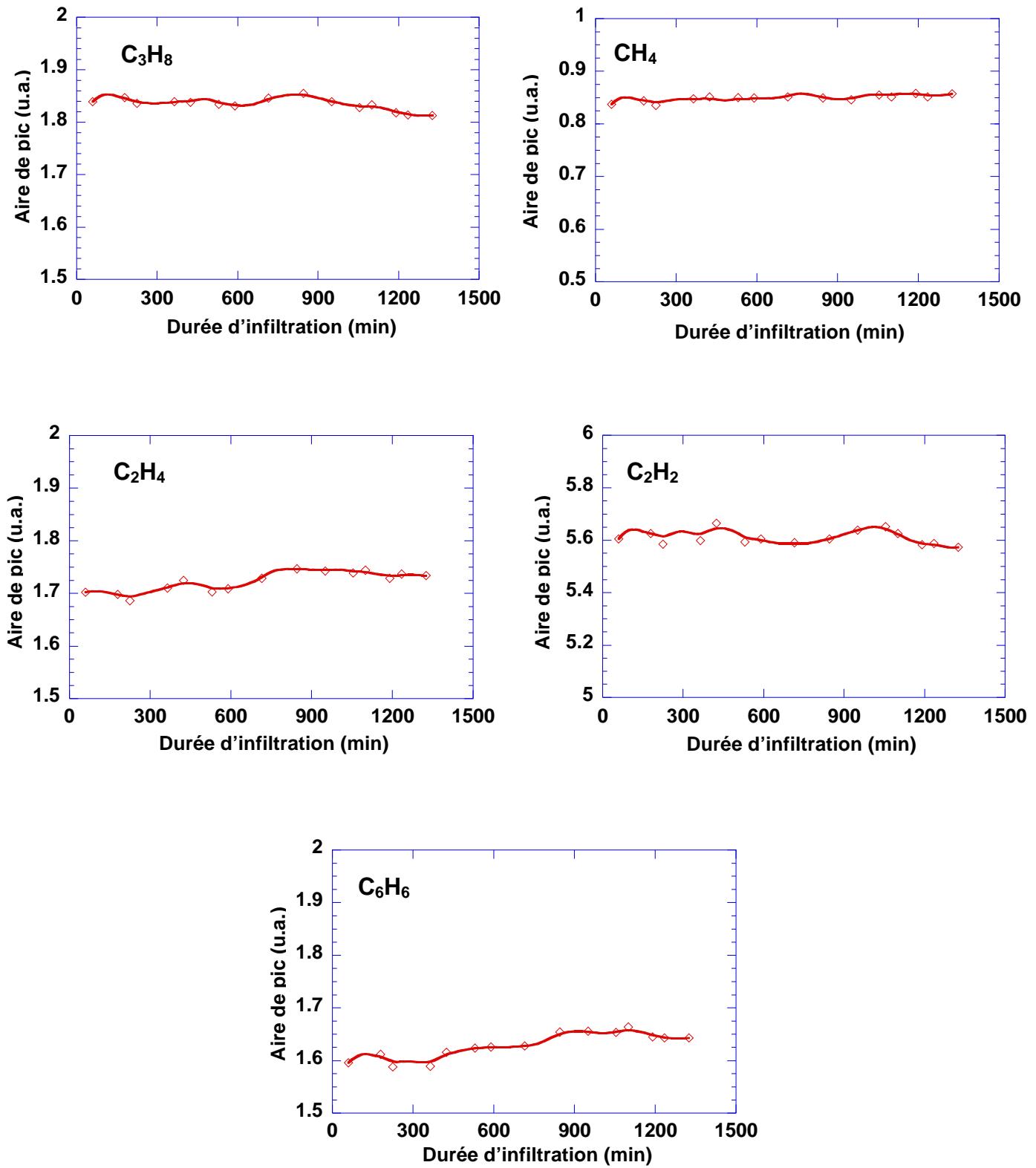
L'évolution des aires de pics en cours d'infiltration est présentée sur les figures 2-5, 2-6 et 2-7, respectivement dans les conditions de dépôt de PyC LHA, LFA et LC. La taille des symboles est représentative de l'erreur expérimentale. La première remarque globale sur l'ensemble de ces résultats concerne la faible évolution de la concentration en propane et méthane, quel que soit le type de dépôt infiltré. Dans le cas du propane, l'évolution de la concentration du précurseur est « masquée » ou diluée par l'intégration du signal IR sur l'ensemble du réacteur et en particulier sur la zone froide en amont. Dans le cas du méthane, qui est avec le propylène et l'éthylène une des espèces produites au cours des premières étapes de pyrolyse, sa très faible variation de concentration en cours de densification montre qu'il n'est pas impliqué dans les processus hétérogènes, ce qui s'explique par sa faible réactivité à la température choisie.

##### a/ Conditions d'infiltration à temps de passage élevé (dépôt LHA) – Figure 2-5

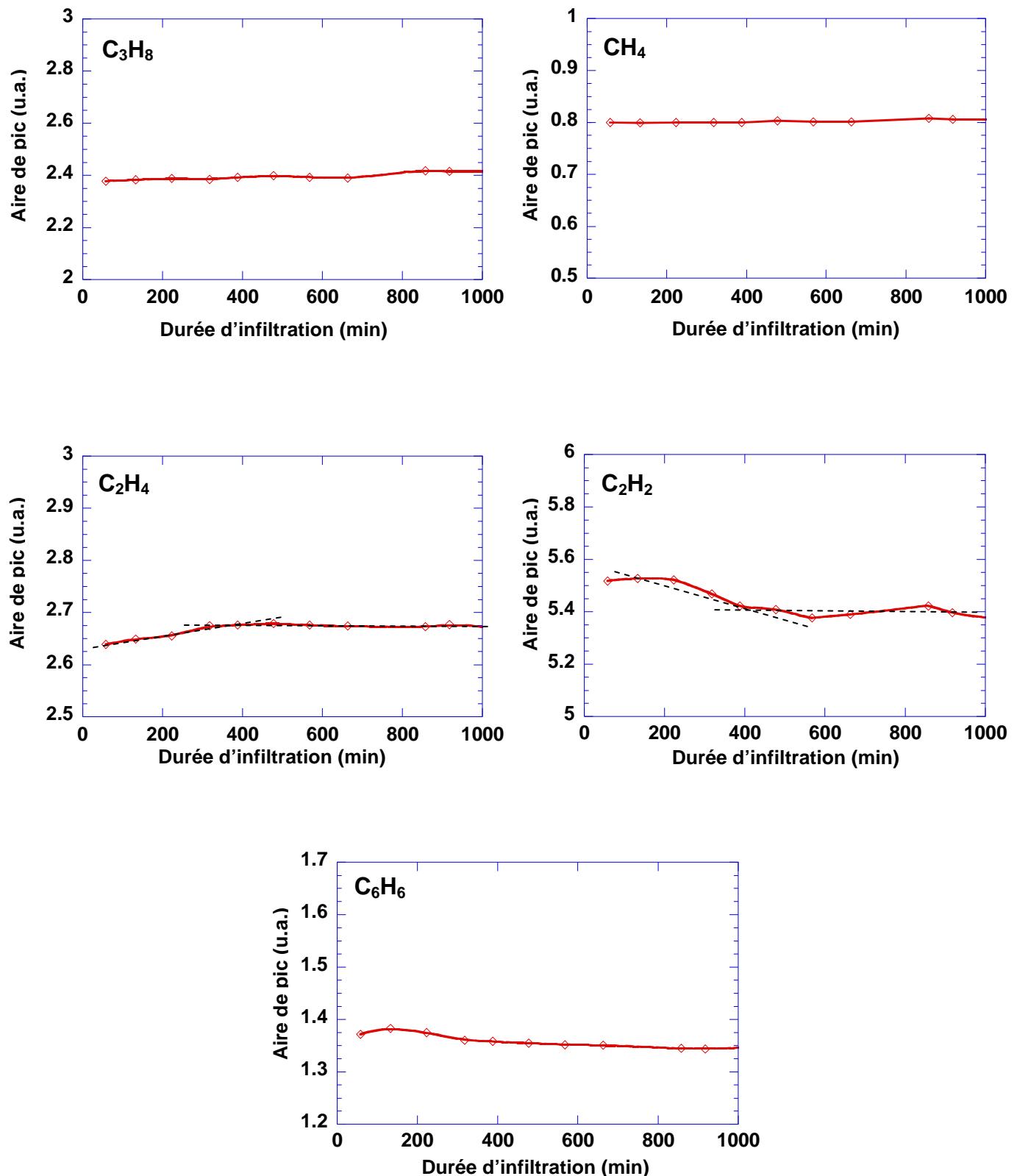
Dans les conditions de temps de passage élevé (dépôt LHA), hormis le benzène, les concentrations de chacune des espèces semblent peu affectées par les réactions hétérogènes se déroulant à l'intérieur de la préforme. Ce comportement n'est néanmoins pas surprenant car la formation du PyC LHA est liée à la physisorption d'espèces lourdes de type HAP (qui peuvent être produites à partir du benzène) et non à des réactions de surface impliquant des espèces légères.

##### b/ Conditions d'infiltration à temps de passage intermédiaire (dépôt LFA) – Figure 2-6

Dans les conditions de temps de passage intermédiaire (dépôt LFA), seuls l'acétylène et l'éthylène présentent une modification significative de leur concentration en cours d'infiltration. Dans un premier temps, jusqu'à environ 400 min, la concentration de l'acétylène décroît tandis qu'à l'inverse celle de l'éthylène augmente.



**Figure 2-5 :** Evolution des aires de pics en cours d'infiltration de PyC LHA – Préforme P1



**Figure 2-6 :** Evolution des aires de pics en cours d'infiltration de PyC LFA – Préforme P2

Chapitre II : Etude de la composition de la phase gazeuse en cours d'infiltration et corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposés à partir du précurseur propane

Les deux espèces atteignent ensuite une concentration quasi constante, ce qui peut caractériser la fin du processus d'infiltration lié à la fermeture de la porosité en entrée de préforme par coalescence des dépôts. Les évolutions observées peuvent s'expliquer par la modification des caractéristiques du milieu poreux, en particulier de la surface développée par la préforme.

En effet, comme l'indiquent les valeurs du rapport S/V en début et fin de densification présentées dans le tableau 2-4, la surface développée est plus faible en fin d'infiltration, limitant ainsi la contribution des réactions hétérogènes. La consommation hétérogène de l'éthylène diminue en même temps que le rapport S/V en fin d'infiltration. Dans le cas un peu plus surprenant de l'acétylène, la diminution de la concentration pourrait être associée à la diminution d'une production catalysée par la surface carbonée elle-même.

Préforme	Texture du dépôt	Rapport S/V en début d'infiltration ( $\text{cm}^{-1}$ )	Rapport S/V en fin d'infiltration ( $\text{cm}^{-1}$ )
P1	LHA	$2,08 \cdot 10^3$	$1,24 \cdot 10^3$
P2	LFA	$8,52 \cdot 10^3$	$3,40 \cdot 10^3$
P3	LC	$6,21 \cdot 10^3$	$3,84 \cdot 10^3$

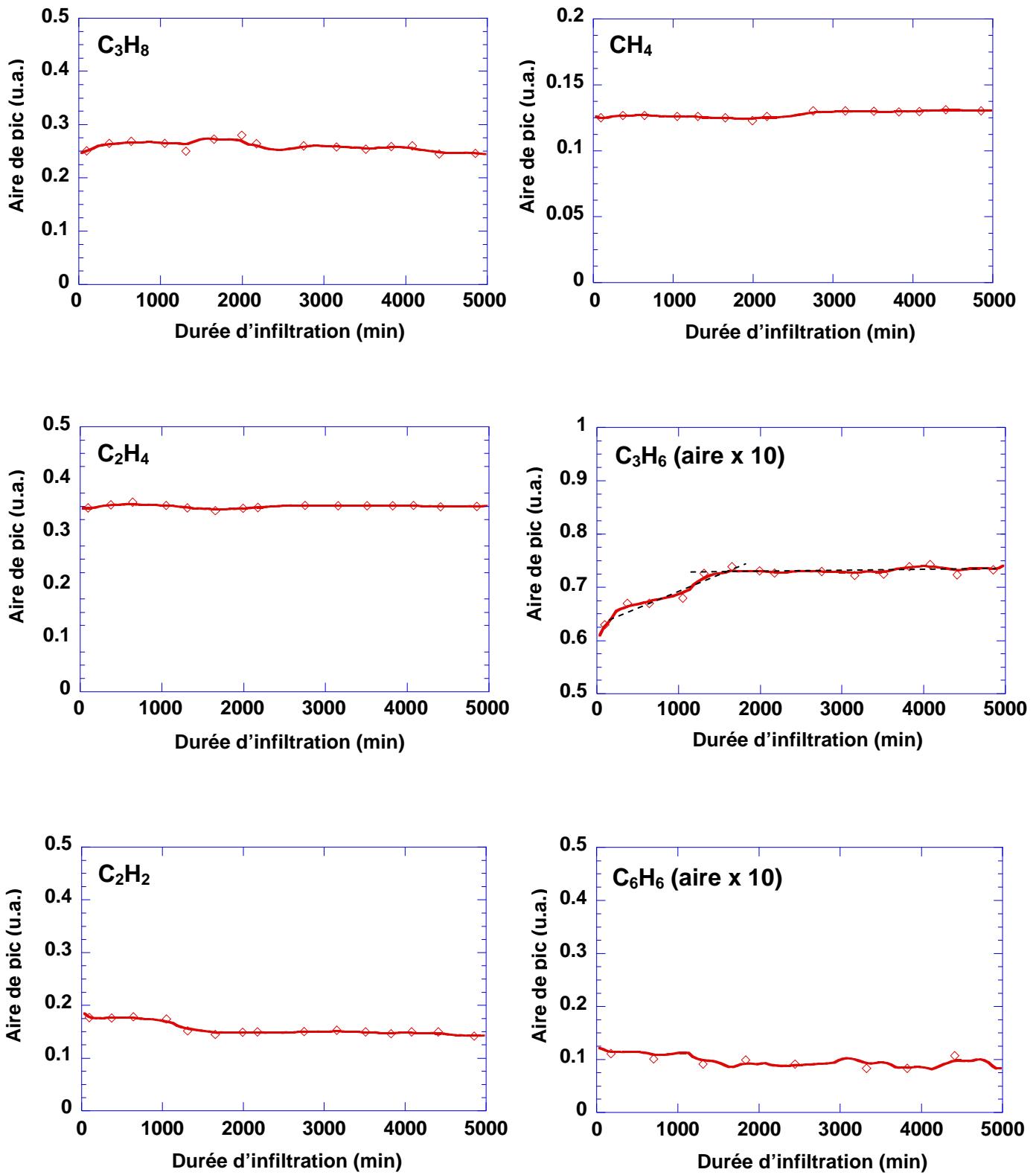
**Tableau 2-4:** Rapport S/V en début et fin de densification

c/ Conditions d'infiltration à très faible temps de passage (dépôt LC) – Figure 2-7

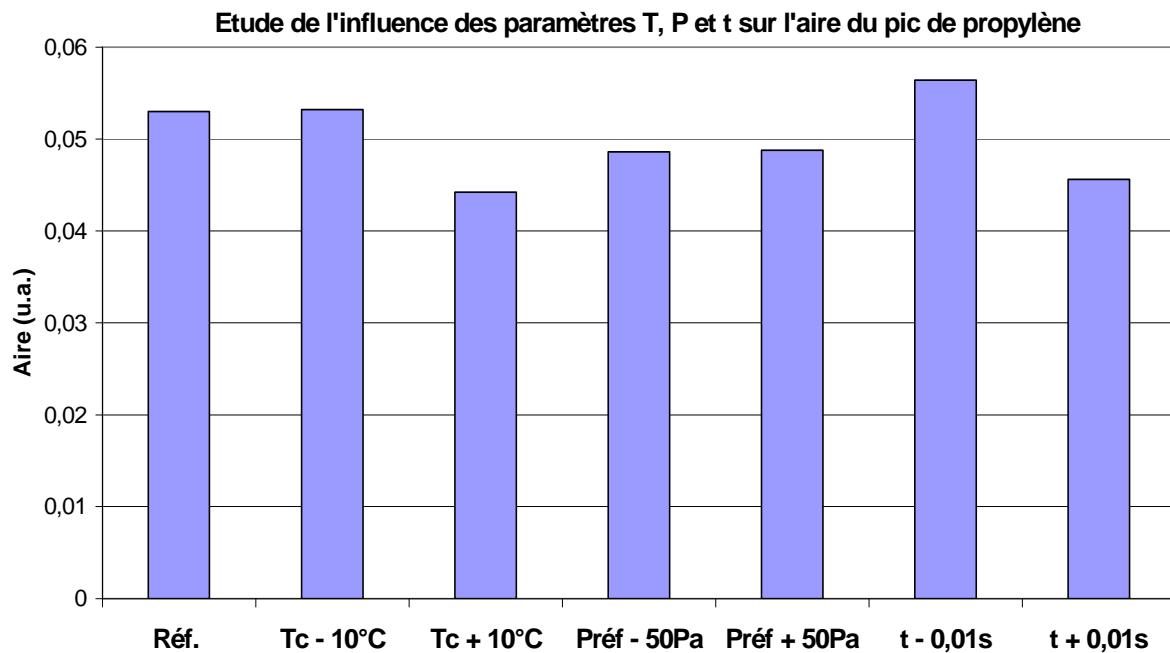
Dans les conditions de très faible temps de passage (dépôt LC), le propylène est la seule espèce dont la concentration est nettement modifiée durant l'infiltration de la préforme P3. Cette concentration augmente tout d'abord jusqu'à environ 1500 min puis se stabilise. De façon identique à l'éthylène pour le temps de passage intermédiaire, la consommation hétérogène du propylène diminue en fin d'infiltration parallèlement au rapport S/V jusqu'à la fermeture de la porosité en entrée de préforme, fermeture à partir de laquelle cette consommation peut se poursuivre mais de façon plus limitée pour la formation du dépôt de surface.

d/ Sensibilité de la phase gazeuse aux paramètres opératoires pour le dépôt de PyC LC

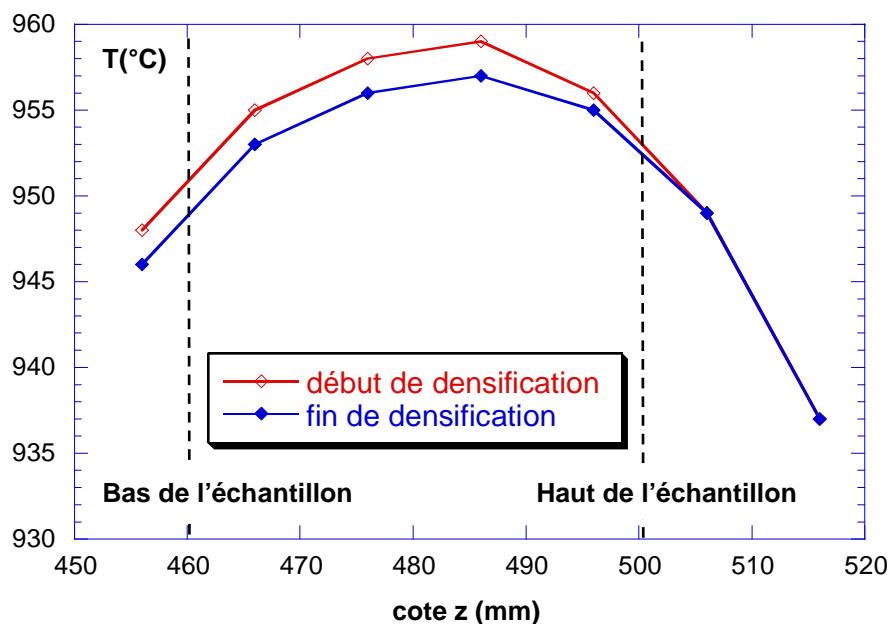
Afin de s'assurer que la modification de la concentration du propylène est bien liée à la diminution de la surface développée (ou du rapport S/V) de la préforme, des études de sensibilités ont été conduites sur les paramètres  $T$ ,  $P$  et  $\tau$  afin de discriminer tout artefact opératoire. Les valeurs hautes et basses des paramètres correspondent à des variations de  $\pm 10\%$  par rapport aux valeurs nominales, elles sont indiquées dans le tableau 2-5. L'influence de ces valeurs sur l'aire du pic de propylène est présentée à la figure 2-8a.



**Figure 2-7 :** Evolution des aires de pics en cours d'infiltration de PyC LC – Préforme P3



**Figure 2-8a :** Etude de sensibilité sur l'aire du pic de propylène – influence des paramètres opératoires  $T$ ,  $P$  et  $\tau$



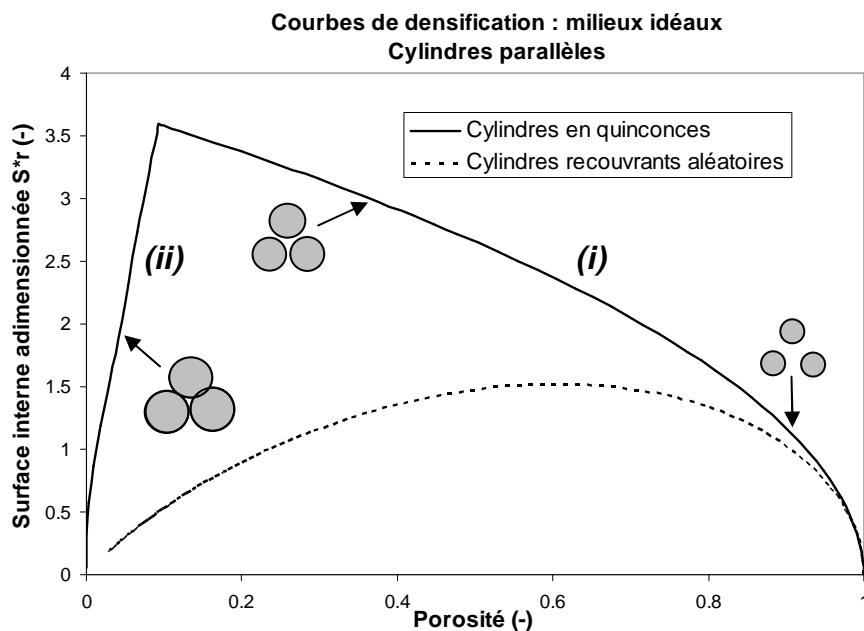
**Figure 2-8b :** Profil thermique autour de l'échantillon en début et fin de densification

Valeur basse	Valeur haute
Tréf – 10°C	Tréf + 10°C
Préf – 50Pa	Préf + 50Pa
$\tau$ – 0,01s	$\tau$ + 0,01s

**Tableau 2-5:** Valeurs hautes et basses des paramètres opératoires pour l'étude de sensibilité

Parmi les différents paramètres opératoires, la température et le temps de passage ont une influence notable sur cette concentration. Néanmoins le paramètre temps de passage est bien contrôlé en cours d'infiltration (par des débitmètres massiques calibrés) et la température est également peu affectée. En effet les profils thermiques présentés à la figure 2-8b ont été réalisés autour de l'échantillon en début et fin de densification. Ils montrent au maximum une différence de 2°C, qui n'est pas suffisante pour expliquer les évolutions notables de la concentration du propylène.

De manière générale, la surface développée par une préforme fibreuse ne suit pas une évolution monotone en cours d'infiltration. En effet on peut distinguer deux régimes au cours de la densification d'un milieu poreux : (i) une première étape de croissance de la surface liée à la formation des dépôts, puis (ii) une seconde étape de décroissance liée à la coalescence des dépôts. La transition d'un régime à l'autre dépend fortement de l'architecture des préformes comme l'illustrent les courbes de densification de milieux idéaux présentés à la figure 2-9 (d'après [Delesse, 2002]).



**Figure 2-9 :** Courbes de densification de milieux idéaux – évolution de la surface interne adimensionnée en fonction de la porosité (d'après [Delesse, 2002])

Les infiltrations réalisées dans cette étude ont été menées sur des préformes pré-densifiées initialement, de façon à se placer dans les conditions de coalescence des dépôts et donc de diminution de la surface développée.

En conclusion de cette étude en cours d'infiltration, il apparaît donc que, parmi les espèces légères identifiées par spectroscopie IRTF, les espèces en C<sub>2</sub> (éthylène) et C<sub>3</sub> (propylène) semblent participer aux processus hétérogènes de formation des pyrocarbones respectivement LFA et LC. Ces résultats sont en accord avec les propositions de précurseurs effectifs des dépôts faites par Le Poche [Le Poche, 2003].

### II.3.3/ Analyse quantitative par chromatographie CPG

Les analyses quantitatives par chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées dans les conditions de dépôt CVD de chacune des textures, i.e. en l'absence de préforme. Les analyses en conditions d'infiltration CVI, c'est-à-dire en présence d'une préforme, ont été uniquement menées dans les conditions de dépôt de PyC LFA et LC, l'étude par spectroscopie IRTF ayant montré dans ces conditions l'influence du milieu poreux sur la composition de la phase gazeuse. Six espèces légères ont ainsi été identifiées et quantifiées dans les prélèvements en sortie de réacteur : hydrogène, méthane, éthylène, propane, propylène et acétylène. Cependant il n'a pas été possible de séparer avec le type de colonne employée les espèces les plus légères, c'est-à-dire hydrogène et méthane. Hydrogène et méthane seront donc considérés ensemble par la suite. Les résultats des analyses dans les trois conditions de CVD sont présentés sur la figure 2-10a. Celles-ci sont comparées aux analyses en conditions d'infiltration de PyC LFA et LC sur les figures 2-10b et 2-10c.

Ces résultats illustrent, de la même manière que ceux obtenus par analyse IRTF, le processus de maturation de la phase gazeuse avec l'augmentation du temps de passage : l'éthylène et le propylène sont formés dans les premières étapes de pyrolyse, l'acétylène est produit dans les étapes suivantes. Les espèces en C<sub>3</sub> sont présentes en quantité importante uniquement à très faible temps de passage et leur concentration diminue de façon significative en présence d'un milieu poreux. L'éthylène tend à diminuer légèrement dans les conditions de dépôt de LFA, tandis que l'acétylène augmente plus nettement. Ces observations sont en parfait accord avec celles réalisées par spectroscopie IRTF.

En conclusion de l'ensemble des analyses semi-quantitatives et quantitatives de la phase gazeuses présentées dans ce chapitre, il apparaît que les espèces en C<sub>3</sub>, et plus particulièrement le propylène, peuvent être prises en compte pour la formation du PyC LC. Dans le cas du PyC LFA, les espèces en C<sub>2</sub>, notamment l'éthylène, sont des candidats sérieux comme précurseurs de cette texture. Afin de conforter ces résultats il apparaît nécessaire de les confronter à d'autres études menées récemment dans des conditions similaires de dépôt à partir du précurseur propane.

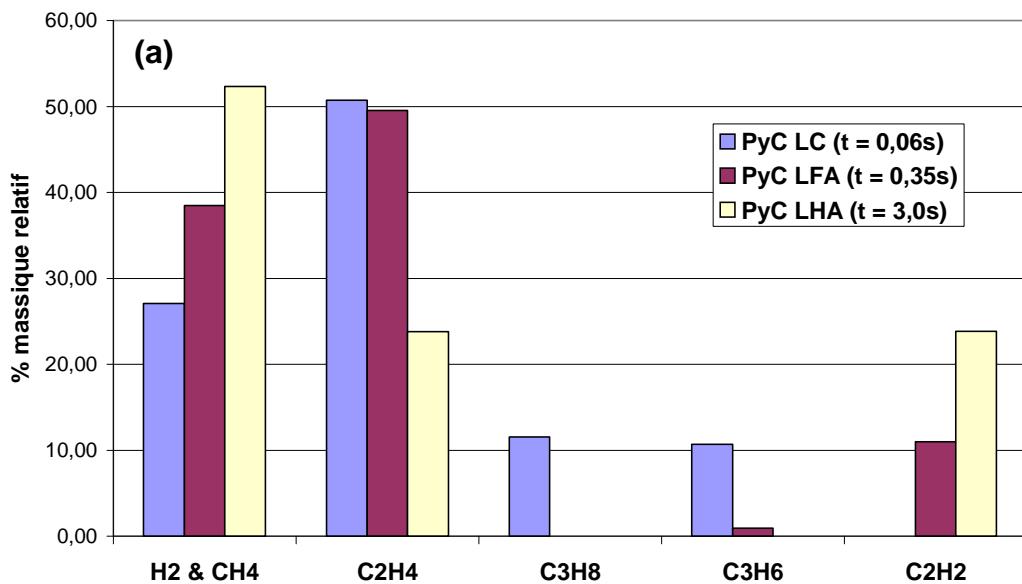


Figure 2-10a : Analyses CPG dans les conditions CVD de dépôt LC, LFA et LHA

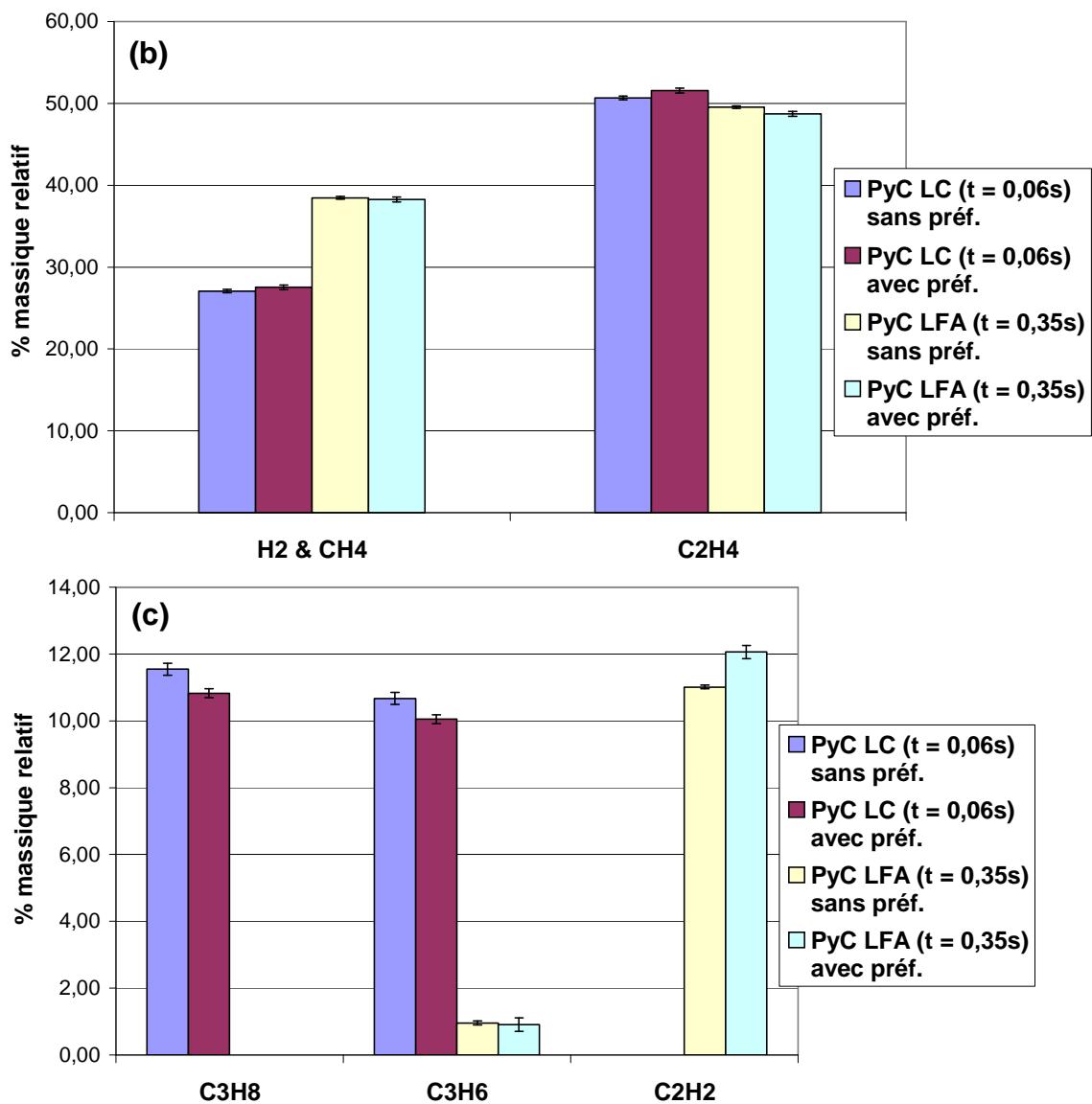


Figure 2-10b et 2-10c : Analyses CPG avec et sans préforme dans les conditions de dépôt LFA et LC

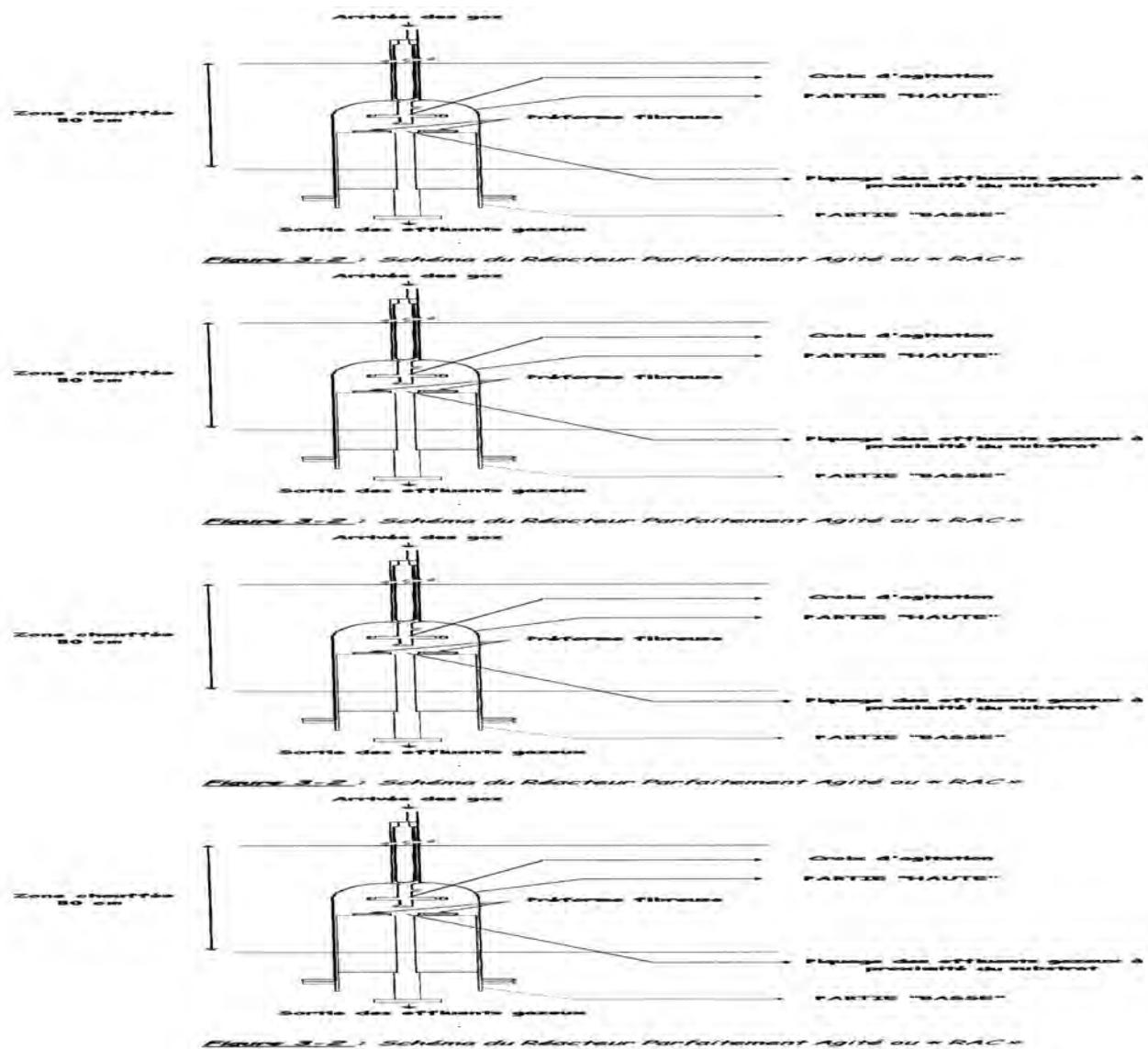
#### II.3.4/ Confrontation avec d'autres études similaires récentes

Des études similaires d'analyse de la phase gazeuse lors du dépôt de PyC à partir du propane ont été récemment menées par Ziegler au Département de Chimie-Physique des Réactions (DCPR) de Nancy [**Ziegler, 2004**] et par Aubry au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR) d'Orléans [**Aubry, 2002**]. Les configurations de réacteurs utilisées sont différentes de celle décrite dans ce chapitre. Nous ne commenterons que les résultats de ces auteurs obtenus dans des conditions proches de celles explorées dans cette étude. Le cas échéant des comparaisons avec des travaux antérieurs analogues (**[Féron, 1998]** et **[Le Poche, 2003]**) seront faites.

Le réacteur utilisé par Ziegler correspond à un réacteur parfaitement agité placé verticalement dans un four (cf. figure 2-11). Ce réacteur est auto-agité par jets gazeux, fonctionnant en régime permanent, isotherme, isobare et isochore. La composition gazeuse est identique dans tout son volume, les concentrations mesurées à la sortie du réacteur sont les mêmes que celles à proximité de la surface de dépôt. Le dispositif analytique couplé au réacteur permet d'analyser les produits hydrocarbonés de la pyrolyse sous forme gazeuse, liquide ou solide. L'analyse des produits gazeux «légers» (un à quatre atomes de carbone) est similaire à celle décrite dans cette étude : les effluents gazeux sont prélevés en temps réel via une ligne de prélèvement qui alimente deux chromatographes, permettant notamment la séparation et la quantification des espèces hydrogène, méthane, éthylène, acétylène et propylène. Le propane n'est cependant pas identifié ou quantifié, ce qui est probablement lié aux conditions de température et de temps de passage des gaz choisies.

Le réacteur utilisé par Aubry est proche de celui décrit dans cette étude. Il est constitué d'un tube en quartz introduit à l'intérieur d'un four réalisé à partir d'un tube en céramique chauffé par résistances (cf. figure 2-12). L'introduction des gaz se fait à l'aide d'une canne d'injection mobile qui permet de modifier les temps de séjour au sein du réacteur en conservant les débits des gaz injectés. L'analyse des gaz produits est réalisée par spectrométrie de masse avec prélèvement par jet moléculaire. Un cône de prélèvement est disposé en sortie de réacteur sur lequel peuvent être disposés différents substrats. La gamme des espèces détectées est large puisqu'elle comprend le radical méthyle, des espèces aliphatiques saturées et insaturées ainsi que des espèces aromatiques et poliaromatiques plus lourdes. Les principaux produits identifiés et quantifiés sont les espèces hydrogène, méthane, éthylène, acétylène, propylène et benzène.

Afin de faciliter la discussion, l'ensemble des conditions de pyrolyse des différentes études à partir du précurseur propane est regroupé dans le tableau 2-6.



**Figure 2-11 : Schéma du réacteur de CVD parfaitement agité utilisé par Ziegler [Ziegler, 2004]**

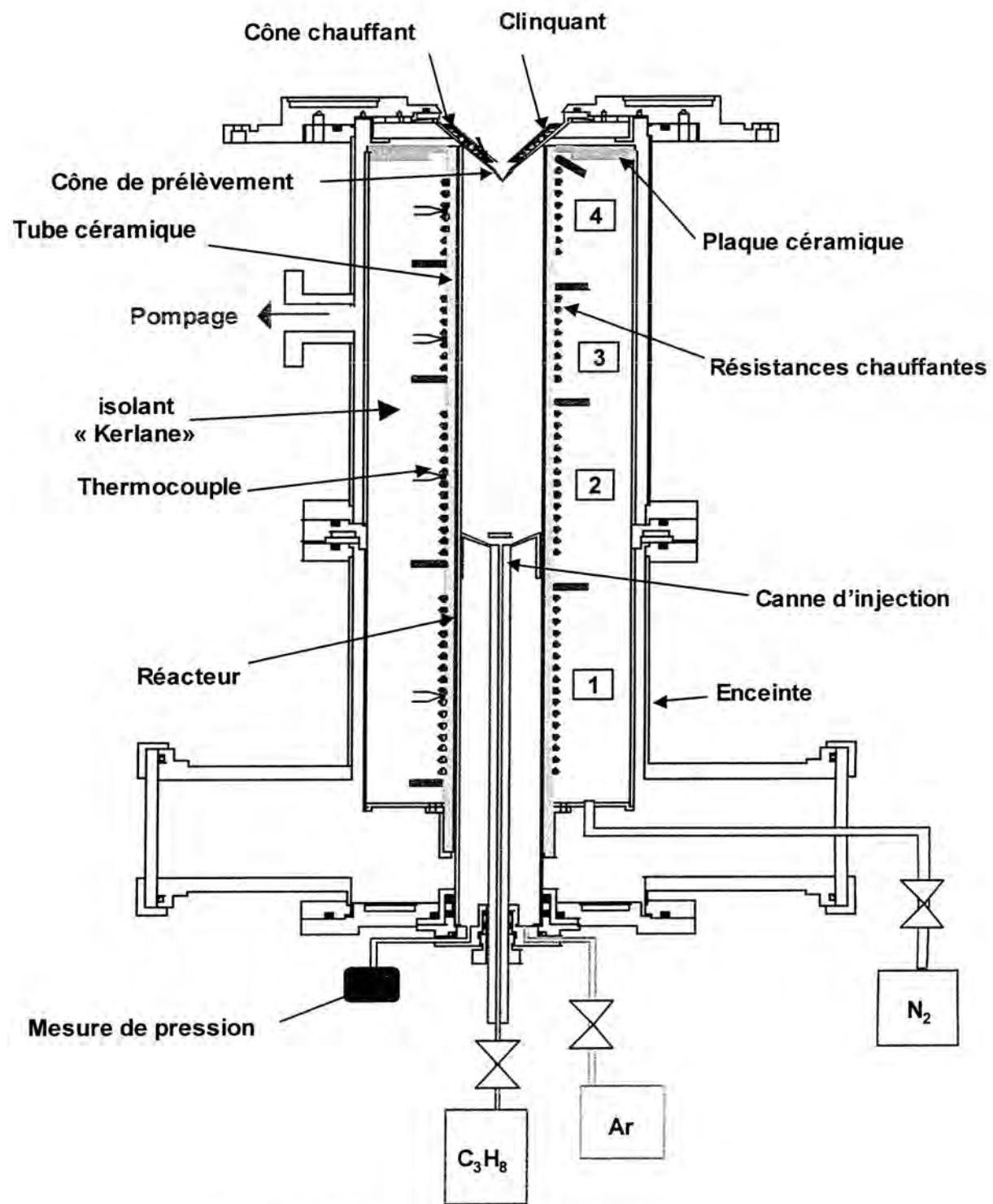


Figure 2-12 : Schéma du réacteur de CVD utilisé par Aubry [Aubry, 2002]

Laboratoire	DCPR	LCSR	LCTS [cette étude]
Configuration de réacteur CVD	Réacteur parfaitement agité isotherme/isobare /isochore	Réacteur à parois chaudes de type isotherme/isobare	Réacteur à parois chaudes de type isotherme/isobare
Température (°C)	900 à 1050	950 et 1000	950
Pression totale (kPa)	2,6	2,0	0,5 et 5,0
Composition mélange gazeux	13% propane 87% azote	90% propane 10% argon	100% propane
Temps de séjour $t_s$ / Temps de passage $\tau$ (s)	$\tau$ entre 0,5 et 4	$t_s$ entre 0,08 et 2,4	$\tau$ à 0,06 ; 0,35 et 3
Microtexture(s) de PyC déposée(s)	LFA	LFA LHA	LC LFA LHA
Technique(s) d'analyse de la phase gazeuse	Analyse en ligne CPG	Spectrométrie de masse avec prélèvement in-situ par jet moléculaire	Analyse in-situ IRTF Analyse en ligne CPG
Technique(s) de caractérisation des dépôts	MOLP	MOLP	MOLP MET/DEAS Raman

**Tableau 2-6 :** Conditions de pyrolyse et dépôt CVD de PyC ex-propane DCPR/LCSR/LCTS

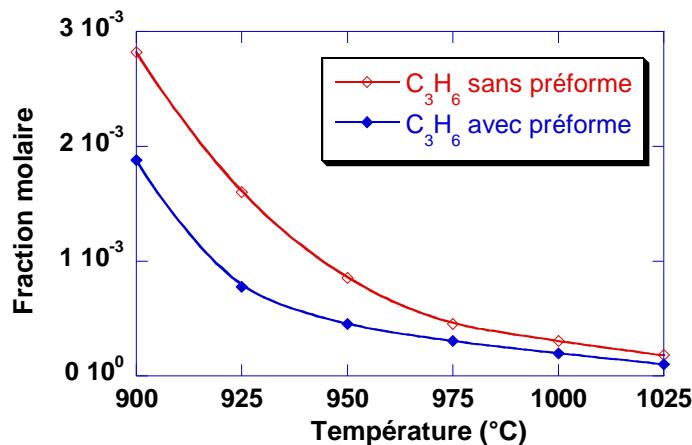
a/ Analyse de la phase gazeuse dans un réacteur parfaitement agité par CPG [Ziegler, 2004]

Les conditions de pyrolyse standard choisies par Ziegler correspondent à une température de pyrolyse de 1000°C, une pression totale au sein du réacteur de 2,6kPa, un mélange gazeux précurseur de 13% en propane et 87% en azote, un temps de passage des gaz dans le réacteur de 1s et la présence ou l'absence d'une préforme (de masse 1,3g et développant une surface de 4000cm<sup>2</sup>). Le dépôt dans ces conditions standard est caractérisé par MOLP et correspond à un dépôt de type LFA (ou LL). Des études paramétriques ont ainsi été menées à partir de ces conditions standard en faisant varier indépendamment les paramètres temps de passage (de 0,5 à 4s) et température (de 900 à 1050°C).

Lorsque le temps de passage augmente, seule la quantité d'hydrogène augmente tandis que tous les autres produits gazeux voient leur quantité diminuer plus ou moins fortement. Les études similaires menées en IRTF par Le Poche ont montré des évolutions plus marquées avec la présence d'un maximum de concentration pour certaines espèces, e.g. éthylène ou propylène (cf. chapitre III) [Le Poche, 2003]. Ces différences semblent être liées à la gamme de temps de passage qui correspond à des conditions plus avancées de maturation de la phase gazeuse. En présence d'une

préforme la même étude en temps de passage montre que la phase gazeuse suit des évolutions identiques et les quantités dosées sont du même ordre de grandeur et relativement proches de celles en l'absence de préforme (dans l'intervalle d'incertitude expérimentale). Les mêmes observations, hormis pour l'éthylène, ont été faites par Le Poche par analyse IRTF dans des conditions proches ( $T = 950^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,5$  ; 2 ou 5kPa), avec une surface développée par un substrat nid d'abeille plus faible ( $264 \text{ cm}^2$ ). L'ajout du substrat entraîne une légère consommation de l'éthylène sur toute ou partie de la gamme de temps de passage explorée, en particulier à faible pression.

Lorsque la température augmente les quantités d'acétylène, de dihydrogène et diacétylène augmentent tandis que celle des autres produits diminue. Hormis pour le diacétylène, les évolutions sont identiques à celles décrites par Féron dans une étude analogue par analyse IRTF ( $P = 2\text{kPa}$ ,  $T$  varie de  $600$  à  $1100^\circ\text{C}$  et  $t_s$  varie de  $0,3$  à  $2,6\text{s}$ ) [Féron, 1998]. La même étude en température menée par Ziegler en présence d'une préforme montre que, dans des conditions de température faible (entre  $900$  et  $950^\circ\text{C}$ ), les quantités d'hydrocarbures en  $\text{C}_3$  (en particulier propylène, cf. figure 2-13) sont légèrement inférieures à celles mesurées en l'absence de préforme. Ceci confirme le rôle de telles espèces en tant que précurseur effectif du pyrocarbone, notamment dans des conditions favorables à la formation de PyC LC.



**Figure 2-13 :** Evolution de la fraction molaire du propylène en fonction de la température avec et sans préforme – Conditions de pyrolyse standard dans un réacteur parfaitement agité d'après Ziegler [Ziegler, 2004]

Une étude en infiltration longue durée (2640 min) a également été réalisée par Ziegler dans les conditions standard. Les concentrations des produits sont sensiblement constantes et ne mettent pas en évidence comme dans notre étude d'espèce « traceur » du PyC LFA. Par ailleurs le rapport S/V de la préforme augmente en cours de densification car Ziegler se place dans des conditions où la surface interne augmente et où les phénomènes de coalescence des dépôts et la fermeture des pores n'ont pas encore eu lieu (cf. figure 2-9). En effet la porosité et la surface interne initiale de la préforme sont élevées et la vitesse de dépôt est relativement faible, environ dix fois plus faible que celle du dépôt CVD de PyC LFA de notre étude, ce qui implique de faibles variations du rapport S/V.

Par analogie avec les résultats de notre étude, on peut supposer que dans des conditions cinétiques plus favorables, le caractère « traceur » de certaines espèces pourrait également se

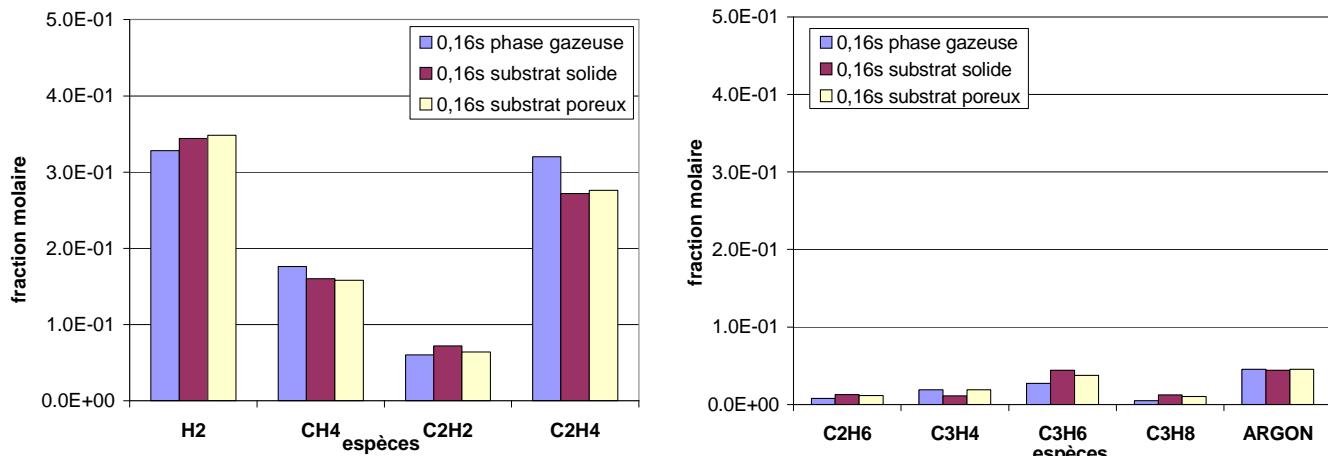
manifester par une diminution de concentration lors de l'augmentation du rapport S/V au cours de la première phase de densification.

**b/ Analyse de la phase gazeuse dans un réacteur CVD par spectrométrie de masse avec prélèvement par jet moléculaire [Aubry, 2002]**

Les conditions de pyrolyse retenues par Aubry correspondent à une température de pyrolyse de 950 ou 1000°C, une pression totale au sein du réacteur de 2,0kPa, un mélange gazeux précurseur de 90% en propane et 10% en argon, un temps de séjour compris entre 0,08 et 2,4s, avec la présence ou l'absence d'un substrat solide ou poreux. Le dépôt a été caractérisé par MOLP à  $T = 950^\circ\text{C}$  pour deux temps de séjour : à  $t_s = 0,16\text{s}$  il s'agit d'un dépôt de type LFA (ou LL selon Aubry qui se base sur la nomenclature de Féron) et à  $t_s = 1,60\text{s}$  d'un dépôt de type LHA (ou LR d'après la nomenclature de Féron).

L'influence du temps de séjour sur la nature et la concentration des espèces gazeuses a été étudiée à 950°C entre 0,08 et 2,4s et à 1000°C entre 0,16 et 1,6s. Le propane est presque totalement décomposé dès 0,16s ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse CPG de la présente étude. De même le propylène formé directement à partir du propane est consommé rapidement (fraction molaire inférieure à 0,01 dès  $t_s = 0,5\text{s}$ ). L'éthylène et le propyne présentent des évolutions similaires avec passage par un maximum, ce qui est cohérent avec les évolutions décrites par Le Poche à partir d'analyses IRTF (cf. chapitre III), ainsi qu'avec le résultat de nos analyses par CPG dans le cas de l'éthylène. Les fractions molaires du dihydrogène et du méthane atteignent pour des courts temps de séjour des valeurs élevées puis augmentent légèrement avec le temps de séjour à  $T=950^\circ\text{C}$ . Pour l'acétylène la fraction molaire augmente régulièrement avec le temps de séjour et tend vers une valeur constante après 2s. Ces résultats sont une nouvelle fois proches de ceux obtenus au LCTS par analyses IRTF et CPG. D'une manière générale les concentrations des espèces déshydrogénées augmentent avec le temps de séjour et/ou la température en liaison avec une maturation plus avancée de la phase gazeuse.

Aubry a également réalisé des mesures en présence de substrats solide massif (graphite) ou poreux (préforme fibreuse préalablement densifiée) simulant les conditions CVD et CVI à  $T= 950^\circ\text{C}$  et pour  $t_s = 0,16$  et  $1,6\text{s}$ . A  $t_s = 0,16\text{s}$  (cf. figure 2-14) il constate ainsi une diminution nette de la fraction molaire d'éthylène (de l'ordre de 15%) en présence d'un substrat solide ou poreux tandis qu'à l'inverse celle de l'acétylène augmente (de l'ordre de 18%). Cette observation est identique aux constatations faites à la fois à partir des analyses IRTF et CPG dans les conditions de dépôt de PyC LFA de notre étude. Il observe également, à un degré moindre, une diminution de la fraction molaire du méthane (8%) et une augmentation de celle de l'hydrogène, ce que nous n'avons pas pu mettre en évidence du fait de l'analyse groupée méthane/hydrogène et de l'incertitude expérimentale. Dans le cas du propane, que nous n'avons pas quantifié pour le dépôt de PyC LFA, Aubry observe une augmentation de la fraction molaire au niveau d'une surface par rapport aux résultats en phase homogène. Par ailleurs la fraction molaire du propylène augmente légèrement, ce qui ne peut pas être confirmé par notre étude où les différences observées sont dans l'intervalle d'incertitude.



**Figure 2-14 :** Comparaison des fractions molaires des espèces majoritaires en phase gazeuse et en présence de surfaces solides et poreuses – Temps de séjour en phase gazeuse = 0,16s  
d'après Aubry [Aubry, 2004]

Des prélèvements ont également été effectués en aval du substrat poreux, de façon à caractériser l'évolution de la concentration des espèces lorsque le flux gazeux traverse une préforme pré-densifiée. A  $t_s = 0,16\text{s}$  la fraction molaire des produits majoritaires varie peu entre l'amont et l'aval de la préforme. Néanmoins celles du propane et du propylène diminuent notablement tandis que celles de l'éthylène, de l'hydrogène et du propyne augmentent légèrement.

#### c/ Bilan de la confrontation des différentes analyses

En conclusion de cette confrontation de nos résultats avec ceux de Ziegler et Aubry, des rapprochements intéressants peuvent être faits. Dans le cas du dépôt de PyC LFA tout d'abord, un bon accord est observé avec les résultats de Aubry quant à la contribution de l'éthylène aux réactions hétérogènes car une diminution de la fraction molaire d'éthylène est observée en présence d'un substrat massif ou poreux.

D'autre part, des conditions utilisées par Ziegler, favorables à la formation de PyC LC, permettent de mettre en évidence une consommation d'espèces en C<sub>3</sub> type propylène en présence d'une préforme : une caractérisation du pyrocarbone formé permettrait de confirmer cet accord.

### **II.4/ Corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposés**

#### II.4.1/ Description des méthodes de caractérisation

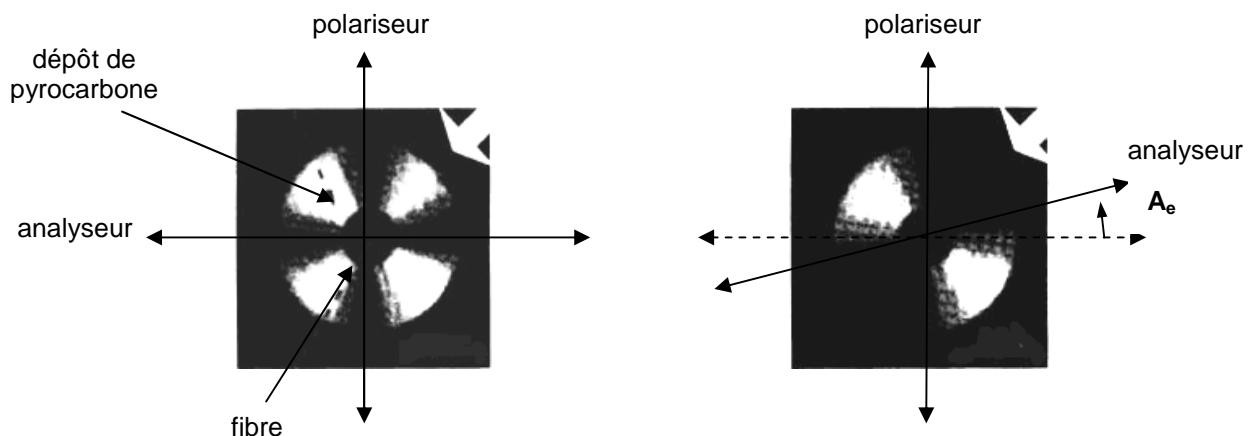
Chacune des textures de pyrocarbone a été caractérisée par des observations en microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) et par microscopie électronique en transmission (MET) couplée à une analyse par diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS). La texture LC déposée à très faible temps de passage a également été caractérisée par une étude complémentaire en microspectroscopie Raman.

a/ Microscopie optique en lumière polarisée (MOLP)

La microscopie optique MOLP est largement utilisée pour l'étude des pyrocarbones, sa mise en œuvre est très rapide et permet de faire apparaître les contrastes d'orientations à des échelles micrométriques. Lorsque le polariseur et l'analyseur sont à 90°, le dépôt de pyrocarbone sur une fibre observée en coupe transversale présente une croix de Malte. La rotation de l'analyseur par rapport au polariseur fait apparaître un minimum d'extinction des cadans à 45° de cette croix : l'angle associé est appelé angle d'extinction  $A_e$  (cf. figure 2-15). Cet angle est associé au rapport apparent d'anisotropie du pouvoir réflecteur du matériau suivant la relation (2) [Bourrat et al., 2000] :

$$\frac{R_0}{R_e} = \tan^2(45 + A_e) \quad (2)$$

où  $R_0$  et  $R_e$  désignent respectivement les pouvoirs réflecteurs moyens du pyrocarbone dans les directions ordinaire (parallèlement aux plans de graphène) et extraordinaire (perpendiculairement aux plans de graphène). Cet angle est d'autant plus élevé que le rapport d'anisotropie de réflectance est élevé, donc que le pyrocarbone présente un caractère anisotrope marqué.



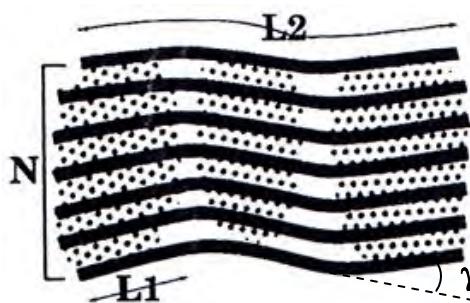
**Figure 2-15 :** Technique de mesure de l'angle d'extinction en MOLP pour des dépôts de PyC sur fibres

b/ Microscopie électronique en transmission couplée à l'analyse par diffraction électronique à aire sélectionnée (MET/DEAS)

La microscopie électronique en transmission permet l'observation à l'échelle submicrométrique. En particulier, l'observation en fond noir 002 (le faisceau direct, qui n'interagit pas avec la matière, ne participe pas à la luminosité du cliché) permet de faire apparaître des contrastes d'intensité correspondant à des éléments texturaux ou structuraux au sein des matrices carbonées. Une orientation est sélectionnée en plaçant un diaphragme (de petite taille) sur l'arc 002 du cliché de diffraction correspondant à la zone étudiée. La mesure de l'angle d'orientation OA est extraite des clichés de DEAS (avec un diaphragme de 110nm). Cet angle correspond à la largeur à mi-hauteur de

la distribution gaussienne azimutale des plans de graphène autour du plan d'anisotropie. La valeur de OA est déterminée suivant la technique décrite par Bourrat et al. [Bourrat et al., 2000].

L'observation des franges de réseau en MET haute résolution (METHR) permet de juger de la structure et de la texture du pyrocarbone à l'échelle locale (nanométrique), ces franges résultant d'interférences destructives et constructives entre les faisceaux diffusés par une famille de plans de graphènes et le faisceau direct. Comme l'illustre la figure 2-16 [Bourrat, 1993], ce mode de visualisation permet d'accéder aux paramètres structuraux tels que la largeur des domaines cohérents, i.e. l'extension latérale des couches de graphène sans défaut majeur ( $L_1$ ), ou le nombre de couches aromatiques empilées de manière parallèle et équidistante ( $N$ ) ; mais également aux paramètres texturaux tels que la longueur d'une frange continue ( $L_2$ ), c'est-à-dire l'extension d'une couche de graphène non nécessairement plane, et l'angle de courbure entre deux domaines cohérents adjacents ( $\gamma$ ).



**Figure 2-16 :** Paramètres structuraux et texturaux accessibles par MET à haute résolution sur images en franges de réseau

#### c/ Microspectroscopie Raman en polarisation

Cette technique d'analyse non destructrice est très sensible aux défauts de structure et permet d'accéder à l'anisotropie à l'échelle micrométrique. Dans les matériaux graphitiques, les modes de vibration les plus intenses en Raman (bande D ou mode  $E_{2g}$ ) sont polarisés parallèlement aux plans de graphène. Lorsque le faisceau laser incident est lui-même polarisé, seule l'excitation des plans parallèles à la polarisation incidente est autorisée. Le rayonnement diffusé Raman est lui aussi polarisé parallèlement aux plans de graphène. L'intensité du signal Raman d'un pyrocarbone très anisotrope varie en fonction de la direction de polarisation du signal incident par rapport aux plans [Vallerot, 2004].

En polarisant le faisceau Raman perpendiculairement au plan de dépôt, l'intensité observée pour un matériau parfaitement anisotrope devrait être nulle. Une chute d'anisotropie conduit à des plans non perpendiculaires au faisceau et par conséquent à une intensité résiduelle. C'est le niveau de cette intensité résiduelle qui permet donc de juger de l'anisotropie. Dans la présente étude la caractérisation par analyse en Raman polarisé n'a été entreprise que sur la préforme P3. L'état de surface de la coupe polie échantillonnée sur P3 est par ailleurs considéré comme uniforme.

#### II.4.2/ Observations par MOLP

Les micrographies en MOLP de dépôts transverses à cœur et en surface de chacune des préformes sont présentées sur la figure 2-17, avec analyseur et polariseur croisés à 90°. Les micrographies de dépôts longitudinaux sont également présentées dans le cas de la préforme P3 à la figure 2-18 et comparés à celles obtenues par Le Poche sur la surface de préformes de nature similaire et infiltrées dans des conditions identiques à P1 et P2 [Le Poche, 2003]. Les valeurs des angles d'extinction Ae mesurés à cœur et en surface sont indiquées sur la figure 2-19.

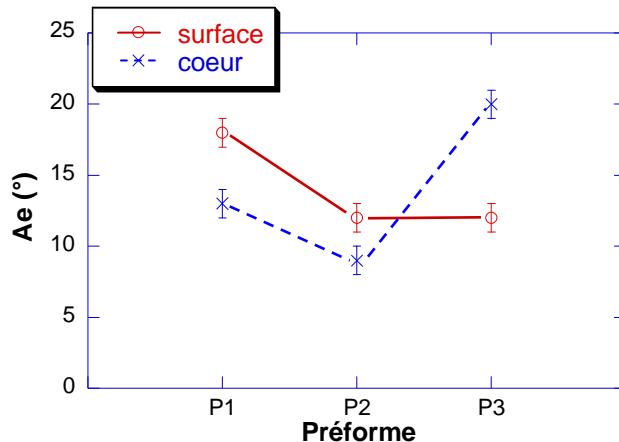


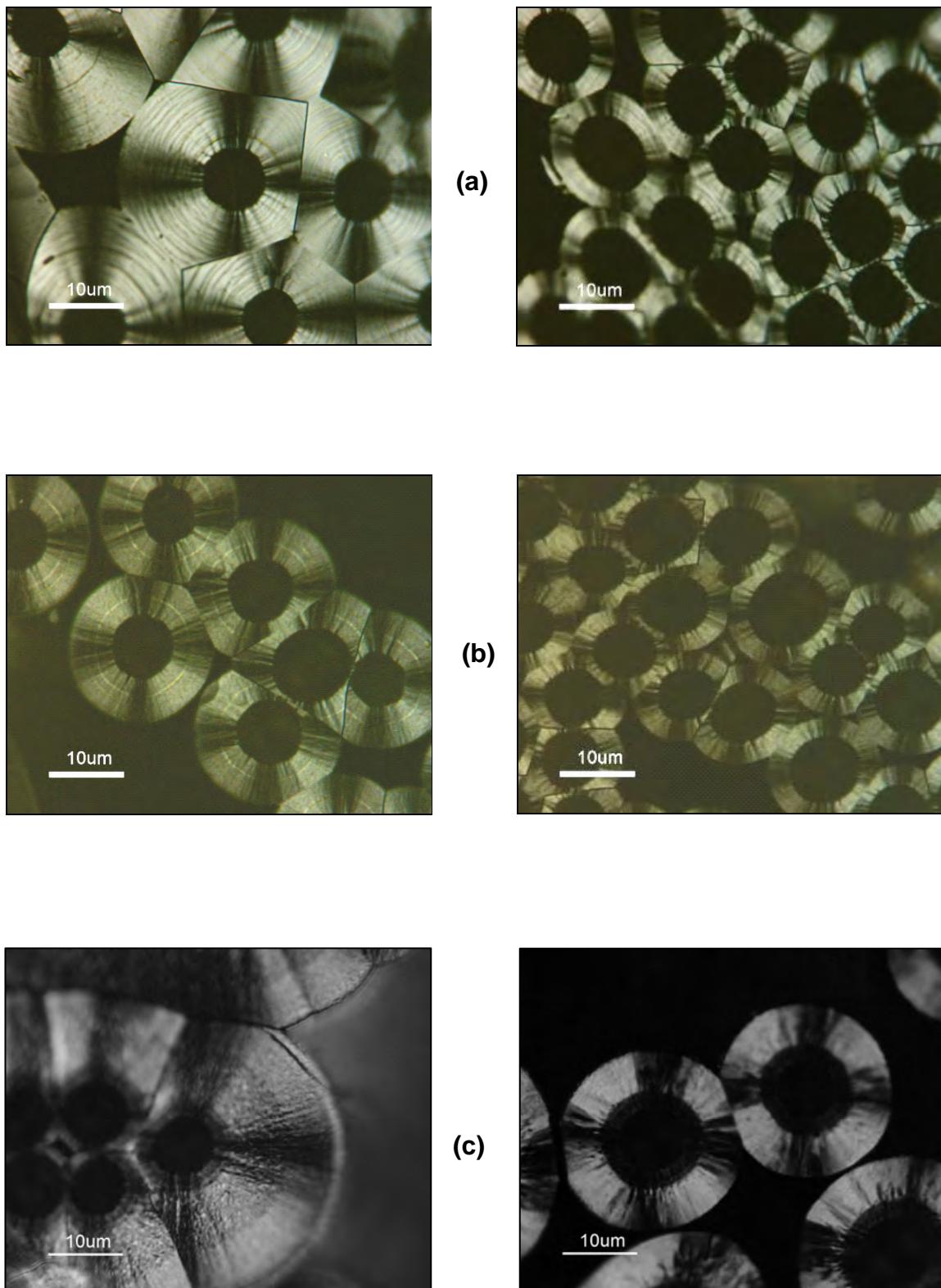
Figure 2-19 : Valeurs de Ae en surface et à cœur de P1, P2 et P3

Dans le cas de la préforme P1, la baisse du contraste des croix de Malte et la décroissance du degré d'anisotropie optique (Ae) indiquent une diminution importante de l'anisotropie à cœur de préforme. Cette diminution est moins marquée pour la préforme P2, les croix de Malte étant faiblement contrastées aussi bien à cœur qu'en surface et le degré d'anisotropie peu modifié. A l'inverse, l'angle d'extinction et le contraste des croix de Malte augmentent de la surface vers le cœur de la préforme P3.

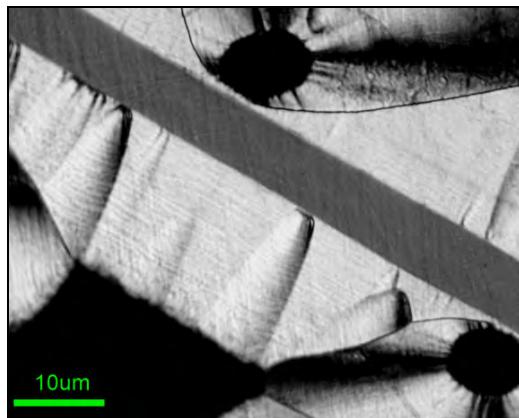
L'observation des dépôts longitudinaux met en évidence les figures de croissance typiques des différentes textures de l'étude (figure 2-18). Dans le cas du dépôt de surface LHA de la préforme P1, des cônes à large ouverture angulaire apparaissent en nombre limité dès la surface de la fibre et traversent toute l'épaisseur du dépôt. Cette texture est dite « mononucléée », c'est-à-dire que les cônes prennent naissance à partir de défauts présents au niveau de la surface du substrat [Rappeneau et Tombrel, 1965]. Ces défauts peuvent être des particules étrangères au dépôt ou des aspérités à la surface des fibres.

Pour le dépôt de surface LFA de P2, quelques cônes traversants à large ouverture apparaissent également mais en nombre encore plus restreint. Cette microtexture est surtout marquée par la présence de grains de petite taille (échelle submicrométrique) sur toute l'épaisseur du dépôt.

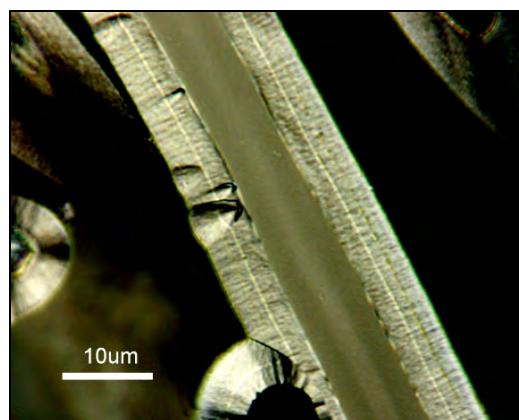
Le dépôt de surface de la préforme P3 (de type LG) ne présente aucun cône traversant. A l'instar du PyC LFA, ce pyrocarbone présente une texture granuleuse à l'échelle d'observation mais avec une taille de grains plus importante.



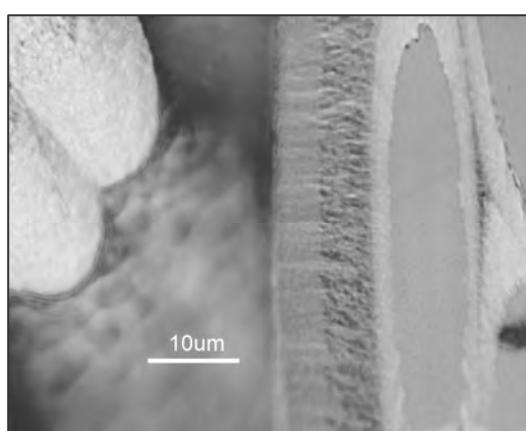
**Figure 2-17 :** Micrographies MOLP (analyseur et polariseur à 90°) des dépôts en coupe transverse de PyC – Préformes (a) P1, (b) P2 et (c) P3 – micrographies de gauche prises en surface, de droite à cœur



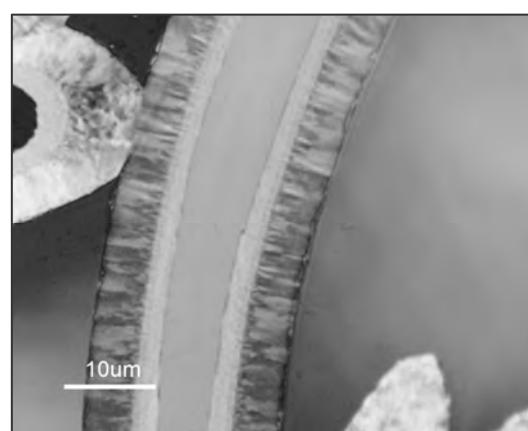
(a)



(b)



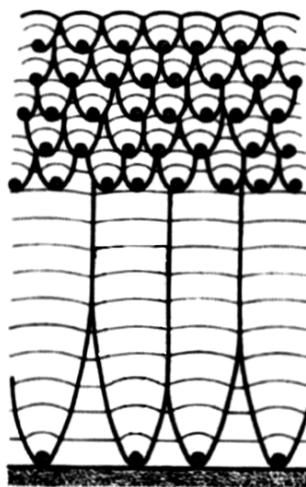
(c)



(d)

**Figure 2-18 :** Microographies MOLP (analyseur et polariseur à 90°) des dépôts en coupe longitudinale de PyC –Surface de préformes analogues à (a) P1 et (b) P2 d'après Le Poche [Le Poche, 2003] ; (c) surface et (d) cœur de P3 [cette étude]

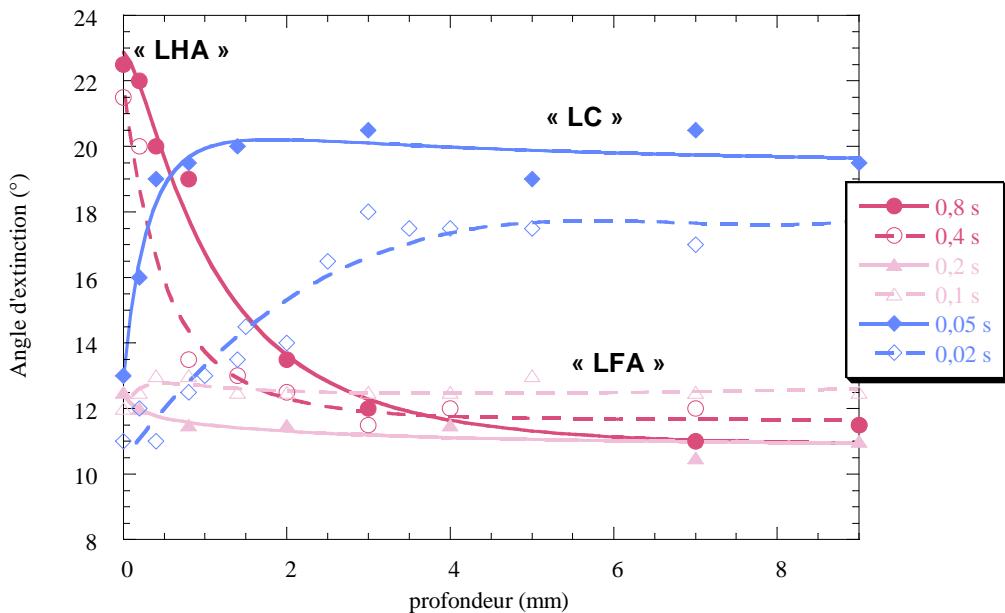
Ce type de texture granuleuse est dite « polynucléée » ou « régénérative », car les faisceaux de croissance sont formés à partir de défauts localisés dans toute l'épaisseur du dépôt (cf. illustration à la figure 2-20). Il peut s'agir de défauts créés spontanément au cours de la croissance du dépôt ou de particules étrangères formées en phase gazeuse et incorporées de façon continue au dépôt. Le dépôt à cœur de P3 ne présente pas de texture granuleuse mais un grand nombre de cônes de croissance traversants à faible ouverture angulaire qui sont spécifiques de la texture LC (cf. figure 2-18d).



**Figure 2-20 :** Schéma de formation de textures de croissance « polynucléées » ou « régénératives »  
d'après [Rappeneau et Tombrel, 1965]

Les transitions de texture entre la surface et le cœur des préformes P1 et P3 sont très différentes. En effet, en considérant l'évolution de texture sur les premiers «  $\mu\text{m}$  » de la surface de P3 face au flux gazeux, on constate que la taille des grains augmente rapidement pour former des figures de croissance plus allongées qui aboutissent à des cônes. Cette transition de texture est plus continue dans le cas de P1 puisqu'elle est marquée par une diminution graduelle sur une plus grande profondeur d'infiltration de l'anisotropie optique et de l'angle d'extinction  $A_e$  caractéristique d'une transition LHA→LFA.

Il est intéressant de comparer ces observations avec une étude antérieure réalisée par Lavenac concernant l'effet du temps de passage sur l'évolution des angles d'extinction en fonction de la profondeur d'infiltration à partir du précurseur propane [Lavenac, 2000 et 2001A]. La figure 2-21 présente ainsi cette évolution pour différents temps de passage à  $T = 1005^\circ\text{C}$  et  $P = 2\text{kPa}$ . Les préformes infiltrées étaient du même type que celles utilisées dans la présente étude. Les comportements en termes d'angles d'extinction sont très proches de ceux mis en évidence au sein des préformes P1 (courbes pour  $\tau = 0,4$  et  $0,8\text{s}$ ), P2 (courbes pour  $\tau = 0,1$  et  $0,2\text{s}$ ) et P3 (courbes pour  $\tau = 0,02$  et  $0,05\text{s}$ ). Lavenac ne s'était pas intéressé à l'aspect des figures de croissance et avait identifié, à tort, le dépôt à cœur à très faible temps de passage comme présentant une texture de type LHA (ou LR d'après Féron).



**Figure 2-21 :** Evolution de l'angle d'extinction en fonction de la profondeur d'infiltration : effet du temps de passage [Lavenac, 2000 et 2001A] – Corrélation avec les microtextures principales LC, LFA et LHA de la présente étude

Ces résultats sont également à comparer avec ceux obtenus par Guellali et al. dans des études similaires d'infiltration de feutres à partir du précurseur méthane en conditions isotherme ( $T=1100^{\circ}\text{C}$ ) et isobare ( $P=30\text{kPa}$ ) [Guellali et al., 2002]. En effet, quel que soit le temps de passage, un dépôt de pyrocarbone moyennement anisotrope « MT » de type LFA est toujours présent à la surface du feutre face au flux gazeux, le dépôt hautement anisotrope appelé « HT » et proche du PyC LC apparaissant plus à cœur.

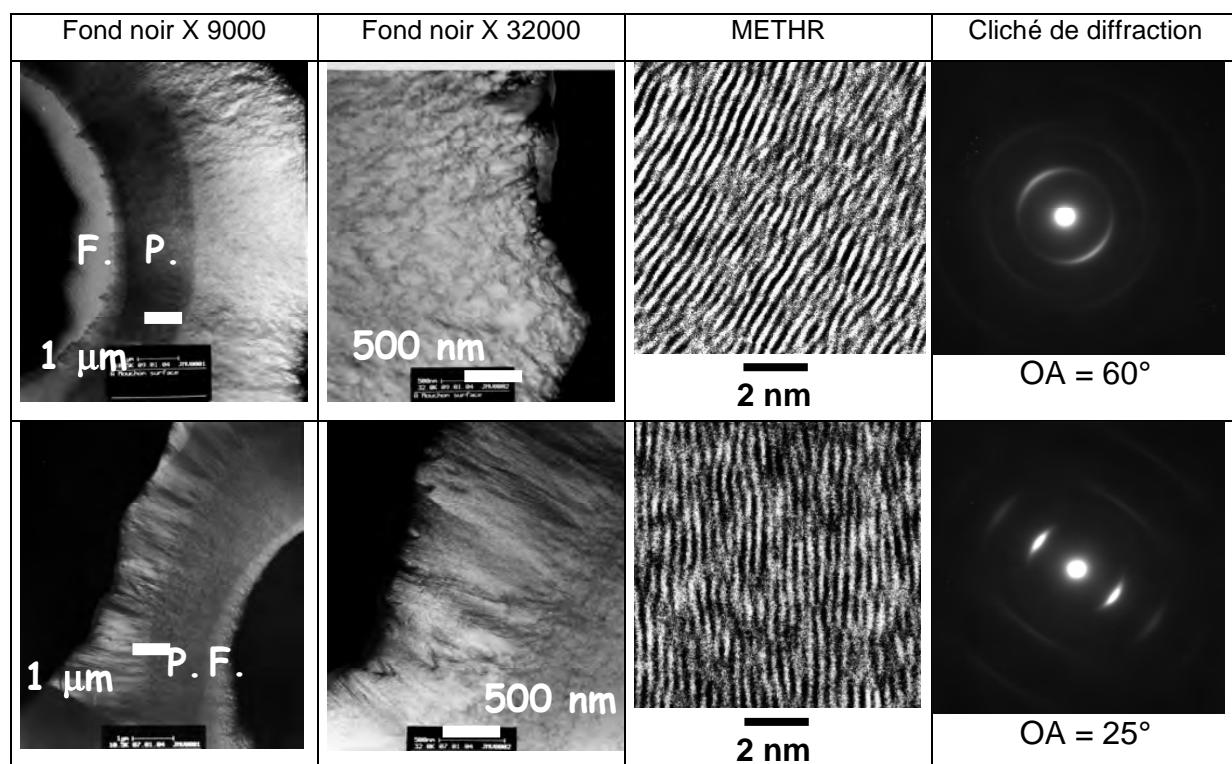
L'ensemble de ces caractérisations par MOLP met en évidence une transition brutale LG $\rightarrow$ LC entre la surface et le cœur de P3, alors que la transition LHA $\rightarrow$ LFA au sein de P1 semble plus progressive et liée à un appauvrissement de la phase gazeuse en espèces réactives. Cet appauvrissement est en effet à l'origine du dépôt de surface anisotrope évoluant à l'intérieur des pores vers un dépôt moins anisotrope.

#### II.4.3/ Observations par MET/DEAS

Les angles d'orientation ont été mesurés en surface pour les préformes P1 et P2, et en surface et à cœur pour la préforme P3. Les valeurs correspondantes sont regroupées dans le tableau 2-7 ci-dessous. L'observation en fond noir, les franges de réseau et les clichés de diffraction sont présentés sur la figure 2-22 pour les pyrocarbones en surface et à cœur de P3. Les valeurs des angles d'orientation sont en accord avec celles fournies dans d'autres études pour les différentes textures [Bourrat et al., 2000; De Pauw et al., 2003 ; Oberlin, 2002]: isotrope OA= 90°, LS (laminaire sombre) 70<OA<90°, LFA et LG 40<OA<70°, LHA 30<OA<40° et LC 20<OA<30°.

Préforme	OA (°)	Microtexture déposée
P1 surface	39	LHA
P2 surface	49	LFA
P3 surface	60	LG
P3 cœur	25	LC

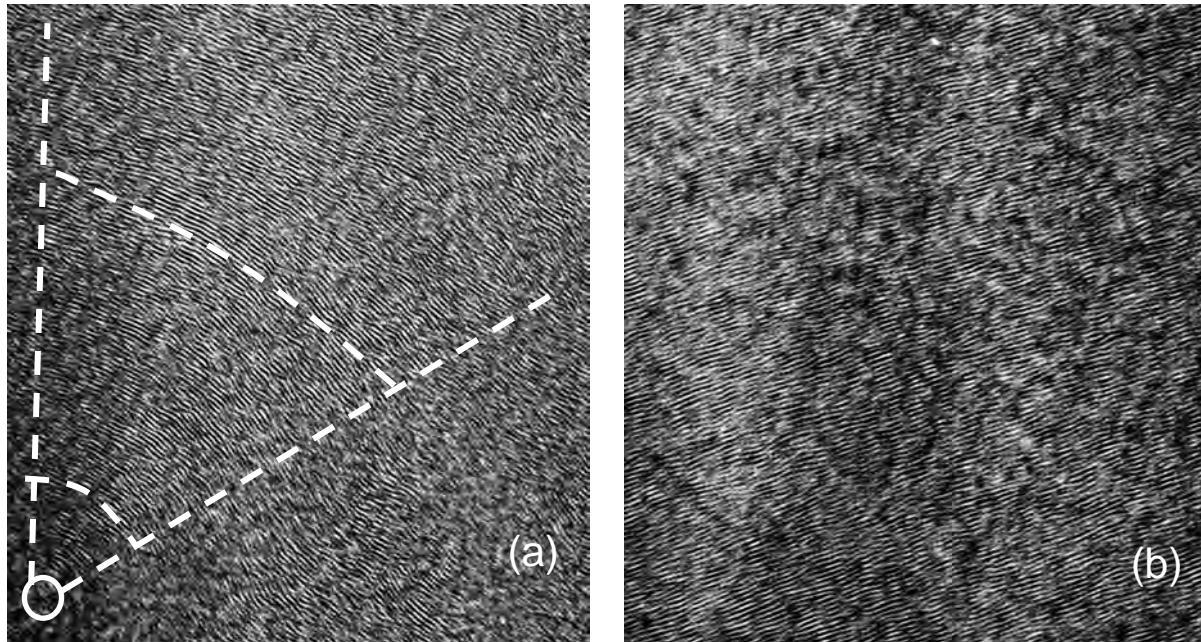
**Tableau 2-7 :** Valeurs des angles d'orientation pour les préformes P1, P2, P3 en surface et P3 à cœur



**Figure 2-22 :** Observation des dépôts associés à P3 en fond noir x 9000 et x 32000, franges de réseau et clichés de diffraction – Micrographies du haut prises en surface de P3, du bas à cœur – P : pré-dépôt et F : fibre

Les pyrocarbones en surface et à cœur de P3 apparaissent comme nettement distincts : le dépôt de surface de type LG présente une faible anisotropie et est constitué de cônes de croissance de large ouverture angulaire, qui se régénèrent les uns les autres dans la matrice (cf. fond noir x 32000), ce qui explique par ailleurs l'aspect lisse de la croix de Malte en MOLP. A l'échelle du réseau la structure est peu fautée, mais à une échelle supérieure des fautes de texture apparaissent, comme le montre la naissance d'un cône de type  $\Omega$  ( cercle) sur le cliché en franges de réseau de la figure 2-23a. Ce type de figure est caractéristique du repliement de couches de graphène sur elles-mêmes (cf. figure 2-24). La croissance du dépôt autour de ces structures engendre la formation d'une texture régénérative au sein du dépôt. Bourrat et al. considèrent que cette texture régénérative est

responsable de la disparition sur l'épaisseur du dépôt de la plupart des cônes traversants qui prennent naissance à la surface du substrat (fibre) [Bourrat et al., 2002].



**Figure 2-23 :** Observations des franges de réseau 002 en surface (a) et à cœur de P3 infiltrée

Le dépôt à cœur est fortement anisotope et est constitué de cônes se propageant dans l'ensemble de l'épaisseur du dépôt. En partant de la surface des fibres, une orientation préférentielle de croissance est sélectionnée de façon similaire à une croissance de type polycristalline observée notamment dans la croissance de diamant [Van der Drift, 1967; Grujicic et Lai, 2000]. Tout comme pour le dépôt de surface, peu de défauts de structure apparaissent à l'échelle locale, mais l'anisotropie est mieux conservée à plus grande échelle, puisqu'aucun cône de croissance à large ouverture angulaire n'est présent comme le montre la micrographie correspondante de la figure 2-23b.



**Figure 2-24 :** Formation de la texture granuleuse régénérative à partir de structures de type  $\Omega$   
(d'après [Bourrat et al., 2002])

En conclusion de ces observations réalisées par METHR, les textures LG et LC présentent une anisotropie équivalente à l'échelle locale, mais se différencient à plus grande échelle où seule la texture LC reste anisotope, et ce une fois que l'orientation privilégiée de croissance est établie.

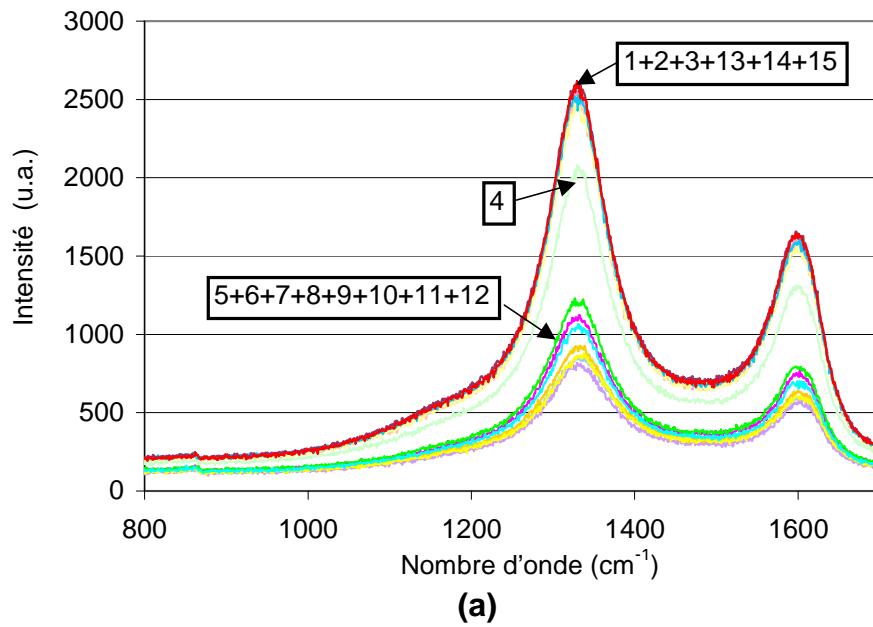
II.4.4/ Observations par microspectroscopie Raman polarisé – préforme P3

La figure 2-25 présente les résultats d'une analyse Raman en différents endroits d'un échantillon prélevé dans la partie interne de la préforme P3 exposée au flux gazeux. Les spectres Raman du premier ordre des deux modes de vibration principaux (bande D et mode E<sub>2g</sub>, aux fréquences respectives de 1300 et 1590 cm<sup>-1</sup>) sont enregistrés avec une polarisation du faisceau perpendiculaire au plan de dépôt. Les mesures des intensités des deux modes indiquent que plus le dépôt est isotrope (points 1, 2, 3, 13, 14 et 15), plus l'intensité résiduelle du signal diffusé est importante. Elles montrent ainsi que l'extrême surface de ce matériau est composée d'un pyrocarbone nettement moins anisotrope qu'à cœur, comme l'avaient souligné auparavant les mesures des angles Ae et OA.

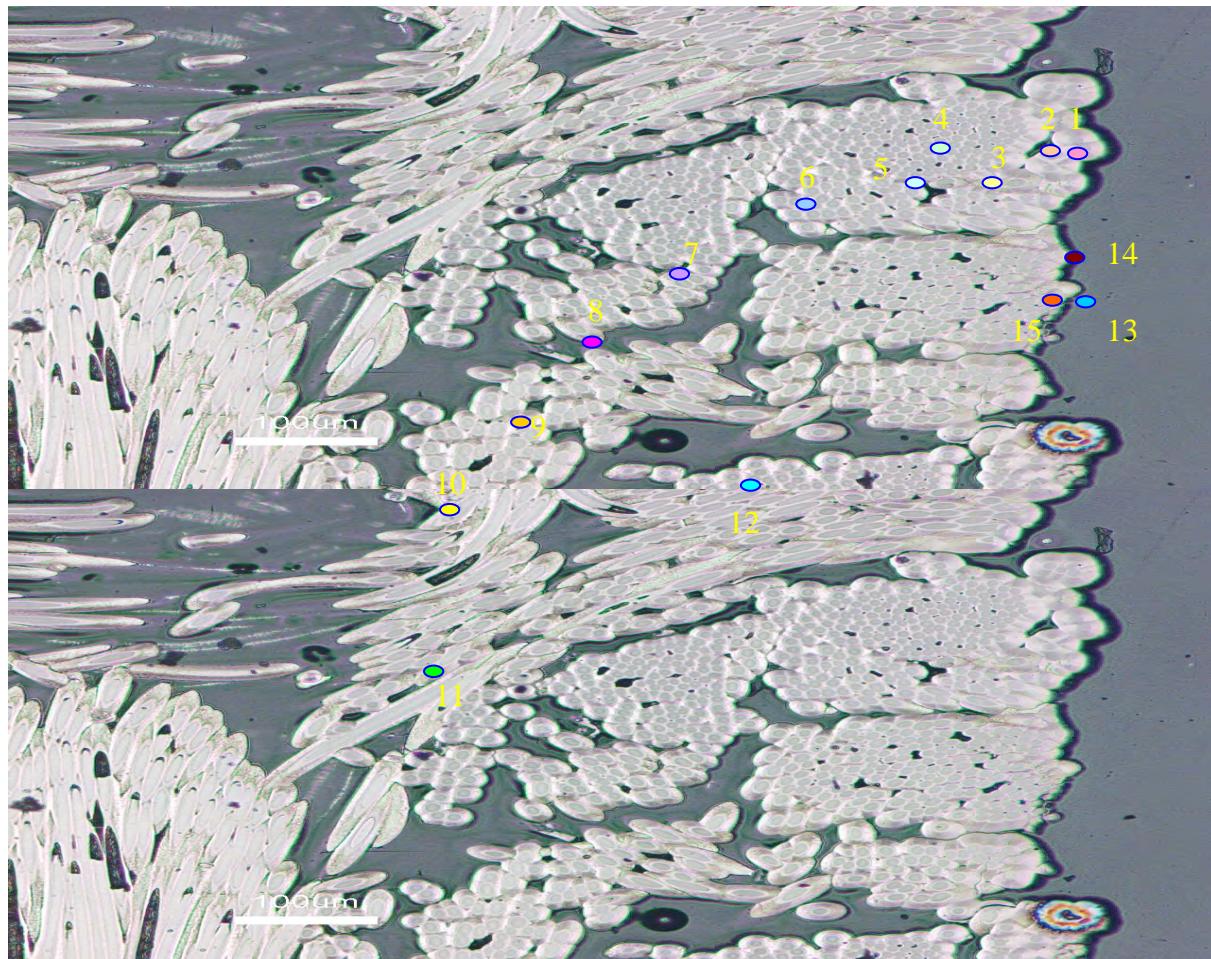
L'analyse de cet échantillon a contribué à l'établissement d'une nouvelle classification des pyrocarbones par Vallerot sur la base de paramètres d'anisotropie de structure et de texture déterminés par analyse Raman en polarisation [Vallerot, 2004]. Puisqu'il est difficile par la seule mesure d'intensité de comparer les pyrocarbones entre eux, car l'état de surface peut varier d'un échantillon à l'autre, Vallerot propose d'ajouter un analyseur avant le spectromètre Raman. Il définit ainsi le rapport d'anisotropie R<sub>A</sub> comme le rapport des intégrales des intensités du signal mesurées sans et avec analyseur sur la gamme 800 – 1850 cm<sup>-1</sup>. Ce rapport représente le paramètre d'anisotropie de texture. La mesure de la largeur à mi-hauteur de la bande D FWHM<sub>D</sub> à la longueur d'onde de 632 nm lui permet de définir le paramètre d'anisotropie de structure. A partir de ces deux paramètres il propose ainsi le diagramme de classification des pyrocarbones FWHM<sub>D</sub> = f(R<sub>A</sub>) présenté à la figure 2-26. Dans cette classification sont localisées les différentes textures des préformes infiltrées dans la présente étude, déposées en surface pour P1 et P2, et à cœur et en surface pour P3.

L'anisotropie de texture est d'autant mieux conservée que la valeur de R<sub>A</sub> est importante et la densité de défauts de structure est d'autant plus grande que FWHM<sub>D</sub> est grand. Dans le cas des PyC LG et LC, les valeurs des paramètres sont cohérentes avec les observations réalisées par MET. En effet, les valeurs de FWHM<sub>D</sub> sont proches, ce qui indique une similarité de structure à l'échelle du réseau, tandis que celles de R<sub>A</sub> sont différentes, ce qui indique une différence de texture et une meilleure conservation de l'anisotropie à plus grande échelle pour le PyC LC (R<sub>A</sub> plus grand).

Il est intéressant également de comparer les PyC LFA et LG, puisque tous deux présentent un faible degré d'anisotropie à grande échelle (visible également en MOLP avec les faibles valeurs de Ae) mais se différencient à l'échelle locale, le PyC LFA présentant davantage de défauts de structure.

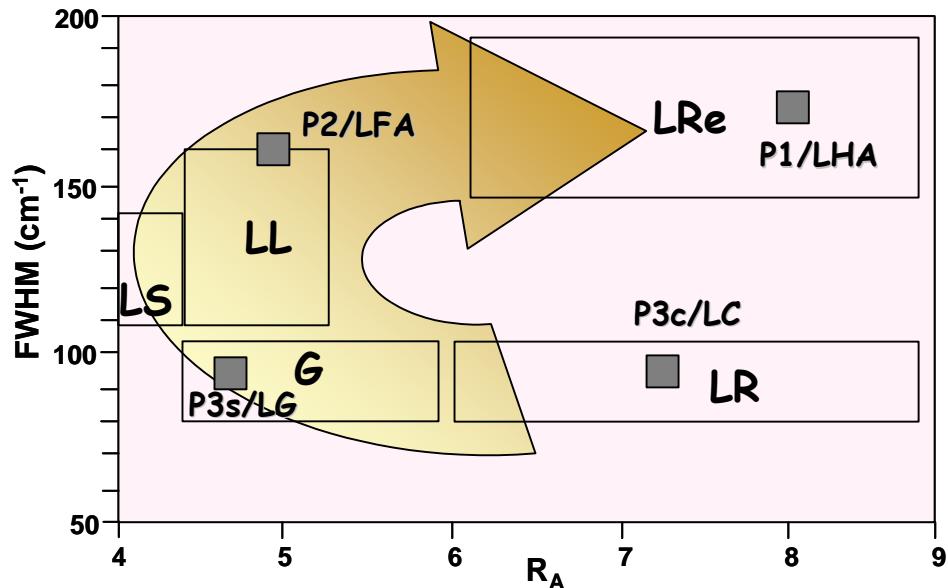


(a)



(b)

**Figure 2-25 :** (a) Spectres Raman du premier ordre du pyrocarbone déposé en différents points (b) de la préforme P3 (avec faisceau perpendiculaire au plan de dépôt)



**Figure 2-26 :** Diagramme  $\text{FWHM}_D = f(R_A)$  de classification des pyrocarbones par microspectroscopie Raman [Vallerot, 2004] – LR : laminaire rugueux, G : granulaire, LS : laminaire sombre, LL : laminaire lisse et LRe : laminaire régénérée (la flèche indique l'augmentation du degré de maturation de la phase gazeuse)

## II.5/ Discussion sur les mécanismes hétérogènes de formation des pyrocarbones laminaires

Les résultats de l'analyse de la phase gazeuse ont mis en évidence le rôle des espèces en  $C_2$  et  $C_3$  dans la formation respective des textures LFA et LC. Les résultats concernant le dépôt LC sont en contradiction apparente avec le postulat du modèle dit « particle-filler », car ni l'acétylène, ni des espèces aromatiques ne semblent impliqués, les conditions d'élaboration correspondant à une phase gazeuse faiblement maturée. Néanmoins cela soulève le problème de l'obtention du pyrocarbone LC à partir de phases gazeuses de composition différente en  $C_2$  ou  $C_3$  en partant du propane ou du méthane. L'observation de la structure des dépôts peut apporter la réponse.

En effet, la caractérisation par MOLP, MET et microspectroscopie Raman a montré que la texture LC est fortement organisée et présente à partir d'une certaine échelle peu de défauts contrairement aux textures LG et LFA. La présence de défauts est communément associée à la formation de cycles à cinq ou sept atomes de carbone, qui entraîne une courbure des couches de graphène [Bourrat, 2001; Dong et Hüttinger, 2002] et ainsi une diminution de l'anisotropie (voir le chapitre III pour une description plus détaillée). En partant de cette observation, des arguments topologiques sur les mécanismes de croissance ont été développés [Vignoles et al., 2004]. Des mécanismes de croissance impliquant des espèces en  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_6$  sont ainsi présentés à la figure 2-27. Ces mécanismes reposent sur l'addition de ces espèces sur des sites de parité différente en nombre d'atomes de C.

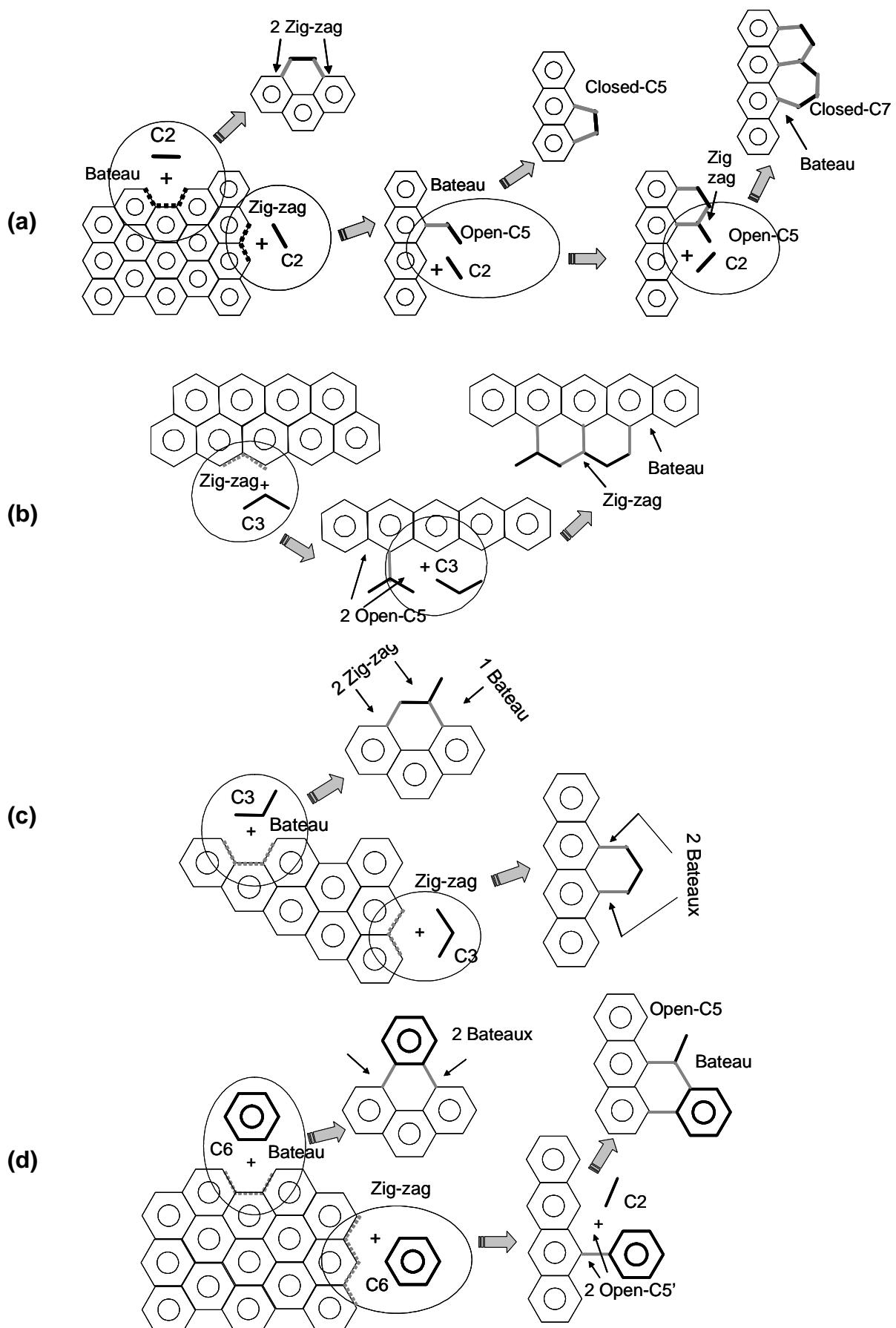
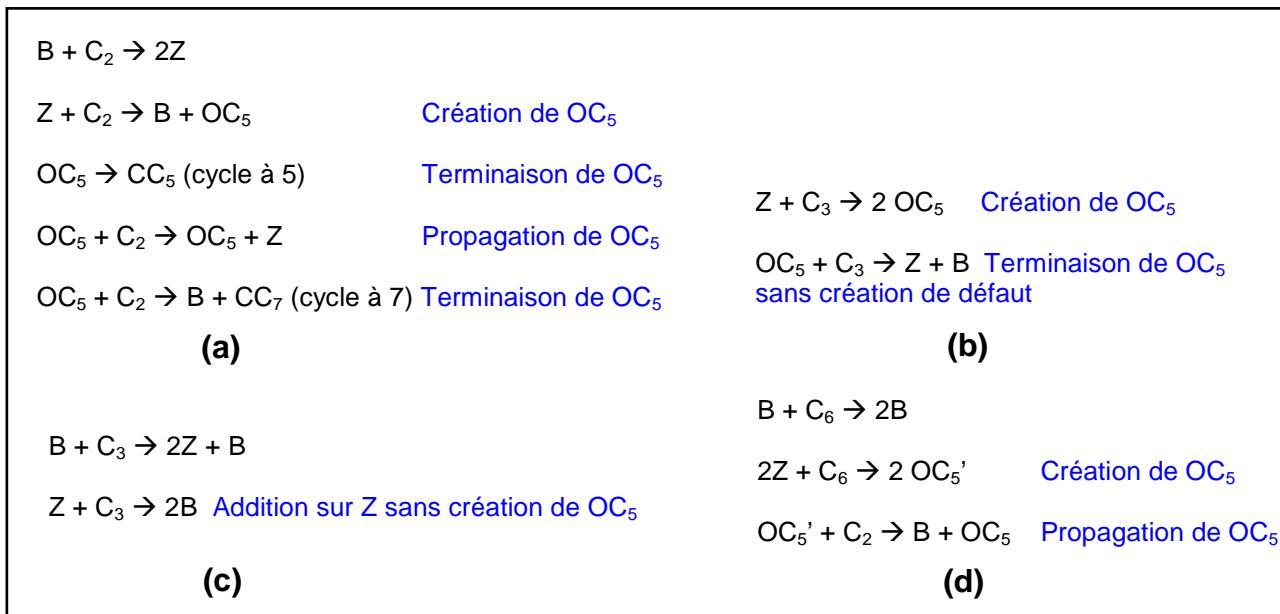


Figure 2-27 : Addition sur un bord de plan de graphène d'espèces en (a) C<sub>2</sub>, (b-c) C<sub>3</sub> et (d) C<sub>6</sub>

Trois types de sites présents sur les bords de plans de graphène sont mis en jeu : les sites « bateaux » B à 4 C, les sites « zig-zag » Z à 3 C et les sites à 5 C appelés Open C<sub>5</sub> ou « OC<sub>5</sub> ». Les sites B et Z sont majoritaires et correspondent à des couches de graphène stables tandis que les sites OC<sub>5</sub>, qui sont des intermédiaires réactionnels, correspondent à des couches de graphène très réactives. Les réactions d'addition des espèces en C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub> interviennent dans des mécanismes de croissance de type « polymère » avec des phases d'initiation, propagation et terminaison. Elles sont regroupées sur la figure 2-28 avec la référence aux mécanismes associés décrits à la figure 2-27.



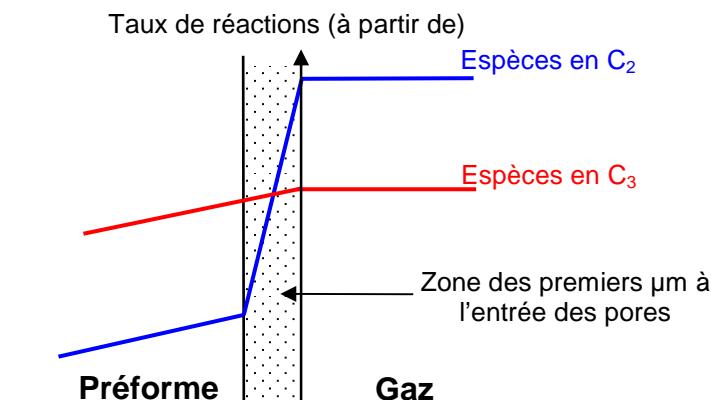
**Figure 2-28 :** Schéma des réactions d'addition impliquant des espèces en (a) C<sub>2</sub>, (b-c) C<sub>3</sub> et (d) C<sub>6</sub> – Les références (a), (b), (c) et (d) correspondent respectivement aux mécanismes des figures 2-27a, 2-27b, 2-27c et 2-27d

L'addition d'une espèce en C<sub>2</sub> ou C<sub>6</sub>, à nombre pair de C, sur un site Z, à nombre impair de C, entraîne la formation d'un site OC<sub>5</sub> (cf. fig. 2-27&28a et 2-27&28d), qui peut se propager ou terminer par un défaut. Si les espèces en C<sub>2</sub> sont en quantité suffisante alors le site OC<sub>5</sub> se propage et termine peu. L'addition d'une espèce en C<sub>2</sub> sur un site Z et conduisant à la formation d'un cycle à 5 C est une des réactions mises en jeu dans le mécanisme HACA de croissance des HAP développé par Frenklach [**Frenklach et Warnatz, 1987**]. A l'opposé, un mécanisme de croissance latérale sans défaut est possible avec une espèce en C<sub>3</sub>, à nombre impair de C (cf. fig. 2-27&28b et 2-27&28c). En particulier, l'addition sur un site B, à nombre pair de C, peut se faire suivant une certaine configuration (cf. fig. 2-27&28c) sans création de site OC<sub>5</sub>.

Ces différentes considérations topologiques montrent que les réactions impliquant les espèces en C<sub>3</sub> ne forment pas de défauts au sein des couches de graphènes, alors que les réactions impliquant les espèces en C<sub>2</sub> ou C<sub>6</sub> sur des sites Z conduisent à la création de sites OC<sub>5</sub> (ou OC<sub>5</sub>', de configuration proche de OC<sub>5</sub>) favorisant ainsi la formation de cycles à 5 C ou éventuellement à 7 C. Le processus de nucléation n'a pas été pris en compte jusqu'à présent, néanmoins il peut être initié à

partir de la formation d'un cycle à 6 C par une réaction de type « Diels-Alder ». Cette réaction peut se faire sur le coin d'un bord de couche entre deux espèces en C<sub>2</sub> de la phase gazeuse et deux carbones de surface. Elle est possible dans des conditions où les espèces en C<sub>2</sub> sont en quantité importante, ce qui est le cas à la fois à partir du méthane (acétylène) et du propane (éthylène). La physisorption d'espèces aromatiques, e.g. le benzène, est également possible dans les conditions ex méthane où la maturation de la phase gazeuse est plus avancée à cause d'une température de dépôt plus élevée.

La transition abrupte de texture LG→LC au sein d'une préforme peut s'expliquer par un mécanisme de dépôt impliquant à la fois des espèces en C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>, et par la forte augmentation de surface disponible lorsque le gaz pénètre dans le milieu poreux. Dans le cas du propane, les espèces en C<sub>2</sub> sont majoritaires dans la phase gazeuse par rapport aux espèces en C<sub>3</sub> et diffusent un peu plus vite du fait de leur masse molaire plus petite. Par ailleurs, les réactions associées aux espèces en C<sub>2</sub> sont probablement plus rapides que celles associées aux espèces en C<sub>3</sub>, puisqu'elles sont davantage favorisées stériquement. Les espèces en C<sub>2</sub> contribuent donc majoritairement au dépôt de surface. Avec la forte surface développée par les pores, ces espèces sont rapidement appauvries et la contribution au dépôt des espèces en C<sub>3</sub> devient prépondérante. Cette transition de texture est schématisée sur la figure 2-29 de manière qualitative en termes de taux de réactions.



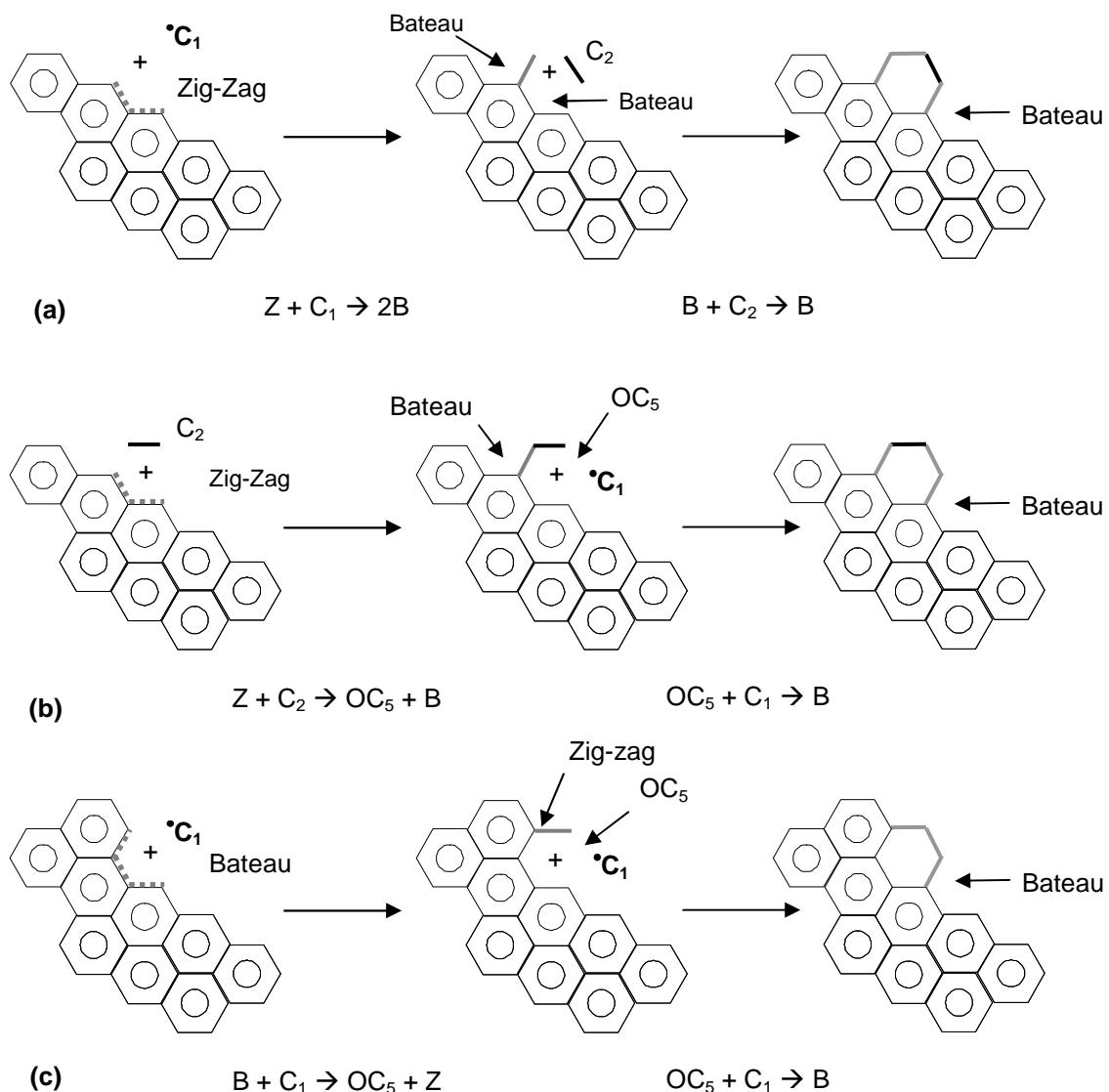
**Figure 2-29 :** Illustration de la participation des espèces en C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> dans les réactions de dépôt  
Conditions d'infiltration de PyC LC ex propane

Dans les cas d'infiltration de PyC LC ex méthane, la présence d'espèces en C<sub>3</sub> n'a pas été mise en évidence dans la phase gazeuse [Becker et Hüttinger, 1998C]. Cependant ces espèces peuvent être produites localement à l'intérieur des pores à travers un processus de catalyse par la surface carbonée elle-même, l'activité chimique de surface du carbone étant fortement liée à sa microstructure [Kang et Wang, 1996].

En effet, dans les conditions de pyrolyse à température élevée (1100°C), les espèces en C<sub>1</sub> issues directement du méthane telles que le radical méthyl CH<sub>3</sub> sont davantage produites [Guéret et al., 1997]. On peut alors envisager l'addition d'une espèce en C<sub>1</sub> sur un site Z suivie de celle d'une espèce en C<sub>2</sub> telle que l'acétylène et conduisant, avec passage par un site B intermédiaire, à la formation d'un site B (cf. figure 2-30a). De façon symétrique, on peut considérer l'addition d'une espèce en C<sub>2</sub> sur un site Z suivie de celle d'une espèce en C<sub>1</sub> et conduisant également, avec passage

par un site  $\text{OC}_5$  intermédiaire, à la formation d'un site B (cf. figure 2-30b). On peut aussi considérer l'addition successive de deux espèces en  $\text{C}_1$  sur un site B conduisant, avec passage par un site  $\text{OC}_5$  intermédiaire, à la formation d'un site B (cf. figure 2-30c).

On peut également prendre en compte certaines réactions de migration le long des bords de plans et de conversion de cycles à 5 en cycles à 6. Ces réactions ont été introduites récemment par Frenklach et al. dans le cadre de la formation des suies [Frenklach et al., 2004], où elles présentent des vitesses suffisamment élevées pour entrer en compétition avec d'autres réactions de surface, les dominant même parfois. Ces différents types de réactions («  $\text{C}_1+\text{C}_2$  /  $\text{C}_2+\text{C}_1$  /  $\text{C}_1+\text{C}_1$  » et migration/conversion) peuvent permettre d'expliquer la formation de PyC LC à partir du méthane.



**Figure 2-30 :** Addition (a) «  $\text{C}_1+\text{C}_2$  » et (b) «  $\text{C}_2+\text{C}_1$  » sur un site Z, et (c) «  $\text{C}_1+\text{C}_1$  » sur un site B

## **II.6/ Conclusion**

Des analyses de la phase gazeuse semi quantitatives (IRTF) en cours de densification et quantitatives (CPG) en CVD/CVI ont été réalisées et ont mis en évidence, parmi les espèces légères identifiées, le rôle des espèces en C<sub>2</sub> (éthylène) dans le dépôt de PyC LFA et celui des espèces en C<sub>3</sub> (propylène) dans le dépôt de PyC LC. Les précurseurs du dépôt LHA n'ont pas pu être déterminés dans cette étude, car les techniques d'analyse de la phase gazeuse employées n'ont pas été suffisamment sensibles pour quantifier ou séparer les espèces lourdes.

Les caractérisations micro – et nano – structurales par microscopie optique et électronique, ainsi que par microspectroscopie Raman, ont contribué à l'établissement de mécanismes de croissance distincts, et plus particulièrement dans le cas du PyC LC qui présente une orientation préférentielle de croissance. En corrélant ces résultats, des arguments topologiques ont été développés et proposés pour expliquer la formation des pyrocarbones LC et LG au sein d'une préforme. Des propositions de précurseurs ont été faites pour le dépôt de ces pyrocarbones à partir du méthane.

Cette étude a donc largement conforté, à travers la mise en évidence expérimentale d'espèces « traceurs d'infiltration », les propositions faites par Le Poche. Elle permet ainsi de préciser la nature des précurseurs effectifs, notamment des pyrocarbones LC et LFA, qui sera confrontée et complétée dans le prochain chapitre à l'aide des résultats de la modélisation des mécanismes de pyrolyse du propane et du méthane.

## **CHAPITRE III**



<b><u>Chapitre III : Modélisation des mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures conduisant au dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI</u></b>	<b>58</b>
<b><u>III.1/ Contexte de la modélisation</u></b>	<b>58</b>
<u>III.1.1/ Equations de conservation mises en jeu dans la modélisation des réacteurs de CVD/CVI</u>	58
<i>a/ Conservation des espèces gazeuses</i>	60
<i>b/ Conservation de la masse</i>	62
<u>III.1.2/ Codes de modélisation d'écoulements réactifs utilisés dans cette étude</u>	62
<u>III.1.3/ Description des mécanismes réactionnels étudiés</u>	66
<b><u>III.2/ Validation des mécanismes homogènes détaillés par confrontation avec les résultats expérimentaux</u></b>	<b>66</b>
<u>III.2.1/ Conditions de pyrolyse</u>	66
<u>III.2.2/ Confrontation des mécanismes homogènes détaillés avec les résultats expérimentaux</u>	67
<i>a/ Pyrolyse du propane – réacteur à parois chaudes isobare : étude semi-quantitative (IRTF)</i>	67
<i>b/ Pyrolyse du propane – réacteur à parois chaudes isobare : étude quantitative (CPG)</i>	71
<i>c/ Pyrolyse du propane – réacteur parfaitement agité : étude quantitative (CPG)</i>	74
<i>d/ Pyrolyse du méthane – réacteur à parois chaudes isobare : étude quantitative (CPG)</i>	79
<b><u>III.3/ Corrélation avec le dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI</u></b>	<b>81</b>
<u>III.3.1/ Analyse des flux réactionnels pour la pyrolyse du propane et du méthane</u>	81
<u>III.3.2/ Confrontation entre le rapport acétylène/benzène et la texture de pyrocarbone déposée à partir des précurseurs méthane et propane</u>	84
<u>III.3.3/ Corrélation entre l'évolution de la phase gazeuse et les microtextures principales déposées à partir du précurseur propane</u>	85
<u>III.3.4/ Corrélation entre l'évolution de la phase gazeuse et les microtextures principales déposées à partir du précurseur méthane</u>	88
<u>III.3.5/ Généralisation sur la parité des précurseurs effectifs des pyrocarbones LC et LFA</u>	90
<b><u>III.4/ Perspectives pour l'élaboration d'un mécanisme hétérogène</u></b>	<b>91</b>
<u>III.4.1/ Description de la surface</u>	91
<u>III.4.2/ Calcul des constantes cinétiques hétérogènes</u>	94
<b><u>III.5/ Conclusion</u></b>	<b>96</b>



### **III/ Modélisation des mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures conduisant au dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI**

L'objectif de cette étude consiste à développer une stratégie de modélisation des mécanismes de pyrolyse intervenant dans le dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI. Il s'agira pour cela d'étendre le schéma cinétique détaillé de pyrolyse du propane développé au LCTS [**Descamps 1999 et 2001**] au précurseur méthane. Les schémas cinétiques détaillés impliquant ces deux précurseurs seront introduits dans un premier temps dans plusieurs configurations de réacteurs de laboratoire ( $\varnothing$ D et 1D) et validés par confrontation à des analyses expérimentales de la phase gazeuse. Les résultats de ces modélisations seront ensuite corrélés de façon plus large au dépôt des microtextures principales LC/LFA/LHA. Enfin, des axes d'étude seront proposés à partir de ces corrélations et des résultats du chapitre précédent pour la modélisation des mécanismes hétérogènes.

#### **III.1/ Contexte de la modélisation**

Dans le but d'optimiser les conditions de dépôt de couches minces, de nombreux travaux ont été effectués sur la modélisation des procédés CVD. Les processus physico-chimiques de transport et de réaction mis en jeu à l'intérieur d'un four de CVD ont été décrits à la figure 1-1 du chapitre I. En règle générale, la description d'un procédé de CVD est surtout limitée par la connaissance des modèles chimiques réactionnels, en particulier de celle des paramètres cinétiques. Les phénomènes hydrodynamiques sont mieux maîtrisés et un grand nombre de modèles complets de description des réacteurs de CVD ont été développés (e.g. [**Ern et al., 1996**], [**De Jong et Meyyappan, 1995**], [**Kleijn et Werner, 1993**]...). Par comparaison avec les travaux sur les procédés CVD, il existe moins de travaux sur la modélisation des procédés CVI. Néanmoins l'étude présentée dans ce chapitre ne concerne pas les spécificités du milieu poreux.

Dans le contexte de la modélisation du dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI, un certain nombre de travaux ont été décrits dans la littérature, essentiellement à partir des précurseurs méthane (e.g. [**Birakayala et Evans, 2002; Bammidipati et al., 1996**] et propane (e.g. [**Descamps, 1999 et 2001; Reuge, 2002**]). L'étude décrite dans ce chapitre s'appuiera très fortement sur la modélisation globale réalisée par Descamps, dans le cadre de la pyrolyse du propane dans le réacteur de CVD décrit au chapitre II. Cette modélisation met en jeu un mécanisme chimique homogène détaillé conduisant à la formation des premiers HAP décrit au paragraphe III.1.3.

##### **III.1.1/ Equations de conservation mises en jeu dans la modélisation des réacteurs de CVD/CVI**

De manière générale, la modélisation mathématique du procédé de CVD nécessite la résolution du système d'équations différentielles associées aux différentes grandeurs conservatives. Une description pertinente des grandeurs conservatives peut se faire en séparant quatre termes, représentant :

- l'évolution temporelle,

- la convection,
- la diffusion,
- la production locale

L'équation générale de conservation s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{\partial \rho\alpha}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho v\alpha) + \nabla \cdot (D_\alpha \nabla \phi(\alpha)) + S_\alpha \quad \text{EQ. 1}$$

où  $\alpha$  est l'inconnue correspondant à la grandeur conservative considérée par unité de masse ;  $\frac{\partial \rho\alpha}{\partial t}$  est la variation temporelle de cette grandeur;  $\nabla \cdot (\rho v\alpha)$  est son transport par convection;  $\nabla \cdot (D_\alpha \nabla \phi(\alpha))$  son transport par diffusion (où  $\phi$  est un opérateur mathématique, souvent l'opérateur unité); et  $S_\alpha$  le terme source de cette grandeur.

Les grandeurs conservatives mises en jeu sont :

- $\rho$  : la densité totale pour la conservation de la masse,
- $\rho v$  : pour la quantité de mouvement,
- $\rho e$  : pour la conservation de l'énergie (où  $e$  est l'énergie par unité de masse,  $\rho e$  se décompose en énergie interne et énergie cinétique),
- $\rho_i$  : la densité des espèces pour la conservation des espèces

Les variables et grandeurs globales du mélange utilisées dans les équations de conservation décrites ci-après sont regroupées dans le tableau 3-1.

Variables utilisées dans ces équations	Grandeurs globales du mélange
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\rho_i</math> : densité de l'espèce <math>i</math>,</li> <li>- <math>C_i</math> : concentration de l'espèce <math>i</math>,</li> <li>- <math>P_i</math> : pression partielle de l'espèce <math>i</math>,</li> <li>- <math>x_i</math> : fraction molaire de l'espèce <math>i</math>,</li> <li>- <math>\omega_i</math> : fraction massique de l'espèce <math>i</math>,</li> <li>- <math>M_i</math> : masse molaire de l'espèce <math>i</math>,</li> <li>- <math>v_i</math> : vecteur vitesse de l'espèce <math>i</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>v</math> : vecteur vitesse,</li> <li>- <math>\rho</math> : densité totale,</li> <li>- <math>P</math> : pression totale,</li> <li>- <math>\bar{M}</math> : masse molaire moyenne,</li> <li>- <math>C</math> : concentration molaire moyenne,</li> <li>- <math>T</math> : température</li> </ul>

**Tableau 3-1** : Variables et grandeurs globales du mélange utilisées dans les équations de conservation

Les grandeurs moyennes sont définies par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \\ C = \sum_{i=1}^n C_i \\ P = \sum_{i=1}^n P_i \\ \bar{M} = \sum_{i=1}^n x_i M_i \\ v = \sum_{i=1}^n \omega_i v_j \end{array} \right.$$

(Quelques) relations entre les différentes grandeurs :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho = C \bar{M} = \frac{P \bar{M}}{RT} \\ C_i = x_i C = \frac{x_i P}{RT} \\ P_i = x_i P \\ \rho_i = \omega_i \rho \\ \omega_i = x_i \frac{M_i}{\bar{M}} \end{array} \right.$$

Dans la mesure où les modélisations entreprises dans cette étude correspondent à des géométries simples de réacteurs ( $\varnothing D$  et  $1D$ ), le calcul se limite à la résolution des équations de conservation de la masse et de conservation des espèces. En effet, l'équation de conservation de l'énergie n'est pas résolue car la température est fixée dans les différents réacteurs et on ne cherche pas à déterminer les flux d'énergie. L'équation de conservation de la quantité de mouvement (équation de Navier-Stokes) n'est résolue, ni en  $\varnothing D$  car les phénomènes de transport ne sont pas pris en compte, ni en  $1D$  car le transfert radial de quantité de mouvement n'est pas considéré. Dans ce qui suit, nous ne décrirons donc que les équations de conservation des espèces gazeuses (la chimie hétérogène n'est pas prise en compte dans les schémas cinétiques détaillés) et de conservation de la masse.

#### a/ Conservation des espèces gazeuses

Il s'agit de l'équation maîtresse dans la modélisation des procédés de CVD/CVI, dans la mesure où elle représente le couplage des phénomènes de transport et des processus chimiques. L'équation de conservation d'une espèce  $i$  s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot j_i^t = S_i \quad \text{EQ. 2}$$

où  $j_i^t$  est le flux massique total de l'espèce  $i$ . Ce flux peut se décomposer en deux contributions : convective  $j_i^C$  et diffusive  $j_i^D$ . Le flux convectif  $j_i^C$  est dit non séparatif car il transporte toutes les espèces gazeuses de la même façon. Il est défini par la quantité de matière traversant une surface donnée par unité de temps :

$$j_i^C = \rho_i v \quad \text{EQ. 3}$$

Le flux diffusif  $j_i^D$  est dit séparatif car il entraîne un mouvement différent pour chacune des espèces. Il s'exprime par :

$$j_i^D = \rho_i v_i^D = \rho_i (v_i - v) \quad \text{EQ. 4}$$

où  $v_i^D$  est la vitesse de diffusion de l'espèce  $i$  et  $v$  la vitesse barycentrique (vitesse du centre de masse). Par définition la somme des flux diffusifs est nulle. L'équation de conservation d'une espèce  $i$  s'écrit alors :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i v + j_i^D) = S_i \quad \text{EQ. 5}$$

Le flux diffusif se décompose en deux composantes liées au gradient de fraction molaire  $\nabla x_i$  (diffusion ordinaire ou multicomposant) et au gradient de température  $\nabla T$  (thermodiffusion ou effet Soret). Le flux diffusif généré par la diffusion ordinaire prend la forme suivante:

$$j_i^D = -\frac{C^2}{\rho} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij}^* \left[ \nabla x_j + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla P}{P} \right] \quad \text{EQ. 6}$$

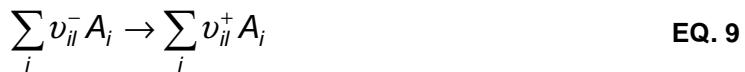
Les coefficients  $D_{ij}^*$  sont appelés coefficients de diffusion multicomposant et dépendent de la composition du mélange gazeux [Hirschfelder et al., 1963]. Ils peuvent également tenir compte de l'aspect raréfié du gaz. Le gradient de pression étant négligeable devant la pression dans le milieu libre, l'équation 6 se simplifie ainsi:

$$j_i^D = -\frac{C^2}{\rho} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij}^* \nabla x_j \quad \text{EQ. 7}$$

Le flux diffusif généré par la thermodiffusion s'exprime par :

$$j_i^T = -D_i^T \frac{\nabla T}{T} \quad \text{EQ. 8}$$

Les coefficients  $D_i^T$  sont appelés coefficients de thermodiffusion. Dans notre étude, ce flux sera toujours négligé. Enfin, les termes sources  $S_i$  présents dans l'équation de conservation des espèces gazeuses nommées  $A_i$  correspondent aux termes de production ou de consommation des espèces déterminés à partir des lois cinétiques élémentaires décrivant le mécanisme réactionnel. Ainsi pour une réaction élémentaire  $I$ , cette loi et le terme source correspondant de l'espèce  $i$  s'écrivent :



$$S_i^l = v_{il} k_l \prod_j C_j^{v_{jl}} \quad \text{EQ. 10}$$

où  $C_i$  est la concentration de l'espèce  $i$ ,  $v_{il}$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $i$  dans la réaction  $l$  : il est noté  $v_{il}^-$  pour un réactif et  $v_{il}^+$  pour un produit ;  $k_l$  est la vitesse de la réaction  $l$ .

Le terme source global de l'espèce  $i$  s'écrit donc en fonction de l'ensemble des  $nreac$  réactions :

$$S_i = \sum_{l=1}^{nreac} v_{il} k_l \prod_j C_j^{v_{jl}} \quad \text{EQ. 11}$$

En termes de fractions molaires, l'équation de conservation de l'espèce  $i$  s'écrit donc, à l'état stationnaire et en tenant compte des simplifications de notre étude :

$$\nabla \cdot (x_i M_i Cv) - \nabla \cdot \left( \frac{C}{M} \sum_{j=1}^n M_i M_j D_{ij}^* \nabla x_j \right) = \sum_{l=1}^{nreac} v_{il} k_l \prod_j (x_j C)^{v_{jl}} \quad \text{EQ. 12}$$

#### b/ Conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse (ou équation de continuité) correspond à la somme des équations de conservation des espèces et s'écrit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho V) = 0 \quad \text{EQ. 13}$$

Dans le cas d'un écoulement stationnaire, l'équation de continuité correspond donc à une conservation de la quantité  $\rho V$ .

#### III.1.2/ Codes de modélisation d'écoulements réactifs utilisés dans cette étude

Les différents codes de modélisation d'écoulements réactifs *Senkin*, *Aurora* et *Kinvf* utilisés dans cette étude sont brièvement décrits dans le tableau 3-2 regroupant leurs caractéristiques principales. Le code *Kinvf* est un code libre développé par Descamps [**Descamps, 1999**], les autres codes *Senkin* et *Aurora* sont des codes commerciaux issus de la suite de logiciels *Chemkin v3.6* (Reaction Design – Sandia Laboratories). Dans le cadre des modélisations par les codes *Kinvf* (tube 1D) et *Aurora* (réacteur parfaitement agité/PSR<sup>a</sup>), les procédés sont étudiés à l'état stationnaire ou quasi-stationnaire, les termes d'accumulation ne sont donc pas pris en compte. A l'inverse les simulations ØD réalisées par le code *Senkin* portent sur l'évolution au cours du temps d'un mélange gazeux homogène dans un système fermé isotherme/isobare. En outre, les termes de transport (convection/diffusion) ne sont pas pris en compte dans les codes *Aurora* et *Senkin*.

---

<sup>a</sup> PSR : Perfectly Stirred Reactor

Le code *Kinvf* permet la modélisation d'un réacteur monodimensionnel, c'est-à-dire que les effets radiaux sont négligés. Il n'est cependant pas traité comme un réacteur piston, puisqu'il y a possibilité de transfert de matière par diffusion. L'effet des réactions chimiques sur l'énergie du système et l'effet du champ de vitesse sur celui de la température sont négligés. La température est imposée le long du réacteur et l'équation de l'énergie n'est donc pas résolue. Les coefficients de diffusion binaire intervenant dans la description de la diffusion multicomposant sont déterminés suivant la méthode de Fuller [Reid et al., 1987]. Cette méthode est basée sur des constantes empiriques déterminées à partir de données expérimentales et consiste à exprimer les coefficients  $D_{ij}^*$  sous la forme :

$$D_{ij}^*(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{0.00143T^{1.75}}{P\sqrt{M_{ij}}((\Sigma_v)_i^{1/3} + (\Sigma_v)_j^{1/3})} \quad \text{EQ. 14}$$

où les  $\Sigma_v$  sont les volumes moléculaires de diffusion des espèces déterminés par sommation des volumes atomiques de diffusion des éléments constitutifs ;  $M_{ij}$  est la masse molaire réduite des deux espèces  $i$  et  $j$  :

$$M_{ij} = 2 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{-1} \quad \text{EQ. 15}$$

Reid et al. recommandent cette méthode pour les gaz à basse pression (ce qui est le cas dans nos études où  $P$  ne dépasse pas 1 bar) et rapportent une erreur moyenne de 5% par rapport aux mesures expérimentales [Reid et al., 1987]. Les conditions aux limites utilisées dans les modélisations 1D sont regroupées dans le tableau 3-3.

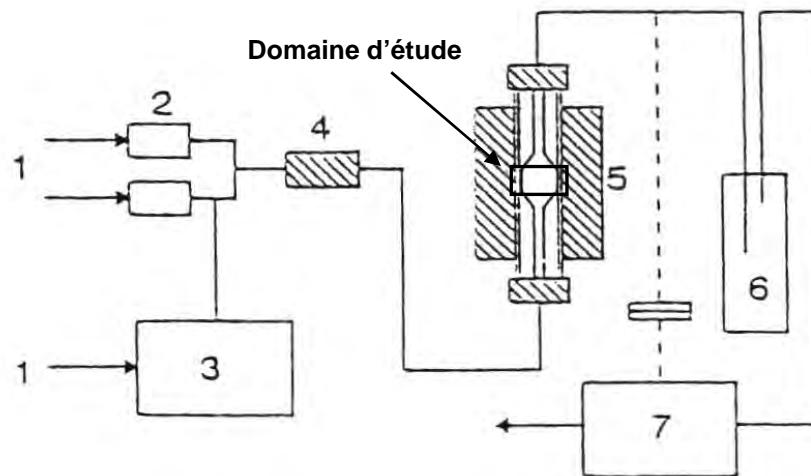
Dans le cadre des simulations 1D par *Kinvf*, l'implémentation des mécanismes chimiques ne peut se faire qu'avec des réactions irréversibles, tandis que pour les simulations ØD par *Aurora* et *Senkin*, des réactions irréversibles et/ou réversibles peuvent être prises en compte. Pour ce dernier type de réactions, les constantes cinétiques des réactions inverses sont calculées à l'aide des constantes des réactions directes et des données thermodynamiques (capacité calorifique, enthalpie et entropie standard de formation) des espèces mises en jeu. Dans la suite de logiciels *Chemkin*, ces données thermodynamiques sont estimées par interpolation polynomiale en fonction de la température (polynômes NASA [Gordon et McBride, 1971]).

Les simulations ØD par le code *Senkin* ne sont pas comparées directement à des données expérimentales mais elles permettent de réaliser des études en flux réactionnels (cf. paragraphe III.3.1). Les réacteurs modélisés par les codes *Kinvf* et *Aurora* correspondent à des réacteurs de laboratoire de dépôt du PyC par CVD/CVI, pour lesquels on dispose de données expérimentales permettant la validation des mécanismes détaillés. Pour l'étude de la pyrolyse du propane dans un réacteur isobare à parois chaudes, il s'agit ainsi du réacteur de CVD/CVI décrit dans le chapitre II. Dans le cas de la pyrolyse du propane dans un réacteur parfaitement agité, il s'agit du réacteur utilisé par Ziegler [Ziegler, 2004] (cf. chapitre II).

Code	Type de réacteur modélisé	Géométrie réacteur	Schéma de discréttisation	Résolution du système d'équations	Coefficients de diffusion multicomposant	Données thermodynamiques	Implémentation mécanismes chimiques
<b>Senkin</b> (suite Chemkin)	Réacteur fermé isotherme/isobare	ØD	Différences finies	Solveur DASSL (Differential Algebraic System Solver) basé sur la méthode de Newton [Petzold, 1982]	–	Polynômes en T (Forme NASA) pour calcul des constantes cinétiques inverses [Gordon et McBride, 1971]	Réactions réversibles ou irréversibles (unités: mol, cm, J/cal, s)
<b>Aurora</b> (suite Chemkin)	Réacteur ouvert parfaitement agité isotherme/isobare	ØD	Différences finies	Solveur DASSL (Differential Algebraic System Solver) basé sur la méthode de Newton [Petzold, 1982]	–	Polynômes en T (Forme NASA) pour calcul des constantes cinétiques inverses [Gordon et McBride, 1971]	Réactions réversibles ou irréversibles (unités: mol, cm, J/cal, s)
<b>Kinvf</b>	Réacteur à parois chaudes isobare	1D	Volumes finis Formulation implicite	Solveur basé sur les algorithmes de Newton-Raphson et de Thomas [Descamps, 1999]	Approximation par méthode de Fuller [Reid et al., 1987]	–	Réactions irréversibles (unités: mol, m, J, s)

**Tableau 3-2 :** Caractéristiques des codes de modélisation d'écoulements réactifs utilisés dans l'étude

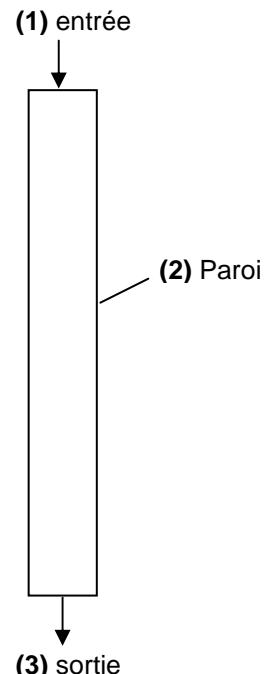
Pour la pyrolyse du méthane, le réacteur modélisé correspond au dispositif utilisé par Becker et Hüttinger dans leur série d'études du dépôt de pyrocarbone à partir de différents précurseurs hydrocarbures [Becker et Hüttinger, 1998 A, B et C]. Il s'agit d'un réacteur tubulaire vertical à parois chaudes présentant une zone chaude cylindrique de diamètre 22mm et longueur 20mm (cf. figure 3-1). C'est cette zone chaude cylindrique qui est prise en compte dans la modélisation du réacteur et dans laquelle est défini le temps de passage. Le rapport S/V de ce réacteur est de  $1,82 \text{ cm}^{-1}$  contre  $1,18 \text{ cm}^{-1}$  pour notre dispositif décrit au chapitre II.



**Figure 3-1 :** Schéma du dispositif de CVD utilisé par Becker et Hüttinger : (1) Alimentation des gaz, (2) débitmètres massiques, (3) saturateur, (4) chambre de mélange, (5) réacteur, (6) piéges cryogéniques et (7) appareil CPG d'analyse de la phase gazeuse [Becker et Hüttinger, 1998 A]

Zone	Vitesse	Température	Pressions partielles
(1)	$v$ avec profil plat imposé	$T$ imposée	$P_i$ imposée
(2)	$v = 0$ ou flux de Stefan pour $v$ perpendiculaire lié aux réactions hétérogènes (si présentes)	$T$ imposée	$P_i$ modifiée par réactions hétérogènes (si présentes) $j_i \cdot n = R_i^{het}$
(3)	$\nabla v = 0$	$\nabla T = 0$	$\nabla P_i = 0$

**Tableau 3-3 :** Conditions aux limites pour la modélisation 1D par  $Kinvf$  des réacteurs de CVD/CVI



### III.1.3/ Description des mécanismes réactionnels étudiés

La pyrolyse des hydrocarbures, qui précède le dépôt de pyrocarbone, est une suite de réactions homogènes complexes suivant le processus dit de « maturation » [Dupel, 1993 ; Descamps, 1999] : (i) le craquage des précurseurs initiaux en espèces plus réactives et/ou plus légères, (ii) la recombinaison de ces espèces en composés aromatiques légers (e.g. benzène, toluène ou naphtalène), et (iii) la formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques par des mécanismes d'addition et de condensation.

Le mécanisme ex-propane est celui développé par Descamps dans le cas de la pyrolyse du propane, qui a été notamment établi par confrontation qualitative à des analyses expérimentales de la phase gazeuse réalisées dans le réacteur décrit au chapitre II [Descamps, 1999 et 2001]. Il comporte 40 espèces (cf. annexes 2a et 2b) jusqu'au naphtalène ( $C_{10}H_8$ ) et 133 réactions (cf. annexe 3). Un mécanisme décrivant la pyrolyse du méthane a été développé en reprenant un certain nombre de réactions et d'espèces du mécanisme ex-propane, mais en rajoutant également d'autres espèces (en particulier des espèces plus déshydrogénées ou plus réactives comme les carbènes  $^5CH_2$  et  $^1CH_2$ ) et d'autres réactions issues de bases de données cinétiques de la littérature, la plupart provenant d'études de combustion, e.g. [Leung et Lindstedt, 1995], [Frenklach et Wang, 1991] et [GRI, 1999]. Afin d'illustrer ce point, les réactions décrivant le sous-mécanisme  $C_0$ - $C_2$  sont présentées en annexe 4. Ces espèces et réactions supplémentaires doivent être prises en compte dans les conditions de pyrolyse du méthane où la température est plus élevée que dans le cas du propane (par exemple de 150°C dans les conditions d'étude de l'ICT), favorisant ainsi les réactions de déshydrogénéation et la formation d'intermédiaires radicalaires. Ce mécanisme a été développé de façon à reproduire correctement les évolutions expérimentales de concentration des espèces légères majoritaires (cf. paragraphe III.2.2.d), sans s'attacher à une représentation précise de la concentration des espèces plus lourdes. Enfin ce mécanisme ainsi complété pour le méthane reste valide pour la représentation des espèces légères majoritaires dans le cas du propane.

### III.2/ Validation des mécanismes homogènes détaillés par confrontation avec les résultats expérimentaux

#### III.2.1/ Conditions de pyrolyse

Les données expérimentales servant à la validation des différents mécanismes sont issues d'analyses de la phase gazeuse :

- dans le cas de la pyrolyse du propane dans le réacteur isobare à parois chaudes, par spectroscopie IRTF [Le Poche, 2003] et par chromatographie gazeuse sur des prélèvements en sortie de réacteur (cf. chapitre II),
- dans le cas de la pyrolyse du propane dans le réacteur parfaitement agité (travaux réalisés au DCPR, Nancy), par chromatographie gazeuse en sortie de réacteur [Ziegler, 2004],

- dans le cas de la pyrolyse du méthane dans le réacteur isobare à parois à chaudes (travaux réalisés à l'ICT, Karlsruhe), par chromatographie gazeuse en sortie de réacteur [Becker et Hüttinger, 1998C].

L'ensemble des conditions de température, pression et temps de passage explorées est regroupé dans le tableau 3-4.

Réacteur	Précureur	Pression (kPa)	Température zone chaude (°C)	Temps de passage (s)	Analyses de la phase gazeuse	Code de simulation
Parois chaudes isobare	Propane (100%)	0,5 ; 2,0 et 5,0	950	$1,0 \cdot 10^{-3}$ à 3	IRTF et CPG (LCTS)	Kinvf
Parfaitement agité isotherme/isobare	Propane/Azote (13/87)	2,6	900 à 1050	0,5 à 4	CPG (DCPR)	Aurora
Parois chaudes isobare	Méthane/Argon (5 à 35/ 65 à 95)	100	1100	$5,0 \cdot 10^{-2}$ à 1	CPG (ICT)	Kinvf

**Tableau 3-4 :** Conditions de pyrolyse utilisées dans les études servant à la validation des mécanismes détaillés

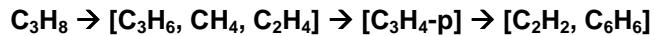
### III.2.2/ Confrontation des mécanismes homogènes détaillés avec les résultats expérimentaux

#### a/ Pyrolyse du propane – réacteur à parois chaudes isobare : étude semi-quantitative (IRTF)

L'étude comparative porte sur l'évolution des concentrations en sortie de réacteur de 7 espèces (propane, méthane, propylène, éthylène, propyne, acétylène et benzène) en fonction du temps de passage. Le modèle de départ a été testé à différentes pressions (0,5 ; 2 et 5 kPa) avec un profil de température fixé (température moyenne en zone chaude de 950°C). La gamme de temps de passage choisie varie de 0,001 à 3s. Les pressions partielles calculées pour  $P=0,5$  ; 2,0 et 5,0kPa sont comparés respectivement sur les figures 3-2, 3-3 et 3-4 à des analyses IRTF dans des conditions similaires [Le Poche, 2003], la gamme de temps de passage expérimentale étant moins étendue du fait de la limitation technique des débitmètres.

La loi de Beer-Lambert, selon laquelle l'absorbance est proportionnelle à la concentration, s'applique dans les gaz sous faible pression. Par ailleurs les résultats obtenus numériquement montrent que les pressions partielles sont globalement constantes dans la partie aval du réacteur. Les absorbances IR des différentes espèces, qui résultent de l'intégration du signal le long du four, sont donc normalisées et comparées aux pressions partielles calculées, qui sont également normalisées. Cette normalisation est réalisée par rapport à la valeur maximale obtenue sur toute la gamme de temps de passage. Elle permet ainsi de s'affranchir du facteur d'échelle des concentrations lié à la gamme de pression retenue (de 0,5 à 5kPa).

Les profils d'évolution des différentes espèces sont bien reproduits, l'ordre d'apparition des espèces donné par le modèle 1D est identique aux résultats expérimentaux. Il correspond au processus de maturation de la phase gazeuse conduisant à la formation d'hydrocarbures de plus en plus insaturés et illustré par la séquence :



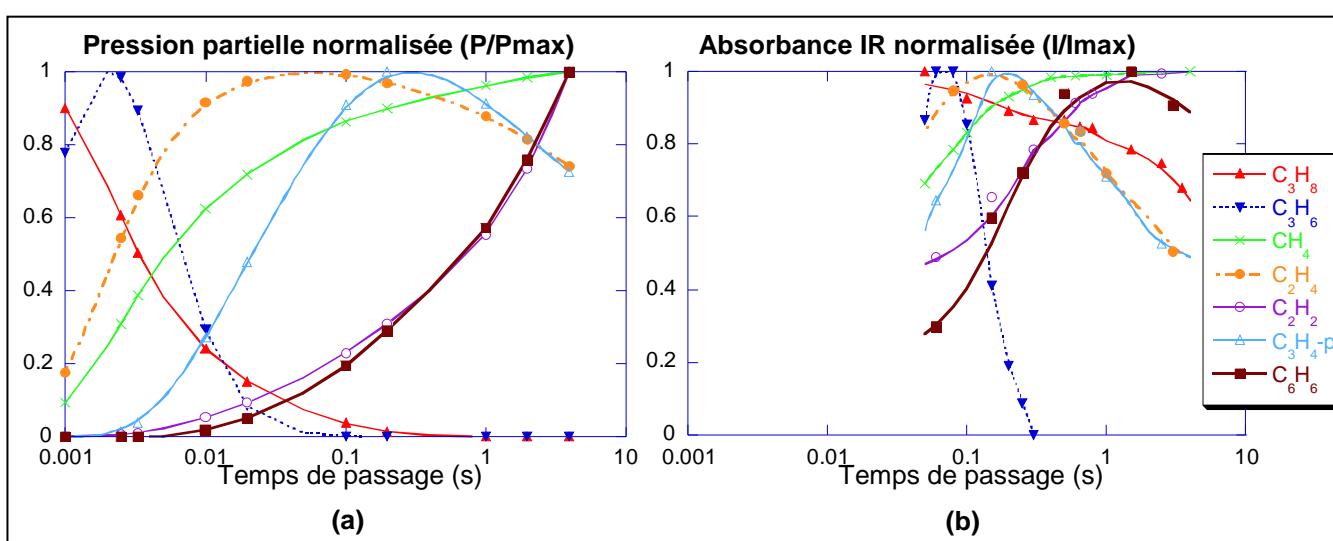
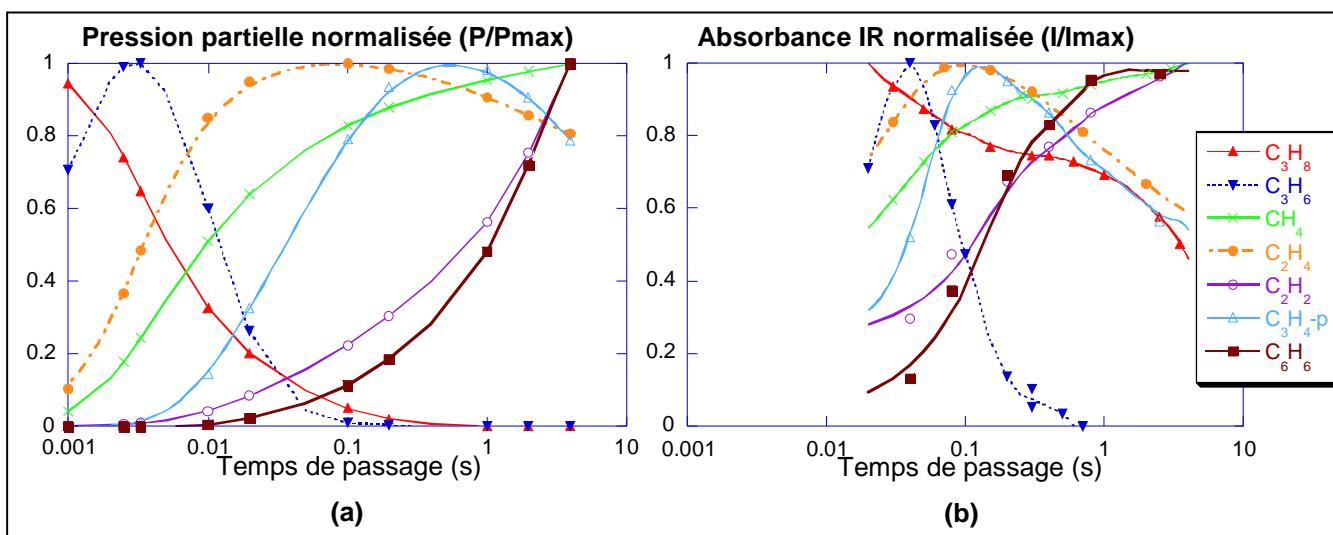
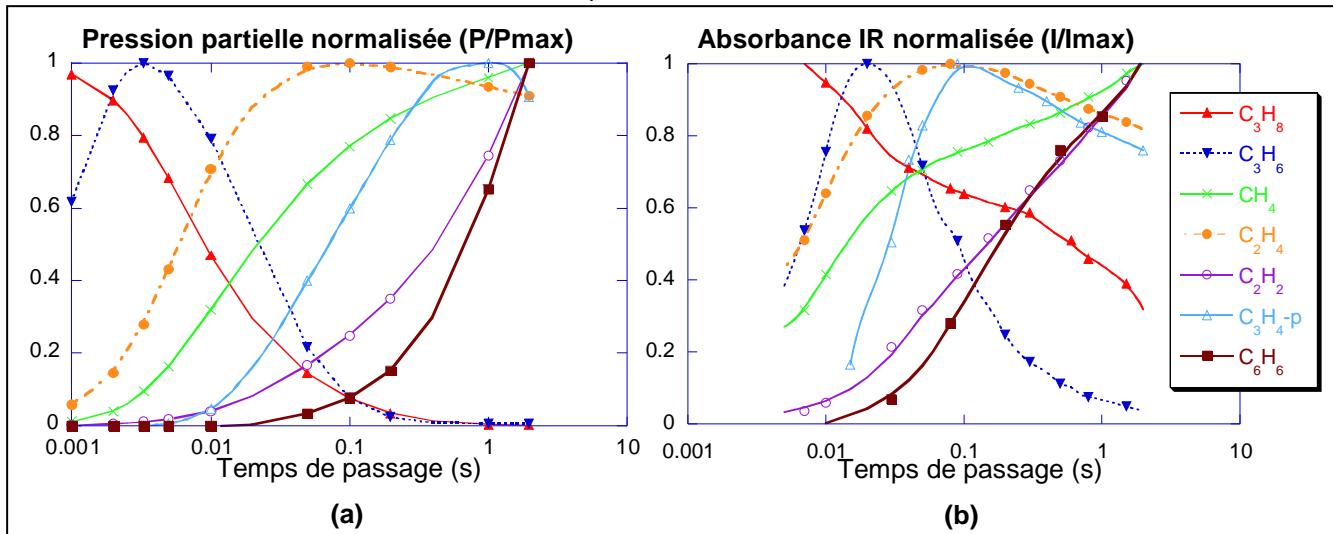
Plusieurs espèces passent par un maximum de concentration pour des temps de passage faibles à moyens. Il s'agit du propylène, de l'éthylène et du propyne, qui sont des espèces dites de « première génération » c'est-à-dire des espèces intermédiaires formées rapidement à la suite de la décomposition du propane et consommées ensuite pour former des espèces plus déshydrogénées et plus stables (dont l'acétylène et le benzène).

Parmi ces espèces de « première génération », l'éthylène est la seule espèce dont le temps de passage au maximum de concentration varie peu en fonction de la pression. Le temps de passage calculé par le modèle est en outre relativement proche du temps de passage expérimental. A l'inverse, dans le cas du propylène et du propyne, il existe un certain décalage entre les temps de passage au maximum calculés et expérimentaux, ainsi que des différences dans leur évolution en fonction de la pression.

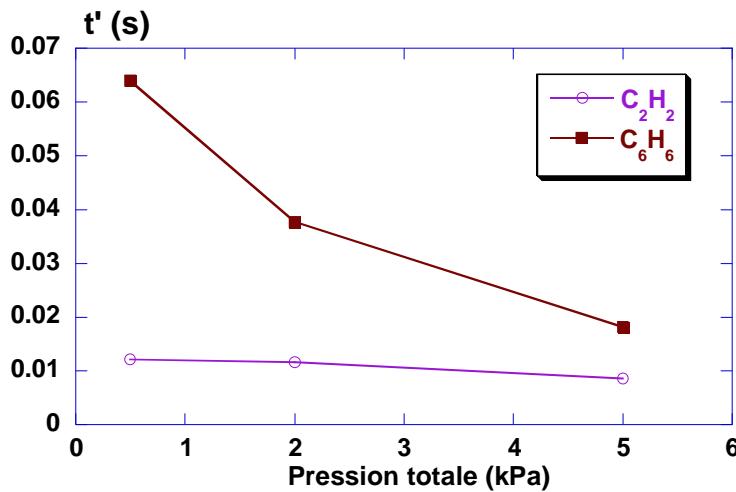
Ces différences sont très certainement liées à la difficulté de déterminer expérimentalement la température au sein de la phase gazeuse dans les conditions de débit fort à modéré, c'est-à-dire de temps de passage faible à modéré. En effet la température est déterminée à la surface d'un plot en graphite placé à l'extrémité d'un thermocouple [**Le Poche, 2003**]. Ce substrat est chauffé de manière convective par le gaz mais également de manière radiative par les parois du four. Dans les conditions de débit fort à modéré, la température réelle du gaz est donc inférieure à celle du substrat, car les gaz absorbent très peu de chaleur rayonnée.

Dans le cadre d'une modélisation axi-symétrique de la thermique du réacteur avec un mélange propane/hydrogène à 50/50, Reuge a par ailleurs établi que la température du gaz en amont de la zone chaude est plus faible à faible  $\tau$  qu'à fort  $\tau$  même si la température moyenne de la zone chaude reste la même [**Reuge, 2002**]. Ceci permet d'expliquer la formation du propylène moins avancée expérimentalement par rapport au modèle 1D, pour lequel le profil thermique est fixe.

La concentration des autres espèces dites de « deuxième génération » benzène et acétylène augmente régulièrement dans un premier temps avec  $\tau$ , ce qui est bien reproduit par le modèle en particulier à faible pression. Dans une seconde étape, la concentration expérimentale de ces espèces atteint un palier et diminue lorsque la pression et le temps de passage sont élevés. Cette seconde phase n'est pas mise en évidence par le modèle. Cette différence est due à la limitation des espèces « lourdes » du modèle au naphtalène  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , ce qui restreint donc la consommation du benzène et de l'acétylène dès les temps de passage intermédiaires par formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), par exemple suivant un mécanisme de type HACA. Enfin ces espèces peuvent être également impliquées dans les processus hétérogènes.



Afin d'illustrer l'effet de la pression sur la formation des espèces de « deuxième génération », on peut s'intéresser à l'évolution du temps de passage à partir duquel celles-ci commencent à être produites de façon significative. On s'appuie pour cela sur les résultats du modèle en définissant de façon arbitraire la concentration significative comme étant égale à 5% du maximum de concentration de l'acétylène et du benzène sur toute la gamme de temps de passage. L'évolution du temps de passage  $t'$  correspondant est présentée à la figure 3-5 en fonction de la pression d'étude.



**Figure 3-5 :** Evolution en fonction de la pression totale du temps de passage  $t'$  correspondant à 5% de la concentration maximale d'acétylène et de benzène

Ces résultats montrent qu'une augmentation de pression est favorable à la production de ces espèces et tout particulièrement du benzène. Ceci rejoint les observations expérimentales puisque les paliers de concentration sont atteints d'autant plus rapidement que la pression est élevée (fig. 3-2b, 3-3b et 3-4 b). La pression est donc un facteur qui favorise la maturation de la phase gazeuse.

En conclusion de cette étude semi-quantitative, l'ordre d'apparition des différentes espèces donné par le modèle est identique à l'ordre expérimental mais il apparaît nécessaire d'effectuer des ajustements du profil thermique afin de représenter au mieux le comportement des espèces de première génération dans les conditions de débit fort à modéré. Dans le cas des espèces de deuxième génération, les résultats expérimentaux ainsi que ceux du modèle ont mis en évidence l'influence de la pression dont l'augmentation favorise la production de ces espèces.

**b/ Pyrolyse du propane – réacteur à parois chaudes isobare : étude quantitative (CPG)**

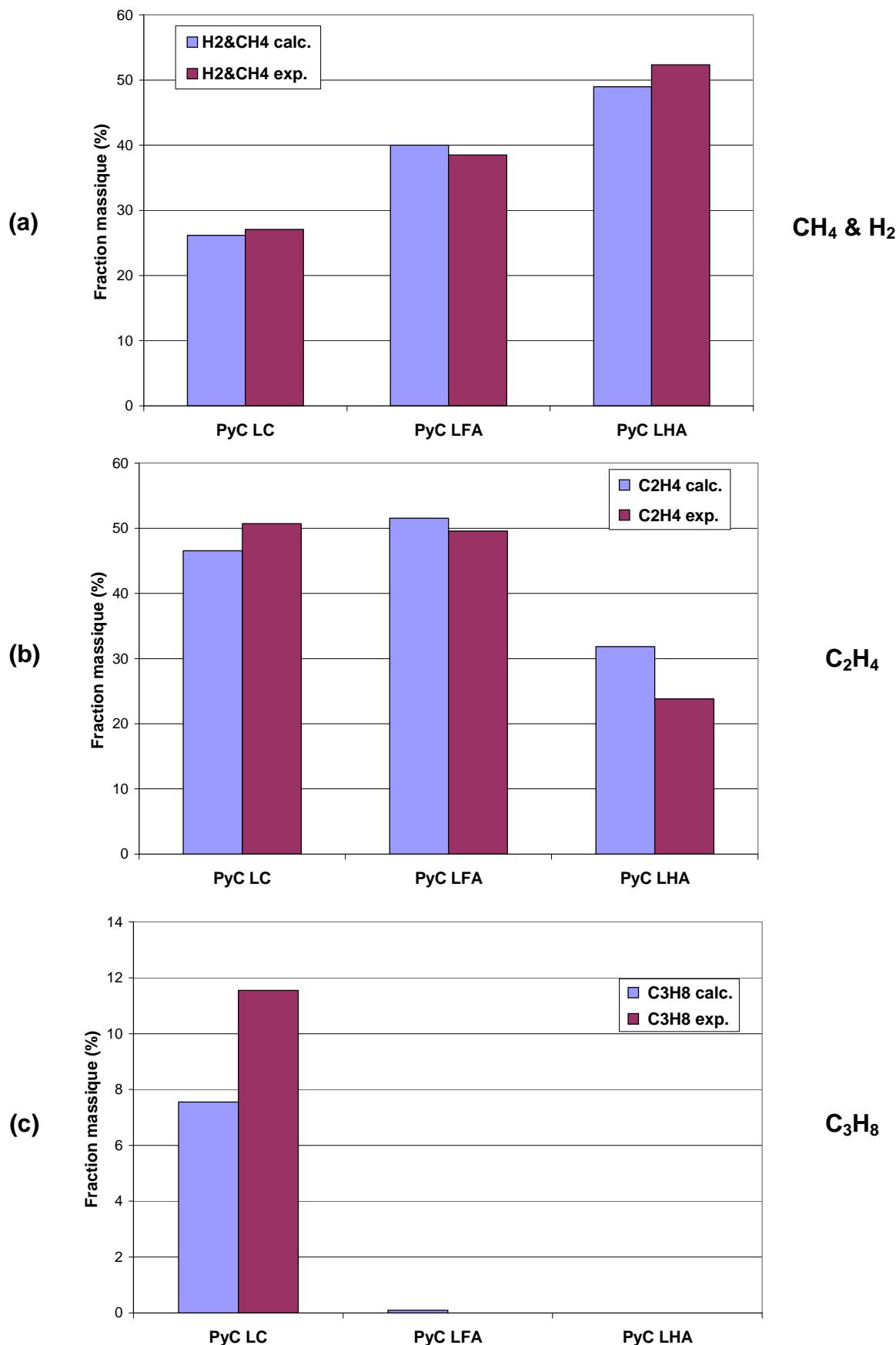
L'étude quantitative porte sur l'évolution des fractions massiques des différentes espèces séparées et identifiées par CPG (méthane et hydrogène, éthylène, propane, propylène et acétylène) pour les trois conditions de dépôt des textures LC, LFA et LHA étudiées expérimentalement au chapitre 2 :

- PyC LC :  $T = 950^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 0,06\text{s}$  et  $P = 0,5\text{kPa}$  ;
- PyC LFA :  $T = 950^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 0,35\text{s}$  et  $P = 5,0\text{kPa}$  ;
- PyC LHA :  $T = 950^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 3,0\text{s}$  et  $P = 5,0\text{kPa}$ .

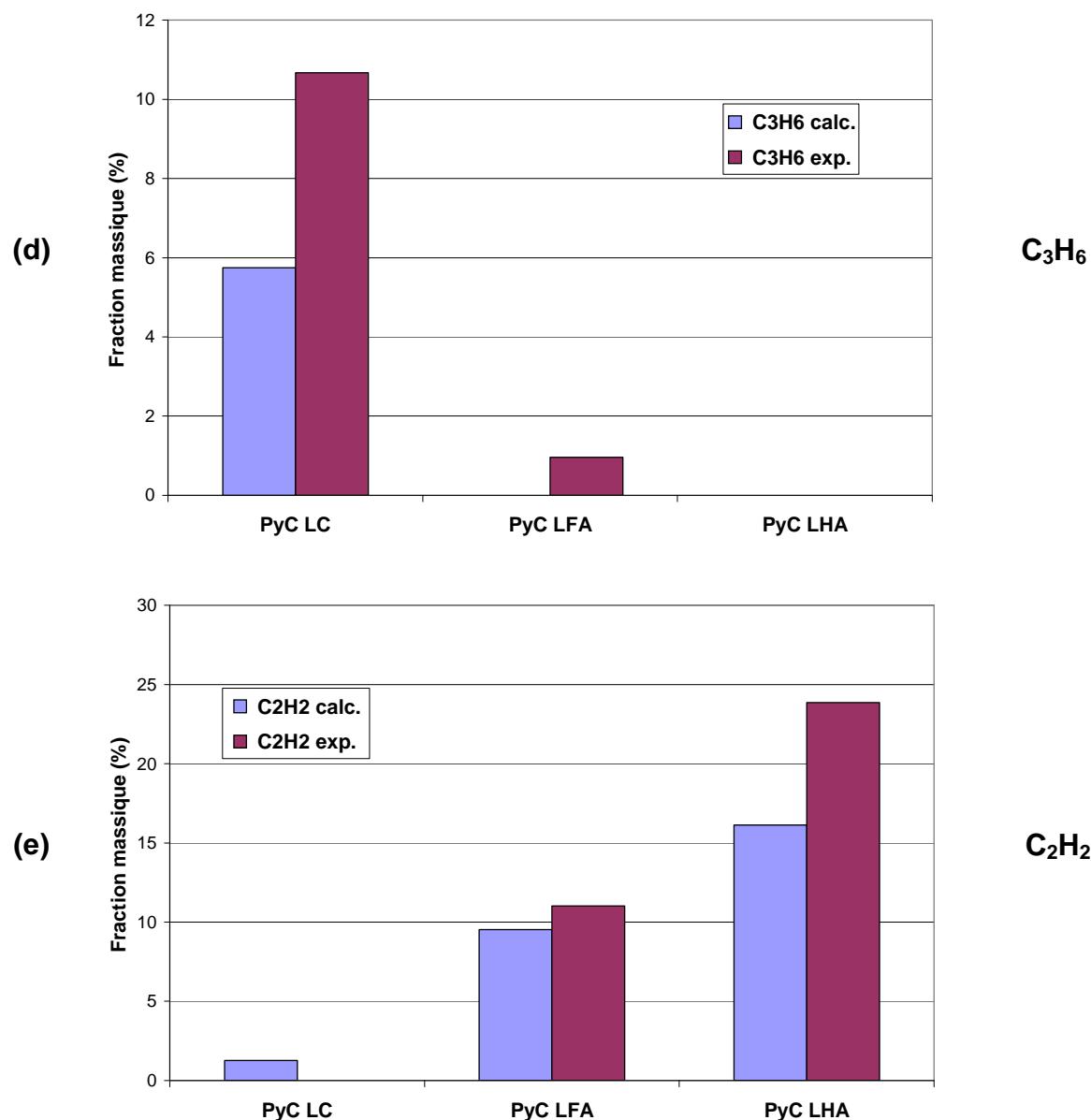
Les résultats correspondants sont présentés à la figure 3-6 dans les unités de l'analyse par CPG (fractions massiques).

Les fractions massiques déterminées par le modèle sont proches des valeurs expérimentales pour l'ensemble méthane/hydrogène (fig. 3-6a), quelles que soient les conditions de pyrolyse. Elles sont en revanche sous-estimées pour les espèces en C<sub>3</sub> (propane et propylène, cf. respectivement fig. 3-6c et 3-6d) dans les conditions de dépôt de PyC LC et, à un moindre degré LFA, à temps de passage respectivement faible et modéré. Ceci peut s'expliquer de la même façon qu'au paragraphe précédent par la modification du profil thermique expérimental aux faibles temps de passage (ou forts débits).

Pour le dépôt de PyC LHA à temps de passage élevé, les fractions massiques de l'éthylène (fig. 3-6b) et de l'acétylène (fig. 3-6e) sont respectivement surestimée et sous-estimée par le modèle. Ceci peut indiquer une sous-estimation de la déshydrogénération de l'éthylène qui conduit à la formation d'acétylène. La convergence numérique des modèles est par ailleurs plus difficile à obtenir dans les conditions de faible débit correspondantes. En effet dans ces conditions le transport repose beaucoup sur la diffusion et la retro-diffusion des espèces vers l'entrée et ralentit fortement la convergence. Enfin, comme pour tout mécanisme chimique détaillé, les écarts observés peuvent également être également liés aux incertitudes sur la détermination des paramètres cinétiques des réactions.



**Figure 3-6 :** Comparaison de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur : modélisation 1D ( $Kinvf$ ) / analyse CPG – (a)  $\text{CH}_4 \& \text{H}_2$ , (b)  $\text{C}_2\text{H}_4$  et (c)  $\text{C}_3\text{H}_8$  – Conditions de pyrolyse des dépôts LC, LFA et LHA



**Figure 3-6 :** Comparaison de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur : modélisation 1D (*Kinvf*) / analyse CPG – (d)  $\text{C}_3\text{H}_6$  et (e)  $\text{C}_2\text{H}_4$  – Conditions de pyrolyse des dépôts LC, LFA et LHA

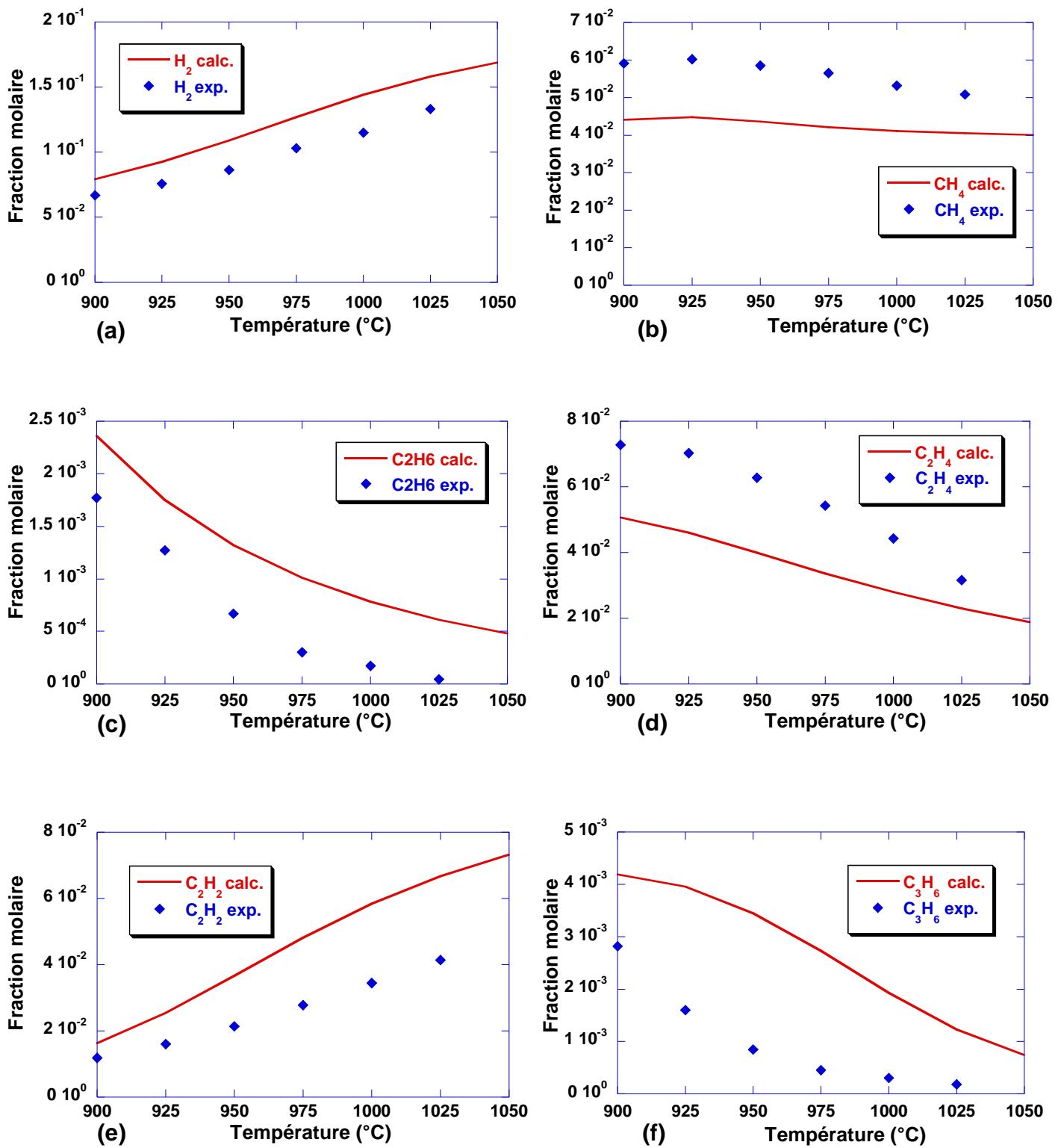
c/ Pyrolyse du propane – réacteur parfaitement agité : étude quantitative (CPG)

Il s'agit d'un test de validation du mécanisme ex-propane dans une configuration de réacteur différente de celle ayant servi à son élaboration. En effet le présent mécanisme a été développé dans un réacteur où les flux diffusifs et convectifs peuvent avoir une influence importante sur la concentration des espèces (cf. EQ. 5). Ces flux sont négligeables dans un réacteur parfaitement agité. Deux études quantitatives ont été réalisées en faisant varier la température ou le temps de passage, dans les conditions standard de pyrolyse retenues par Ziegler (cf. chapitre II). Elles portent sur l'évolution des fractions molaires des principales espèces hydrocarbures légères ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  et  $C_3H_6$ ) mais également de certaines espèces lourdes représentatives ( $C_6H_6$ ,  $C_8H_6$  et  $C_{10}H_8$ ), qui n'ont pas été quantifiées dans notre étude sur le réacteur à parois chaudes isobare. Les résultats correspondants sont comparés aux données expérimentales obtenues par Ziegler aux figures 3-7 (étude en fonction de  $T$ ) et 3-8 (étude en fonction du temps de passage), en utilisant les unités de l'analyse par CPG (dans ce cas, fractions molaires) [Ziegler, 2004].

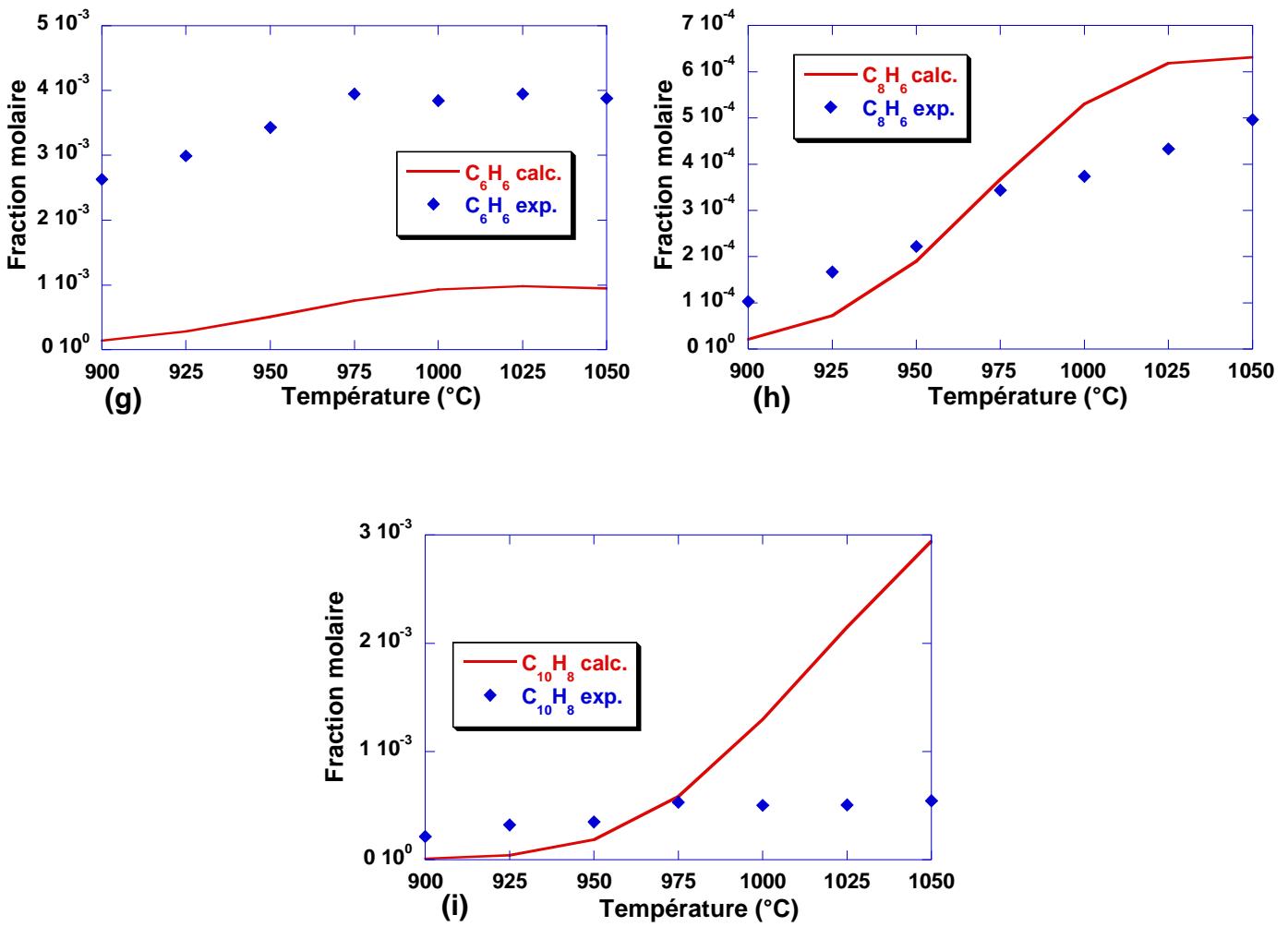
Les tendances d'évolution des différentes espèces en fonction de la température sont bien reproduites. Parmi les espèces légères, le dihydrogène (fig. 3-7a) et l'acétylène (fig. 3-7e) sont les seules à voir leur quantité augmenter avec la température. Les écarts les plus importants concernent le propylène (fig. 3-7f) dont la fraction molaire est notablement surestimée par le modèle aux moyennes températures. Dans le cas des espèces lourdes, la fraction molaire d'acénaphtylène (fig. 3-7h) estimée par le modèle est proche des valeurs expérimentales tandis que celle du benzène (fig. 3-7g) est globalement sous-estimée d'un facteur 4. Pour le naphtalène (fig. 3-7i) une forte divergence apparaît à partir de 1000°C, puisque la fraction molaire expérimentale se stabilise alors que celle calculée par le modèle continue de croître. Les différences concernant le benzène et le naphtalène sont liées à la limitation des espèces lourdes du mécanisme ex-propane choisi. En effet, dans ce mécanisme, la consommation du benzène pour former des espèces aromatiques est restreinte, et le naphtalène, en tant qu'espèce la plus lourde du mécanisme, n'est pas consommé pour former des espèces de taille plus importante.

Dans le cadre de l'étude en fonction du temps de passage, hormis pour le méthane (fig. 3-8b), les profils d'évolution sont globalement bien reproduits pour les espèces légères. Les écarts de fraction molaire les plus importants concernent une nouvelle fois le propylène (fig. 3-8f). Pour les espèces lourdes, les observations sont identiques à celles faites dans l'étude en fonction de  $T$  et les mêmes explications liées à la limitation des espèces lourdes du mécanisme peuvent être avancées.

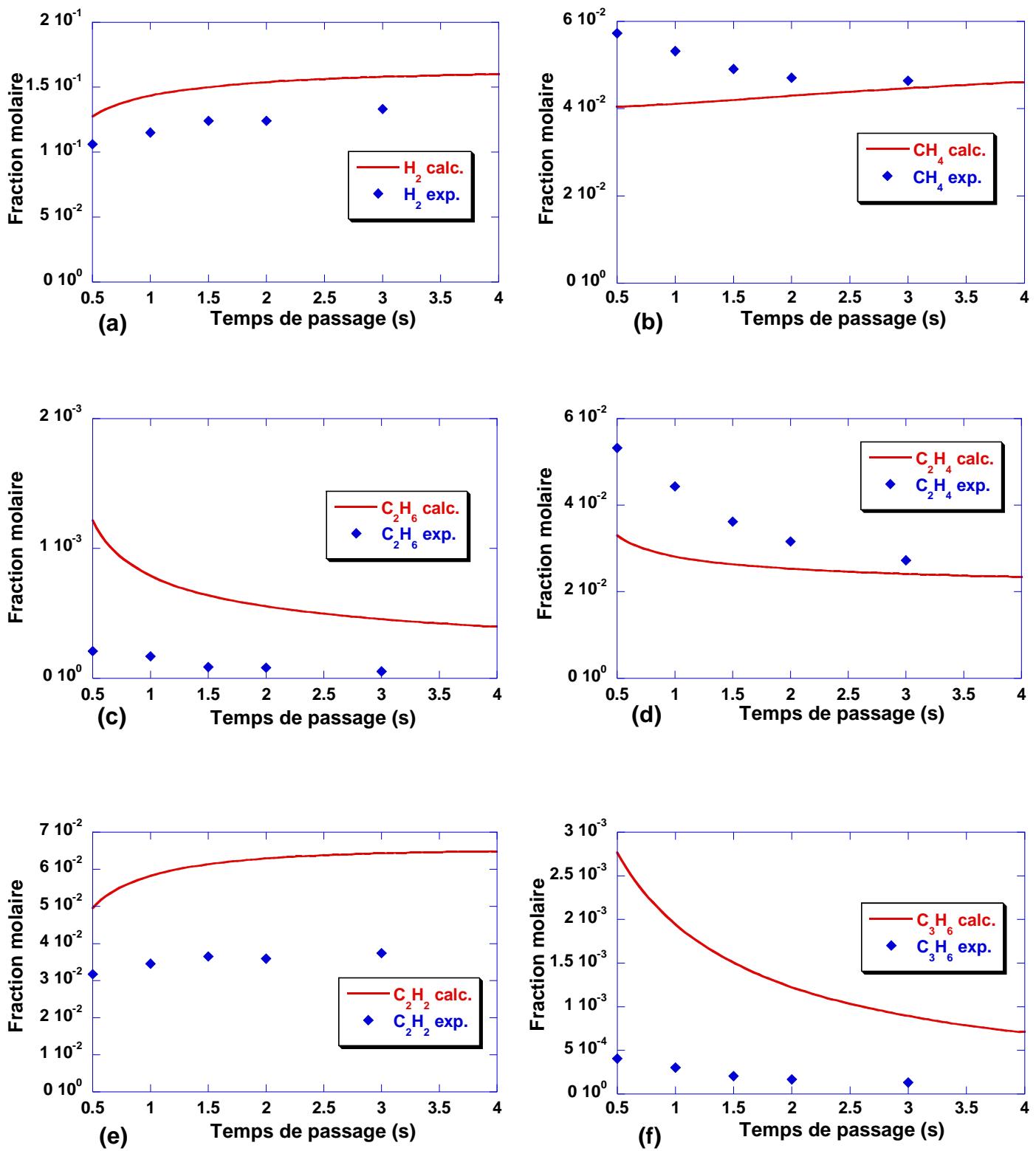
Le mécanisme de pyrolyse ex-propane retenu dans notre étude peut donc être considéré comme validé par confrontation avec des données expérimentales dans des modélisations de réacteur de géométrie très différente (1D et PSR). Un mécanisme plus détaillé (192 espèces et 600 réactions réversibles) de pyrolyse du propane a également été développé par Ziegler, montrant un bon accord qualitatif et quantitatif dans les mêmes études réalisées en fonction du temps de passage et de la température [Ziegler, 2004]. Néanmoins ce mécanisme est de taille trop importante pour être implémenté dans les modélisations plus complexes des réacteurs d'élaboration des composites C/C par CVI, qui prennent en compte les phénomènes de transport convectifs et diffusifs.



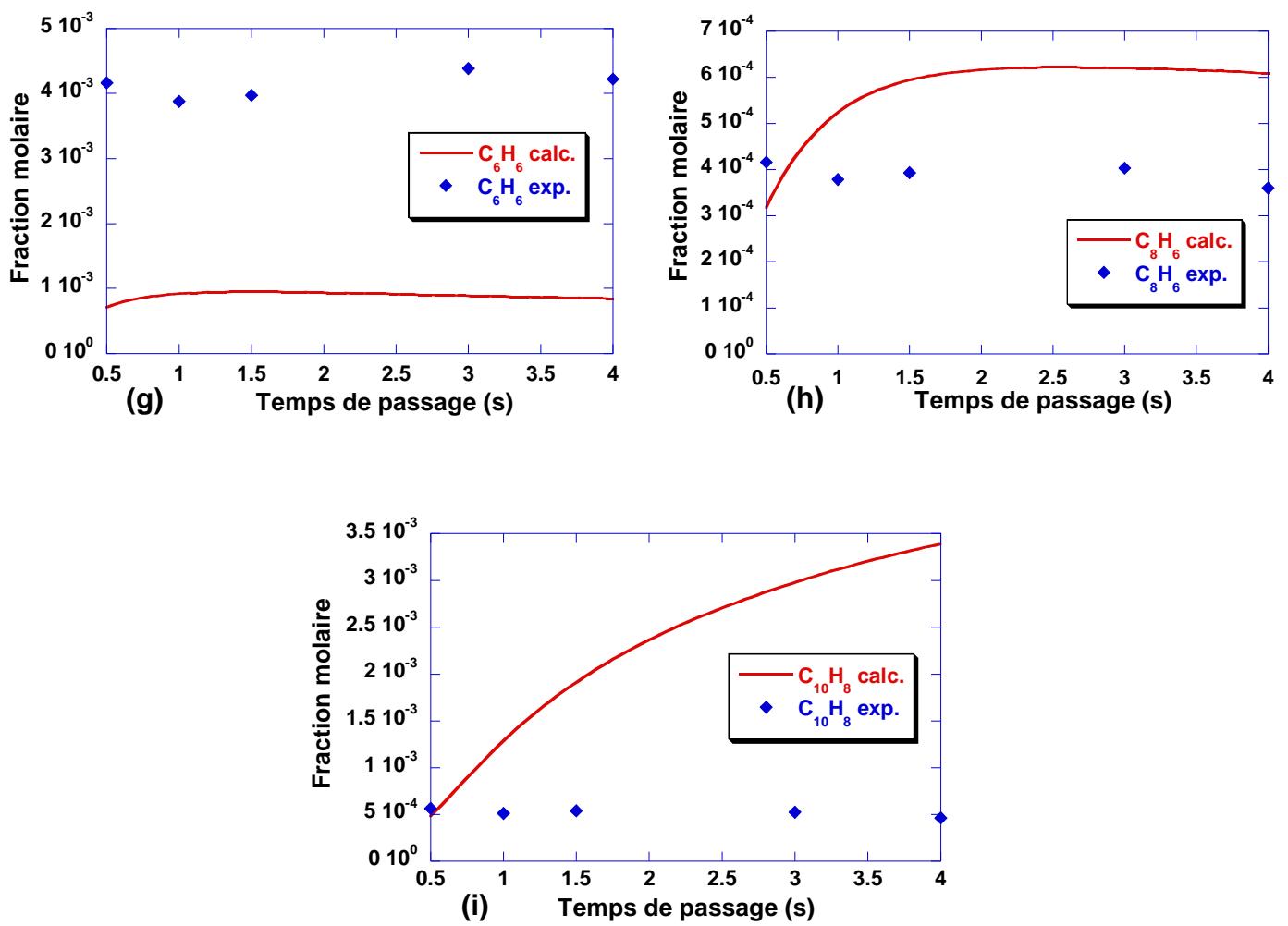
**Figure 3-7 :** Comparaison de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction de la température : modélisation PSR (Aurora) / analyse CPG [Ziegler, 2004] – Espèces légères – Conditions standard de pyrolyse du propane



**Figure 3-7 :** Comparaison de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction de la température : modélisation PSR (Aurora) / analyse CPG [Ziegler, 2004] – Espèces lourdes – Conditions standard de pyrolyse du propane



**Figure 3-8 :** Comparaison de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction du temps de passage : modélisation PSR (*Aurora*) / analyse CPG [Ziegler, 2004] – Espèces légères – Conditions standard de pyrolyse du propane



**Figure 3-8 :** Comparaison de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur en fonction du temps de passage : modélisation PSR (Aurora) / analyse CPG [Ziegler, 2004] – Espèces lourdes – Conditions standard de pyrolyse du propane

d/ Pyrolyse du méthane – réacteur à parois chaudes isobare : étude quantitative (CPG)

Les conditions de pyrolyse retenues correspondent au cas de CVD du pyrocarbone ex-méthane étudié par Becker et Hüttinger [**Becker et Hüttinger, 1998C**]. L'étude comparative porte sur l'évolution en fonction du temps de passage des pressions partielles (rapportées au nombre d'atomes de carbone par espèce) des 6 espèces majoritaires dans la phase gazeuse et analysées en sortie de réacteur. Il s'agit des espèces: méthane, hydrogène, éthane, éthylène, acétylène et benzène.

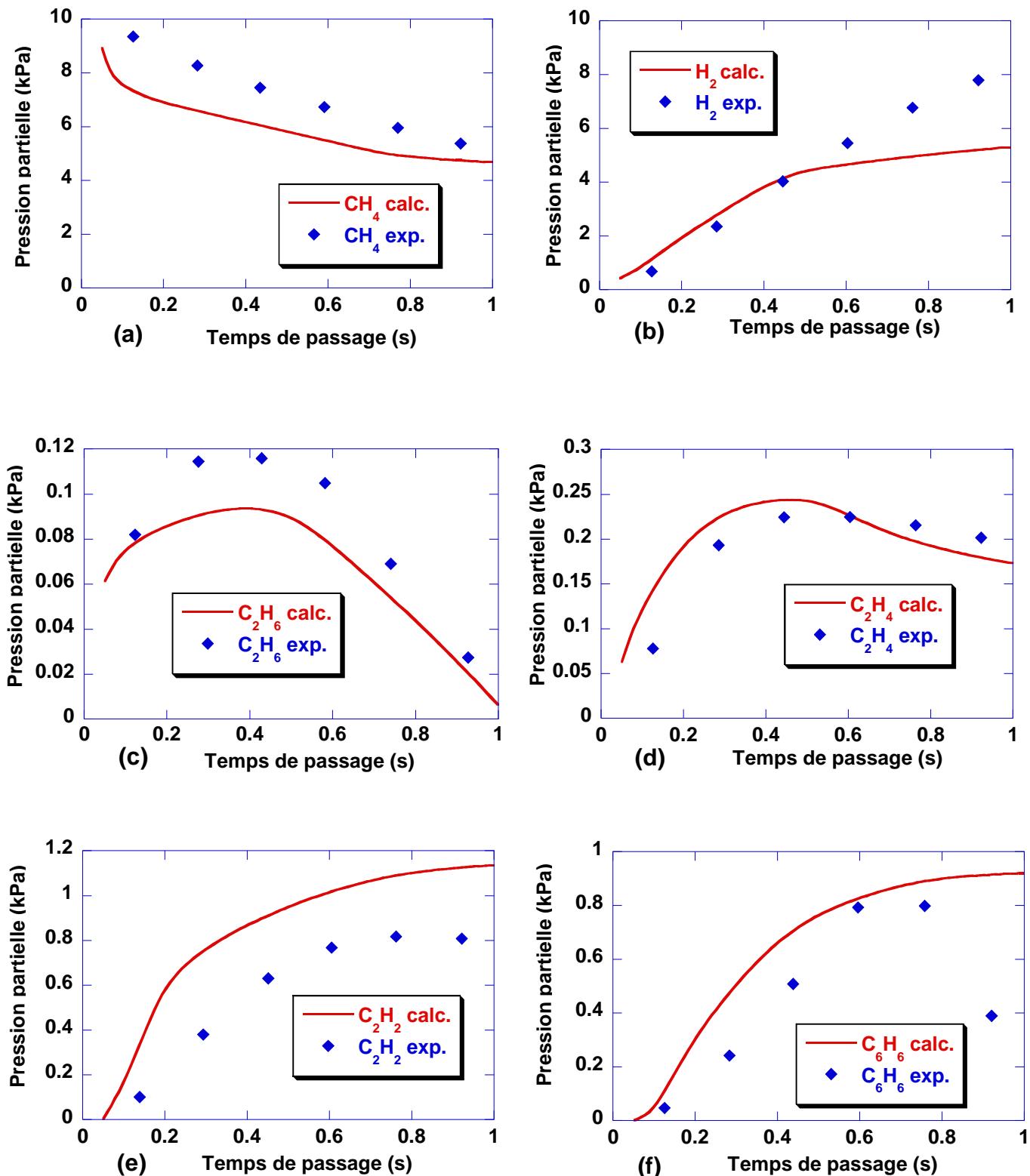
La gamme de temps de passage est choisie d'après les résultats expérimentaux et varie de 0,05 à 1s, la température est fixée à 1100°C, la pression totale à 100kPa et la pression partielle du précurseur méthane à 10kPa. Les résultats associés sont comparés aux données expérimentales à la figure 3-9.

D'un point de vue qualitatif, les tendances d'évolution des différentes espèces majoritaires sont bien reproduites. D'un point de vue quantitatif, la décomposition du précurseur méthane (fig. 3-9a) est légèrement surestimée par le modèle. Les écarts les plus importants entre modèle et données expérimentales concernent l'acétylène (fig. 3-9e) et le benzène (fig. 3-9f), dont les pressions partielles sont surestimées, ainsi que l'hydrogène (fig. 3-9b) qui est plutôt sous-estimé à fort temps de passage. De la même façon que pour les écarts observés au paragraphe III.2.2.a dans l'étude ex-propane, ces différences peuvent être expliquées par l'absence de réactions hétérogènes dans les mécanismes, où ces espèces sont susceptibles d'intervenir comme réactifs ou produits. Une autre explication peut résider à nouveau dans la limitation des espèces lourdes formées à partir de ces espèces. Ce mécanisme détaillé de pyrolyse du méthane peut néanmoins être considéré comme validé pour la représentation des principales espèces légères.

La séquence réactionnelle d'apparition des espèces au cours de la pyrolyse du méthane est différente de celle du propane, l'éthane et l'éthylène sont formés rapidement puis l'acétylène et le benzène sont formés par réactions successives de déshydrogénéation (voir également [**Vignoles et al., 2004**]) :



Ces résultats mettent en évidence les fortes différences de réactivité entre les deux précurseurs hydrocarbures, le propane étant très rapidement décomposé à l'inverse du méthane. La réactivité des précurseurs permet d'expliquer les profils d'épaisseur de dépôt de pyrocarbone observés à l'intérieur de préformes infiltrées. En effet, dans les conditions de dépôt ex-méthane l'épaisseur tend à augmenter de l'extérieur vers l'intérieur des pores puisque le méthane n'est que partiellement décomposé en entrée de préforme [**Guellali et al., 2002**]. Il continue ainsi de se décomposer au sein des pores avec éventuellement un effet de catalyse par la paroi, produisant suivant les conditions d'infiltration les différents précurseurs effectifs des textures de pyrocarbone. Un profil inverse est observé à partir du propane [**Reuge, 2002**], car ce dernier est complètement décomposé dans le milieu libre, les précurseurs effectifs sont alors produits dans la phase gazeuse puis consommés dès l'entrée de la préforme. L'appauvrissement des précurseurs explique alors la décroissance de l'épaisseur du dépôt le long des pores.



**Figure 3-9 :** Comparaison de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur : Modélisation 1D (*Kinvf*) / analyse CPG [Becker et Hüttinger, 1998C] – Pyrolyse du méthane  $\tau = 0,05$  à 1,0s pour  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $P \text{CH}_4 = 10\text{kPa}$  et  $P_{\text{totale}} = 100\text{kPa}$

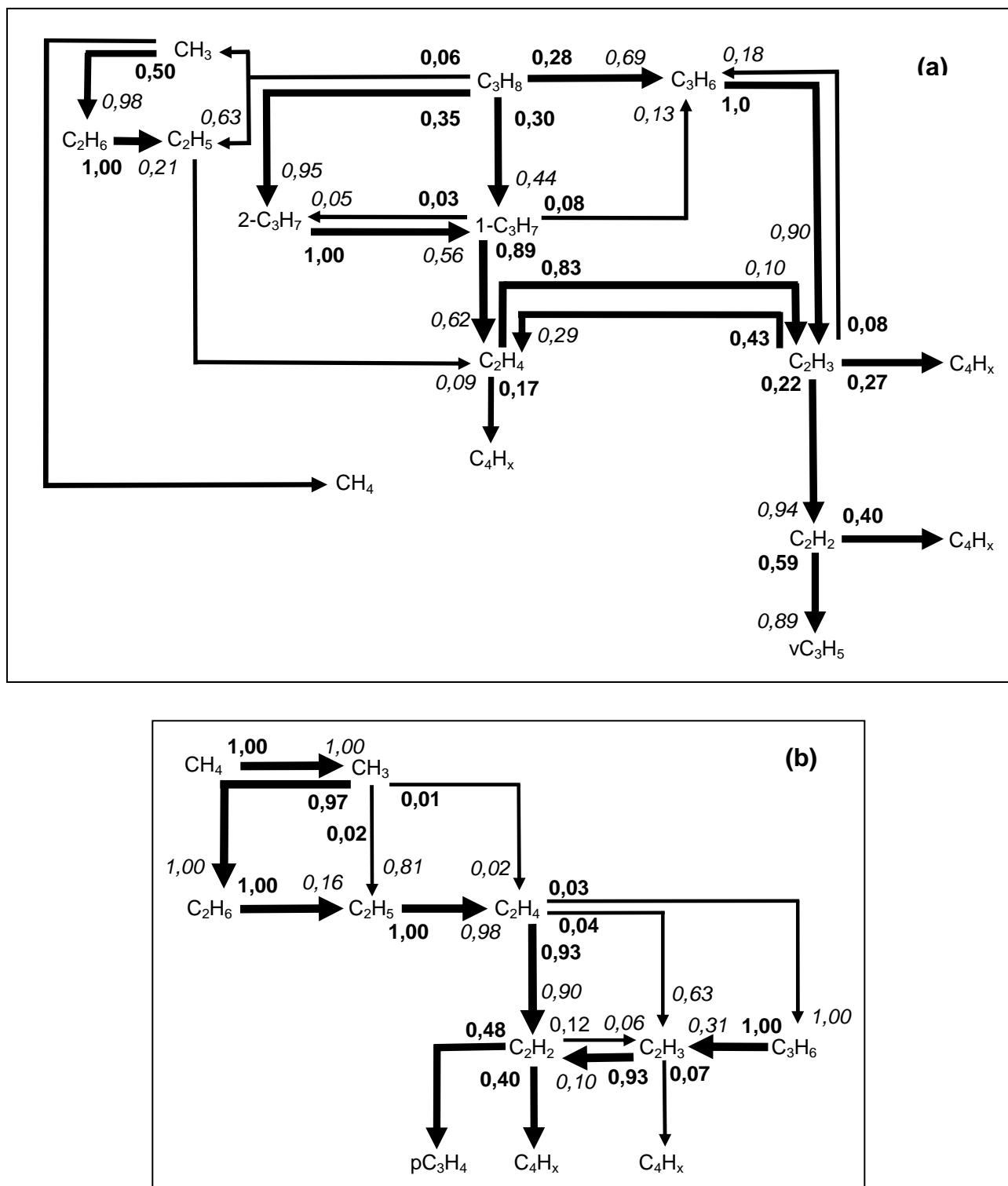
### **III.3/ Corrélation avec le dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI**

L'objectif de la discussion qui suit est d'apporter de nouveaux arguments sur la nature des précurseurs effectifs du pyrocarbone déposé à temps de passage faible ou modéré. Elle repose sur les différents mécanismes ex-propane et ex-méthane précédemment validés par confrontation aux données expérimentales. Tout d'abord, les premières étapes de la pyrolyse du propane et du méthane sont étudiées par analyse en flux réactionnels. D'après le modèle du « particle-filler » présenté dans les deux chapitres précédents, un rapport optimum  $C_2/C_{\geq 6}$  serait nécessaire pour obtenir un pyrocarbone hautement texturé [Dong et Hüttlinger, 2002]. La deuxième partie de cette discussion concerne donc la corrélation du rapport acétylène/benzène avec le dépôt de PyC LC à partir des précurseurs méthane et propane. Dans les troisième et quatrième parties, la discussion est étendue aux microtextures principales LC/LFA/LHA déposées à partir du propane et du méthane, en corrélant l'évolution de l'angle d'extinction à cœur de préforme avec la concentration des précurseurs effectifs décrits au chapitre II. Enfin, une généralisation liée à la parité en nombre d'atomes de carbone des précurseurs effectifs des PyC LC et LFA est proposée dans la dernière partie.

#### **III.3.1/ Analyse des flux réactionnels pour la pyrolyse du propane et du méthane**

Dans le but d'avoir une vue synthétique des premières étapes de la pyrolyse des précurseurs propane et méthane conduisant aux espèces majoritaires, une analyse en flux réactionnels a été réalisée, mettant en évidence les principales voies de décomposition et de formation des espèces importantes. Cette analyse a été effectuée sans prendre en compte les termes de transport, à l'aide du code ØD Senkin en conditions isotherme ( $T=950^{\circ}\text{C}$  pour le propane et  $T=1100^{\circ}\text{C}$  pour le méthane) et isobare ( $P=0,5\text{kPa}$  pour le propane;  $P=10\text{kPa}$  avec  $P_{\text{totale}}=100\text{kPa}$ ). Les différents schémas se lisent de façon similaire : une flèche représente la transformation d'une espèce en une autre (pas nécessairement à partir d'une seule réaction chimique) et son épaisseur est proportionnelle au flux molaire associé à la transformation. Les nombres en gras correspondent aux fractions pour lesquelles les transformations considérées conduisent à la décomposition de l'espèce concernée. De façon similaire, les nombres en italique correspondent aux fractions pour lesquelles les transformations considérées conduisent à la formation de l'espèce concernée. Ces fractions sont déterminées aux instants de production et de consommation maximales des espèces.

Comme l'indique la figure 3-10a, le propane se décompose de façon quasi équivalente entre les radicaux isomères du propyl (par métathèse) et le propylène (par déshydrogénération). Par voie de conséquence, l'éthylène est produit essentiellement par la décomposition du radical 1-propyl (à 62%) et à partir de l'équilibre avec le radical vinyl  $\text{C}_2\text{H}_3$  (à 29%), qui est produit majoritairement à partir du propylène. L'éthane est presque uniquement produit par recombinaison du radical méthyl, ce qui représente 50% de la consommation de ce dernier. L'acétylène provient majoritairement du radical vinyl et se décompose pour 59% en radical propényle et pour 40% en espèces en  $\text{C}_4$ . Ces espèces conduisent alors dans une seconde étape à la formation du benzène par les voies en  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_4$  [Descamps, 1999].



**Figure 3-10 :** Flux réactionnels pour la décomposition (a) du propane ( $T=950^\circ\text{C}$  et  $P=0.5\text{kPa}$ ) et (b) du méthane ( $T=1100^\circ\text{C}$  et  $P=10\text{kPa}$  avec  $P_{\text{total}}=100\text{kPa}$ )

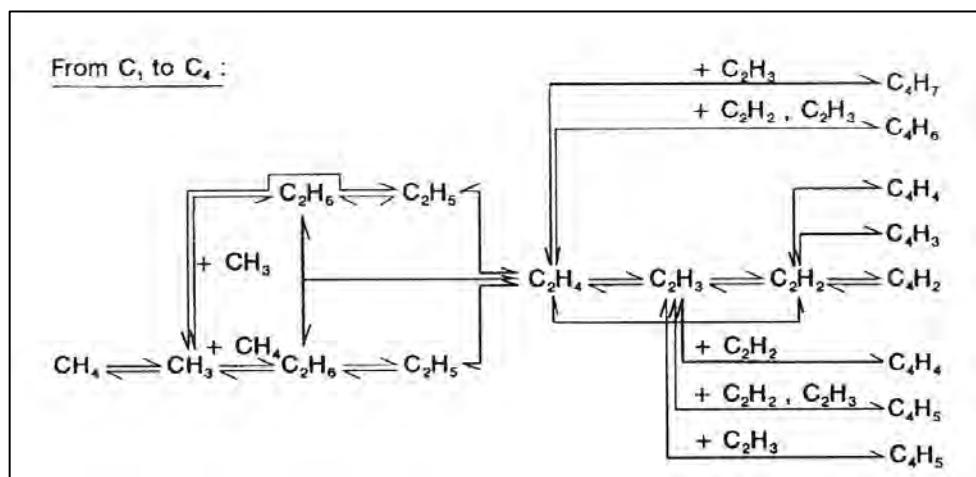
Ces deux voies reposent sur l'addition de radicaux stabilisés par résonance :

- le radical propargyl  $C_3H_3$  (voie  $C_3$ ), conduisant au benzène par dimérisation ou addition sur l'allène  $aC_3H_4$ ,
- les radicaux  $C_4H_3$  et  $C_4H_5$ , conduisant au benzène par addition sur l'acétylène.

Par ailleurs, pour des temps plus longs, l'acétylène contribue directement à la formation du benzène et des HAP par le mécanisme HACA. Les flux réactionnels correspondant aux voies de formation des espèces lourdes n'ont pas été représentés ici, car l'objectif des présents schémas est de mettre en lumière les premières étapes de pyrolyse qui interviennent dans le dépôt de PyC LC à très faible temps de passage.

La figure 3-10b décrit la formation des espèces majoritairement en  $C_2$  à partir du méthane. Le méthane se décompose initialement en radical méthyl suivant la réaction activée par la pression :  $CH_4 (+M) \rightarrow CH_3 + H (+M)$ . Le radical méthyl conduit alors majoritairement à l'éthane par dimérisation. L'éthane se décompose exclusivement en radical  $C_2H_5$ , qui à son tour se décompose uniquement en éthylène. L'éthylène forme alors majoritairement (à 93%) l'acétylène par la réaction de déshydrogénération avec un tiers corps:  $C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_2 + H_2 + M$ . L'acétylène se décompose alors pour une faible fraction (12%) en radical vinyl par équilibre et pour des fractions plus importantes en propyne (48%) et espèces en  $C_4$  (40%). Le propylène est finalement peu produit et se décompose exclusivement en radical vinyl. Pour des temps plus longs le benzène est ensuite produit à partir de l'acétylène qui intervient également dans le mécanisme HACA pour la formation des HAP.

Cette analyse en flux réactionnels est globalement semblable au schéma réactionnel de formation des espèces en  $C_4$  (cf. figure 3-11), décrit par Becker et Hüttinger dans leur étude du dépôt CVD de PyC à partir du précurseur méthane [Becker et Hüttinger, 1998C]. La principale différence concerne la formation des espèces en  $C_3$  qui n'est pas prise en compte dans ce schéma. Les auteurs considèrent en effet que ces espèces sont minoritaires car leurs réactions de production, qui font intervenir espèces en  $C_2$  et espèces carbènes  $^sCH_2$  et  $^tCH_2$ , sont limitées par la faible quantité d'espèces carbènes due à des pressions partielles élevées d'hydrogène. Enfin l'étape cinétiquement déterminante dans la formation du benzène est liée, d'après les auteurs, à la dimérisation du radical méthyl pour former les espèces en  $C_2$ .



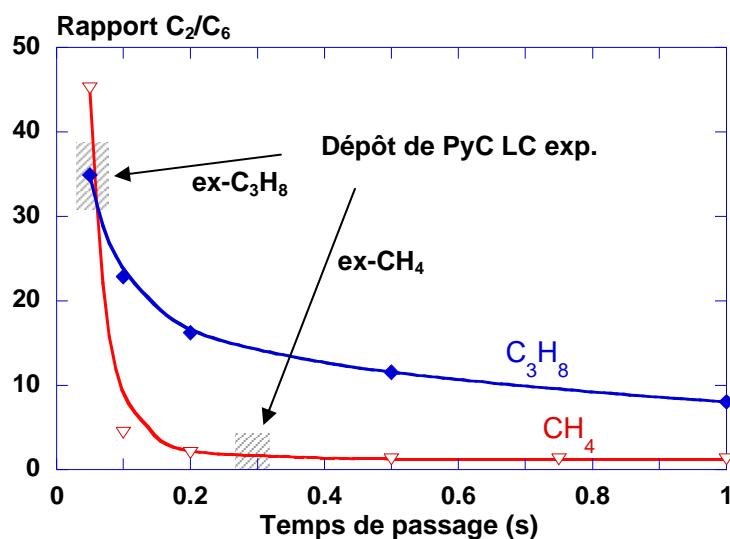
**Figure 3-11 :** Schéma réactionnel détaillé des réactions de pyrolyse du méthane en phase gazeuse d'après Becker et Hüttinger [Becker et Hüttinger, 1998C]

La comparaison des deux analyses en flux réactionnels illustre une nouvelle fois la grande différence de réactivité entre les précurseurs méthane et propane, puisqu'ils mettent en évidence l'importance au cours des premières étapes de pyrolyse des espèces en  $C_2$  et  $C_3$  dans le cas du propane et des espèces en  $C_1$  et  $C_2$  dans le cas du méthane. En outre, les espèces en  $C_3$  ne paraissent pas jouer de rôle significatif au cours des premières étapes de la pyrolyse du méthane.

Néanmoins les pyrolyses du propane et du méthane présentent une similarité en ce qui concerne l'acétylène, puisque cette espèce n'est produite que dans des étapes relativement avancées, ce qui est cohérent avec les séquences réactionnelles décrites précédemment dans les modélisations 1D. Dans les conditions de formation du PyC LC à temps de passage faible dans le cas du propane et modéré dans le cas du méthane (cf. paragraphe III.3.2), ces analyses en flux réactionnels viennent ainsi appuyer les mécanismes proposés au chapitre II impliquant à la fois espèces en  $C_2$  et  $C_3$  dans le cas du propane, et espèces en  $C_1$  et  $C_2$  dans le cas du méthane.

### III.3.2/ Confrontation entre le rapport acétylène/benzène et la texture de pyrocarbone déposée à partir des précurseurs méthane et propane

Le rapport des pressions partielles d'acétylène et de benzène a été calculé en fonction du temps de passage dans le cas du propane pour  $T = 950^\circ\text{C}$  et  $P = 0,5\text{kPa}$ , et du méthane pour  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $P = 10\text{kPa}$  avec  $P_{\text{totale}} = 100\text{kPa}$ . Il est corrélé sur la figure 3-12 à la zone de dépôt du PyC LC déterminée par mesure de l'angle d'extinction en MOLP, d'après Guellali dans le cas du méthane [Guellali, 2002 et 2003] et d'après Le Poche dans le cas du propane [Le Poche, 2003].



**Figure 3-12 :** Confrontation entre le rapport  $\text{C}_2/\text{C}_6$  calculé et la zone de dépôt de PyC LC déterminée expérimentalement (ex-CH<sub>4</sub> d'après [Guellali, 2002 et 2003] et ex-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> d'après [Le Poche, 2003]) – Etude en fonction du temps de passage

D'après cette confrontation, le rapport  $C_2/C_6$  ne semble pas pertinent pour caractériser le dépôt de PyC LC, puisque les phases gazeuses conduisant au dépôt de cette microtexture présentent un rapport très différent (environ un ordre de grandeur) suivant le précurseur.

Une étude similaire a également été menée dans le cas du méthane uniquement, en faisant varier la pression de celui-ci (entre 5 et 35kPa) à temps de passage fixe ( $\tau=0,33\text{s}$ ). Guellali et al. ont caractérisé en MOLP la microtexture du pyrocarbone déposé dans ces conditions [**Guellali et al., 2002**]. Cette caractérisation n'a pas été effectuée par Becker et Hüttinger en fonction du temps de passage dans leur étude ayant servi à la validation du mécanisme. Cependant ces derniers ont analysé l'évolution des pressions partielles d'acétylène et de benzène en fonction de la pression de méthane [**Becker et Hüttinger, 1998C**]. Sur la figure 3-13 sont donc reportés le rapport  $C_2/C_6$  expérimental (d'après Becker et Hüttinger) et calculé (d'après le modèle), la vitesse de dépôt CVD et l'angle d'extinction à cœur de préforme (déterminés par Guellali).

Les pressions partielles de l'acétylène et du benzène en sortie de réacteur sont correctement estimées par le modèle. Le rapport  $C_2/C_6$  expérimental ou calculé évolue peu et ne présente pas de valeur particulière dans la zone de dépôt de PyC LC. Ce critère ne semble donc pas non plus pertinent pour expliquer l'obtention de cette microtexture à faible pression de méthane, ce qui est paradoxal dans la mesure où le modèle du « particle-filler » a été établi à partir d'études ex-méthane.

### III.3.3/ Corrélations entre l'évolution de la phase gazeuse et les microtextures principales déposées à partir du précurseur propane

L'évolution des fractions molaires calculées du propylène, de l'éthylène, de l'acétylène et du naphtalène est confrontée à la figure 3-14 en fonction du temps de passage avec l'angle d'extinction à cœur de préforme (déterminé par MOLP d'après [**Le Poche, 2003**]) pour  $P=0,5$  et 5kPa. Les domaines en temps de passage correspondant au dépôt des trois microtextures principales LC/LFA/LHA sont également représentés.

Les fractions molaires du propylène, de l'éthylène et de l'acétylène sont suivies car ces espèces sont représentatives, d'après les résultats du chapitre II, des précurseurs effectifs en  $C_3$  et  $C_2$  proposés respectivement pour le dépôt des microtextures LC et LFA. En outre l'acétylène est une espèce qui présente un comportement similaire lors de la pyrolyse du propane et du méthane, car il s'agit dans les deux cas d'une espèce de seconde génération produite à partir d'un certain temps d'induction. Enfin le naphtalène ( $C_{10}H_8$ ) est retenu en tant qu'espèce la plus lourde du mécanisme détaillé, afin de représenter les HAP précurseurs du dépôt LHA identifiés par Le Poche.

La figure 3-14 montre que la chute du degré d'anisotropie optique à faible temps de passage et faible pression (fig. 3-14b) coïncide avec l'augmentation progressive de la fraction molaire d'éthylène et d'acétylène, et avec la diminution de celle du propylène. Par ailleurs, l'éthylène est présent en grande quantité dès les faibles temps de passage. La figure 3-14 met également en évidence une augmentation du degré d'anisotropie optique à fort temps de passage et forte pression (fig. 3-14c), concomitante avec une augmentation marquée de la fraction molaire du naphtalène.

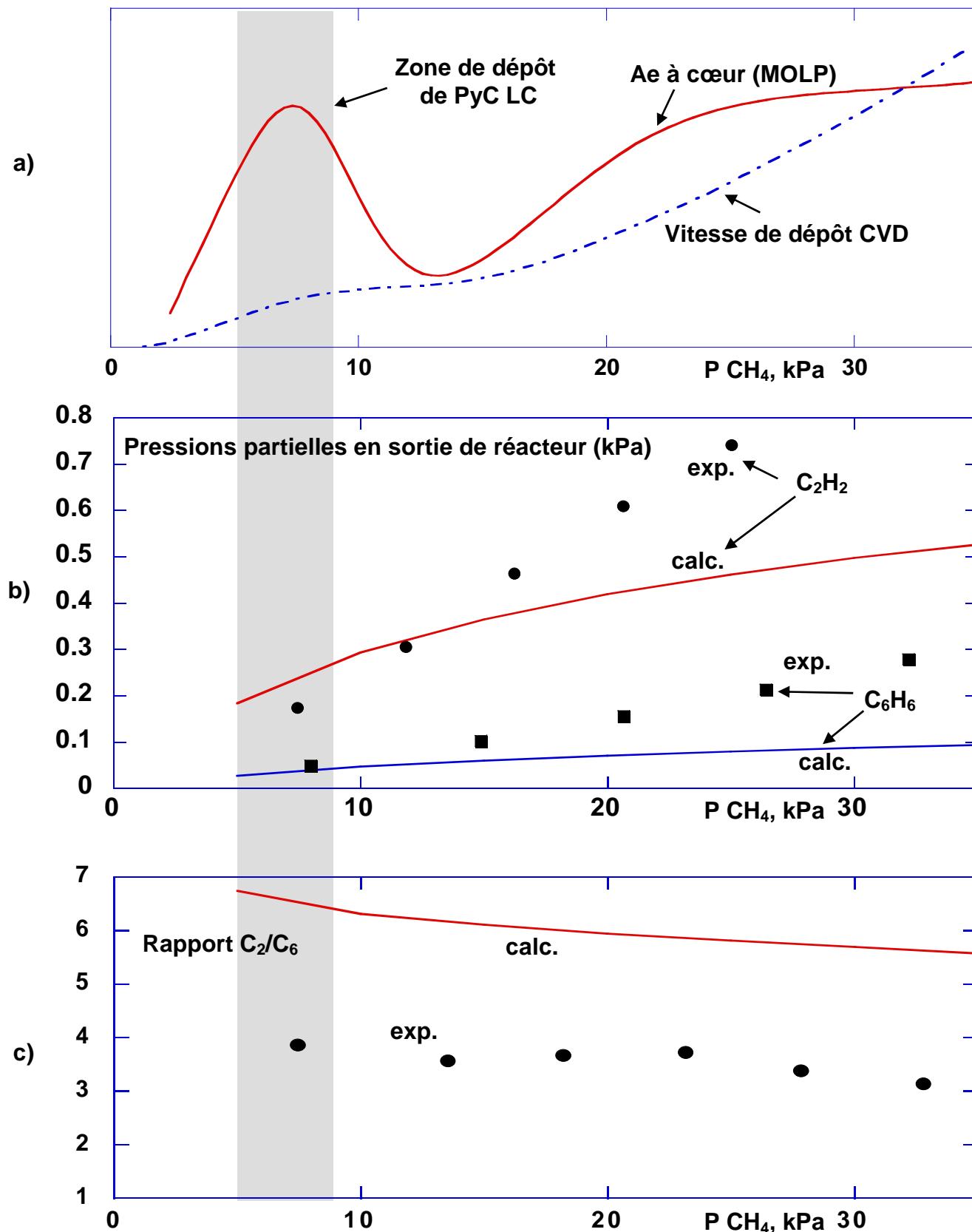
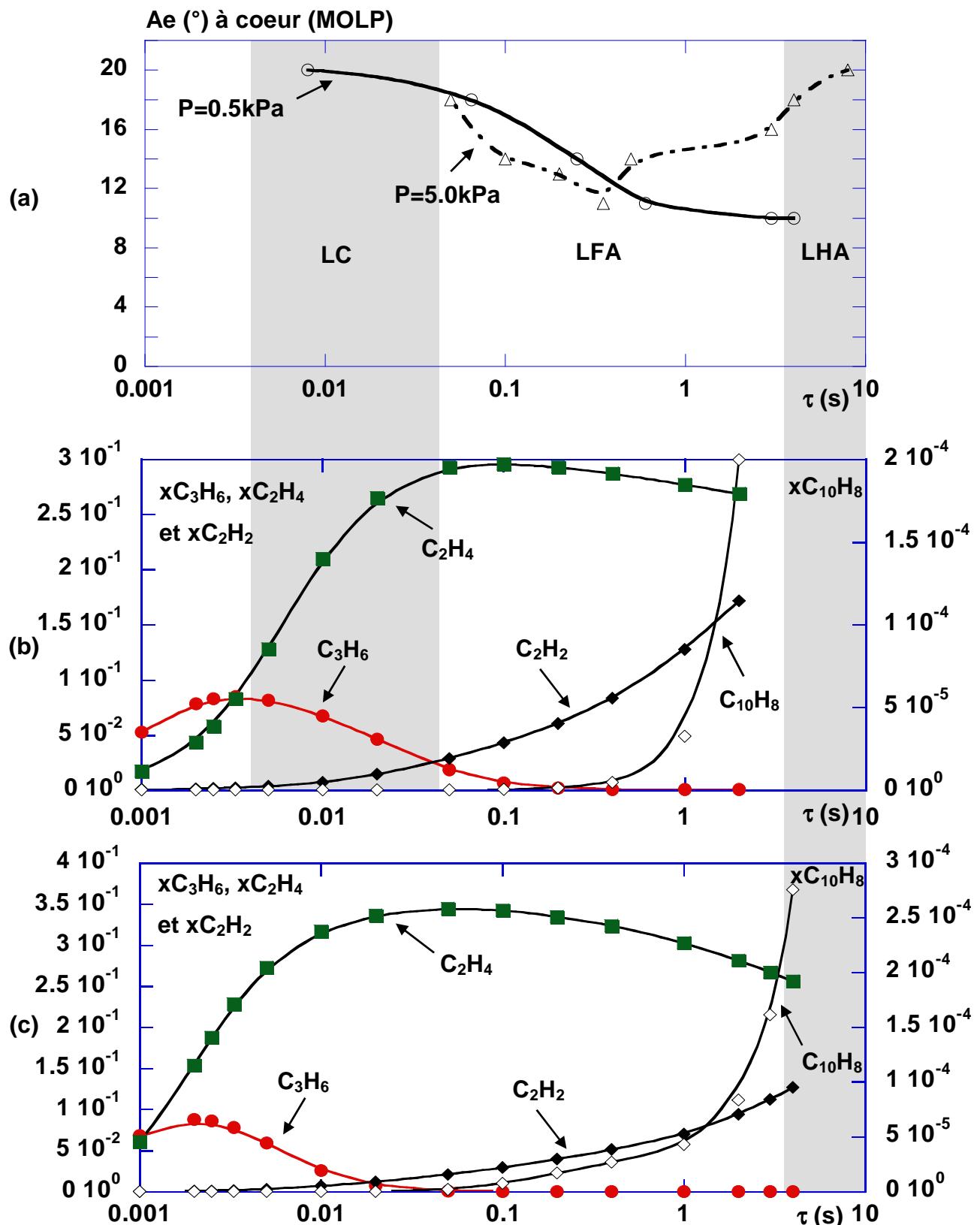


Figure 3-13 : Confrontation entre le rapport  $C_2/C_6$  expérimental [Becker et Hüttinger, 1998C] et calculé [cette étude], l'angle d'extinction à cœur de préforme et la vitesse de dépôt CVD déterminés par Guellali [Guellali et al., 2002] – Etude en fonction de la pression initiale de méthane

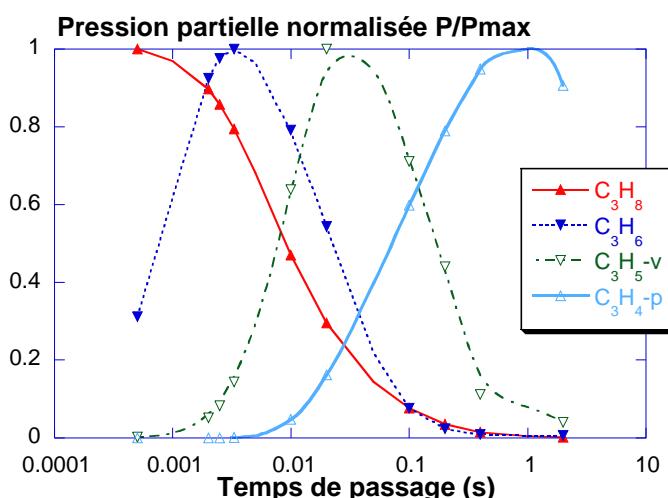


**Figure 3-14 :** Corrélation entre (a) l'angle d'extinction à cœur de préforme déterminé par MOLP (d'après [Le Poche, 2003]) et les fractions molaires de propylène, d'éthylène, d'acétylène et de naphtalène calculées pour  $T=950^\circ\text{C}$  à (b)  $P=0,5\text{kPa}$  et (c)  $5,0\text{kPa}$  – Etude en fonction du temps de passage à partir du précurseur propane

Descamps a par ailleurs montré que l'augmentation à fort temps de passage de la concentration du naphtalène (ou d'espèces plus lourdes) coïncide également avec celle de la vitesse de dépôt, ce qui est caractéristique de la condensation d'espèces aromatiques dont la taille augmente avec le degré de maturité de la phase gazeuse [Descamps, 1999 et 2001].

D'après les résultats de l'analyse infrarouge de la composition de la phase gazeuse à  $P = 0,5\text{kPa}$  présentés à la figure 3-2b (III.2.2.a), le propylène est l'espèce présentant le maximum le plus proche du temps de passage correspondant au maximum relatif de la vitesse de dépôt pour le pyrocarbone LC (à  $\tau = 0,06\text{s}$ , cf. Fig. 2-2). La position de ce maximum est néanmoins à un temps de passage trop faible ( $\tau = 0,02\text{s}$ ) et celle du propyne (qui résulte de la déshydrogénération du propylène) est à un temps de passage trop grand ( $\tau = 0,2\text{s}$ ). L'espèce radicalaire intermédiaire  $\text{vC}_3\text{H}_5^\bullet$  présente d'après le modèle un maximum intermédiaire entre ces deux espèces (cf. figure 3-15). Bien que produit en faible quantité, un radical pourrait donc intervenir dans le mécanisme impliquant les espèces en  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_3$  proposé pour le dépôt de pyrocarbone LC.

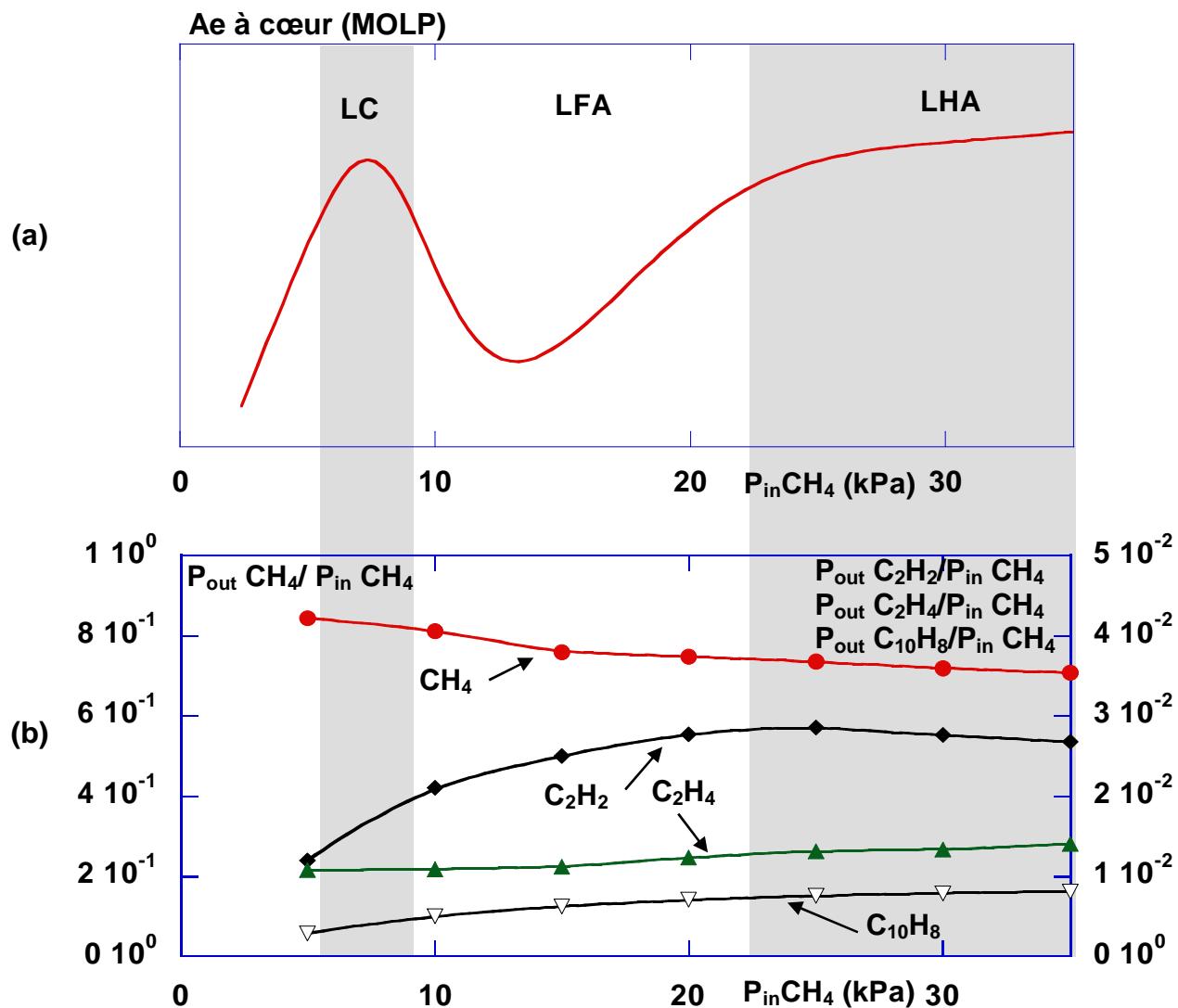
Les profils d'évolution des différentes espèces seront à recaler en temps de passage du fait de la modification du profil thermique dans des conditions de débit faible à modéré. Ces corrélations confortent néanmoins les propositions de précurseurs effectifs faites au chapitre II.



**Figure 3-15 :** Evolution des pressions partielles normalisées des espèces en  $\text{C}_3$  en fonction du temps de passage pour  $T=950^\circ\text{C}$  et  $P = 0,5\text{kPa}$

### III.3.4/ Corrélation entre l'évolution de la phase gazeuse et les microtextures principales déposées à partir du précurseur méthane

L'évolution des pressions de méthane, d'acétylène et de naphtalène calculées en sortie de réacteur et rapportées à la pression initiale de méthane est représentée à la figure 3-16 en fonction de la pression initiale de méthane ainsi que l'angle d'extinction à cœur de préforme (déterminé par MOLP d'après [Guellali et al., 2002]) pour  $T=1100\text{K}$  et  $\tau=0,33\text{s}$ . Ce rapport de pressions est caractéristique d'un rendement par rapport au précurseur, il est l'analogue de la fraction molaire dans le cas du propane (qui n'est pas dilué par l'argon). Les domaines correspondant au dépôt des trois microtextures principales LC/LFA/LHA sont également représentés.



**Figure 3-16 :** Corrélation entre (a) l'angle d'extinction à cœur de préforme déterminé par MOLP (d'après [Guellali et al., 2002]) et (b) les pressions de méthane, d'acétylène et de naphtalène calculées en sortie de réacteur et rapportées à la pression initiale de méthane pour  $T=1100\text{K}$

et  $\tau = 0,33\text{s}$  – Etude en fonction de la pression initiale de méthane

La pression du méthane en sortie de réacteur est représentée ici car le méthane est peu décomposé et constitue la source principale des espèces en C<sub>1</sub> (e.g. le radical méthyl) qui sont impliquées dans les mécanismes proposés au chapitre II pour décrire le dépôt du PyC LC. De la même manière que pour le propane, l'éthylène et l'acétylène sont choisis en tant qu'espèces en C<sub>2</sub> représentatives. De même, le naphtalène est considéré comme représentatif des HAP intervenant dans le dépôt de PyC LHA.

La figure 3-16 montre que la chute du degré d'anisotropie optique à faible pression initiale de méthane coïncide avec une augmentation de la décomposition du méthane, qui est cependant plus modérée que celle du propylène dans le cas du propane. La diminution de l'angle d'extinction à faible pression coïncide surtout avec une augmentation de la production des espèces en C<sub>2</sub>, en particulier celle de l'acétylène. L'augmentation du degré d'anisotropie optique à pression élevée ne peut pas être reliée de façon aussi catégorique que pour le propane à l'augmentation de la production de naphtalène, car cette dernière est plus continue. Néanmoins la proportion de naphtalène est relativement élevée sur toute la gamme de pression, puisque la formation des HAP est favorisée par une température et une pression totale élevées.

Les résultats de cette corrélation permettent donc de proposer des espèces en C<sub>1</sub> comme précurseurs effectifs du PyC LC et des espèces en C<sub>2</sub>, en particulier l'acétylène, comme précurseurs effectifs du PyC LFA.

### III.3.5/ Généralisation sur la parité des précurseurs effectifs des pyrocarbones LC et LFA

Les corrélations précédentes entre l'évolution de la phase gazeuse et les microtextures principales ont donc mis en avant le rôle des espèces en C<sub>1</sub> et C<sub>3</sub> pour le dépôt du PyC LC à partir respectivement du méthane et du propane, et celui des espèces en C<sub>2</sub> pour le dépôt de PyC LFA à partir des deux précurseurs. Ces corrélations, ainsi que les réactions d'addition des espèces en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub> sur les sites Z, B, et OC<sub>5</sub> décrites au chapitre II et rappelées dans le tableau 3-5, permettent de proposer une généralisation concernant la parité en nombre d'atomes de carbone des différents précurseurs effectifs.

La formation du PyC LC est liée à une forte participation d'espèces à nombre impair d'atomes de carbone C<sub>2n+1</sub> (n≥0), dont les réactions sur des sites de surface de parité différente peuvent se faire sans formation de pentagones ou d'heptagones. La baisse d'anisotropie et la transition vers le pyrocarbone LFA sont dues à une participation croissante d'espèces à nombre pair d'atomes de carbone C<sub>2n</sub> (n≥1), en particulier en C<sub>2</sub>. Les réactions de ces espèces sur des sites de parité différente favorisent en effet la création et la propagation de sites OC<sub>5</sub> et donc la formation des cycles à 5 ou 7 C.

Il peut donc exister un rapport critique de concentration d'espèces à nombre impair et pair d'atomes de carbone pour le dépôt de PyC LC, en dessous duquel le pyrocarbone déposé est moins anisotrope et transite vers une microtexture de type LFA.

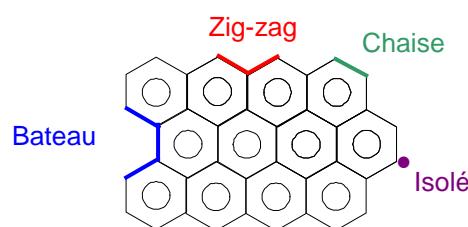
<b>Espèces en C1 :</b> $B + C_1 \rightarrow OC_5 + Z$ $Z + C_1 \rightarrow 2B$ $OC_5 + C_1 \rightarrow B$	<b>Espèces en C2 :</b> $B + C_2 \rightarrow 2Z$ $B + C_2 \rightarrow B$ $Z + C_2 \rightarrow B + OC_5$ $OC_5 + C_2 \rightarrow OC_5 + Z$ $OC_5 + C_2 \rightarrow B + CC_7$ $OC_5' + C_2 \rightarrow B + OC_5$
<b>Espèces en C3 :</b> $B + C_3 \rightarrow 2Z + B$ $Z + C_3 \rightarrow 2B$ $Z + C_3 \rightarrow 2 OC_5$ $OC_5 + C_3 \rightarrow Z + B$	<b>Espèces en C6 :</b> $B + C_6 \rightarrow 2B$ $2Z + C_6 \rightarrow 2 OC_5'$
<b>Fermeture du site <math>OC_5</math> :</b> $OC_5 \rightarrow CC_5$	

**Tableau 3-5 :** Réactions d'addition des espèces en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>6</sub> sur les sites Z, B, et OC<sub>5</sub>

### **III.4/ Perspectives pour l'élaboration d'un mécanisme hétérogène**

#### **III.4.1/ Description de la surface**

La description précise du dépôt des différentes formes de pyrocarbone nécessite le développement d'un mécanisme hétérogène complexe, constitué d'un ensemble de réactions mettant en compétition les différents précurseurs identifiés. Chacun des précurseurs présente une réactivité spécifique vis-à-vis des différents types de sites de surface situés sur des bords de plans : zig-zag, chaise, bateau ou isolé (cf. figure 3-17). Les sites zig-zag et bateau sont à priori les sites de surface les plus nombreux.



**Figure 3-17 :** Représentation schématique de sites en bord de plan de graphène

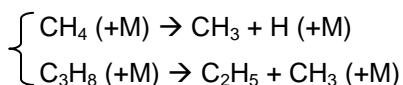
Parmi les différentes réactions hétérogènes, le point clé concerne la formation des pentagones ou heptagones, dans la mesure où elle conduit à la création de courbures locales qui peuvent induire à plus grande échelle des repliements des couches de graphène. La réactivité de ces couches moins stables est ainsi augmentée. Par ailleurs la surface développée par ces couches

augmente également par rapport aux couches planes. Il pourrait donc être intéressant de relier la courbure locale des couches et le taux de formation des pentagones ou heptagones. Les figures 3-18a, b et c décrivent la formation de défauts engendrés par ces cycles à nombre impair de C, qui peuvent être isolés ou en voisinage proche (d'après [Dong et Hüttinger, 2002]). Lorsque la densité de ces cycles est importante, la probabilité que deux cycles soient en proche voisinage augmente. Les courbures locales induites par ces cycles peuvent alors être limitées comme l'illustrent les figures 3-18b et 3-18c.

La densité de ces cycles influe donc directement sur le degré d'anisotropie mais également sur la taille des figures de croissance. En effet, elle permet d'expliquer les observations réalisées au chapitre II pour les pyrocarbones à texture régénérative LFA et LC, par microspectrométrie Raman et par les microscopies MOLP et MET. Celles-ci ont mis en évidence une densité de défauts de structure plus importante ainsi qu'une taille de grains plus petite pour le PyC LFA par rapport au PyC LG. La densité de cycles, et donc de défauts est directement contrôlée par la contribution des espèces en C<sub>2</sub> aux réactions de dépôt. Cette contribution est moins importante dans les conditions de dépôt de PyC LG car les réactions hétérogènes font intervenir des espèces en C<sub>2</sub> mais également des espèces en C<sub>3</sub>, alors qu'elle est plus importante dans les conditions de dépôt de PyC LFA où les espèces en C<sub>3</sub> sont en très faible quantité. Par ailleurs, la taille de grains est plus petite pour le PyC LFA car lorsque la densité de ces cycles augmente, la densité des grains augmente également et limite par conséquent leur croissance.

Enfin la faible anisotropie du PyC LFA peut être également liée à l'incorporation d'hydrocarbures partiellement aromatiques polycycliques (HPAP), qui ont été identifiés par Lavenac au sein de la phase gazeuse dans ces conditions de dépôt [Lavenac, 2000]. Ces molécules comportent en effet des carbones hybridés sp<sup>3</sup> qui conduisent également à la courbure des plans de graphène et donc à une chute d'anisotropie.

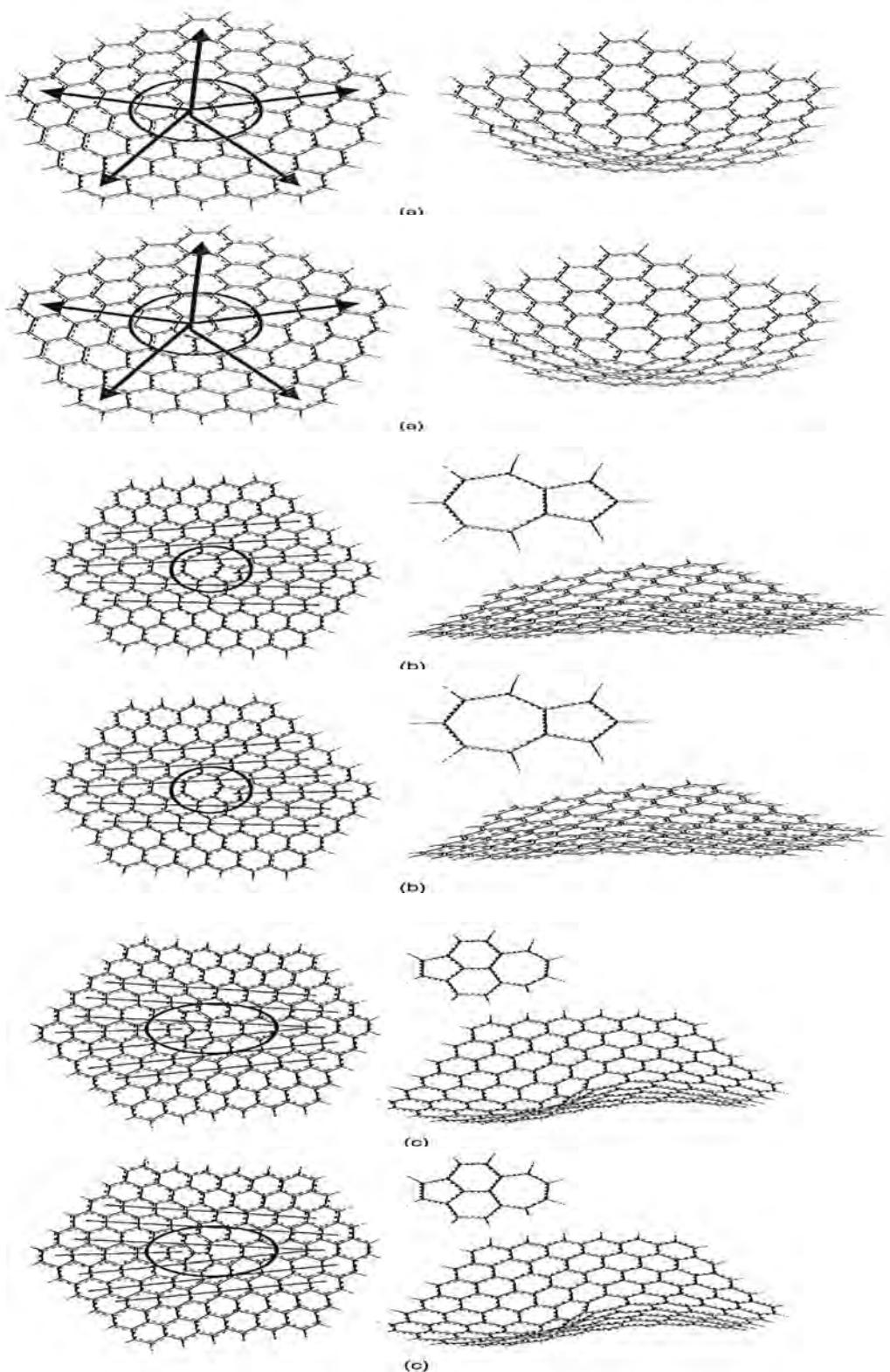
Un autre point important dans la description des réactions de surface au cours du processus d'infiltration concerne le rôle du substrat en tant que « catalyseur » de certaines réactions homogènes. En effet celui-ci semble intervenir dans les réactions de décomposition des précurseurs méthane et propane, qui dépendent de la pression :



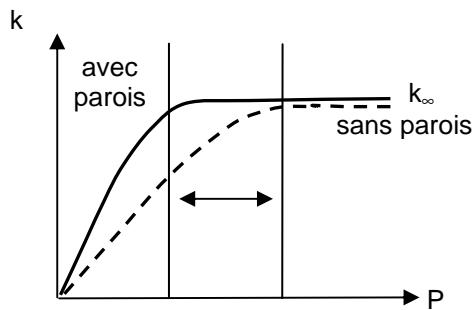
Ces réactions pourraient être en effet favorisées par collision avec la surface développée par le milieu poreux, qui limiterait la diminution de la constante de vitesse à basse pression dans le régime « fall-off » (cf. figure 3-19), qui est effectivement atteint dans les conditions explorées pour le propane. Dans le cas du formalisme de Lindemann, la dépendance de la constante de vitesse en fonction de la concentration du milieu s'écrit sous la forme :

$$k = k_{\infty} \left( \frac{\frac{k_0}{k_{\infty}} [M]}{1 + \frac{k_0}{k_{\infty}} [M]} \right) \quad \text{EQ. 16}$$

, avec  $k_0$  la valeur de la constante déterminée à basse pression et  $k_{\infty}$  celle déterminée à haute pression.



**Figure 3-18 :** Défauts de structure résultant (a) d'un cycle à 5 isolé entouré de cycles à 6 (la symétrie C<sub>5</sub> est représentée par les flèches), (b) d'un cycle à 5 en voisinage direct avec un cycle à 7 et (c) d'un cycle à 5 en voisinage indirect avec un cycle à 7 (séparés par une unité type naphtalène) – d'après Dong et Hüttinger [Dong et Hüttinger, 2002]



**Figure 3-19 :** Limitation par la paroi de la diminution de la constante de vitesse avec la pression

#### III.4.2/ Calcul des constantes cinétiques hétérogènes

Il existe toujours un manque de données concernant les constantes cinétiques associées aux réactions hétérogènes de dépôt du pyrocarbone. Il est néanmoins possible de les déterminer en suivant certaines approches décrites dans la littérature sur le dépôt de carbone (diamant, graphite ou pyrocarbone).

Dans le cas du dépôt de pyrocarbone LHA à fort temps de passage, il apparaît nécessaire dans un premier temps de décrire la formation en phase homogène des précurseurs effectifs HAP. Le mécanisme de croissance des HAP peut s'apparenter à un mécanisme de type polymérisation, par exemple sur le modèle du mécanisme HACA. Ce type de mécanisme met en jeu un grand nombre d'espèces (radicalaires ou moléculaires) et de réactions dont les constantes cinétiques sont à générer. Pour générer ce mécanisme et les données cinétiques associées, on peut s'appuyer sur certains outils numériques de génération automatique de mécanisme détaillé décrits dans la littérature, tel que le code EXGAS utilisé notamment dans des études d'oxydation d'hydrocarbures [Warth et al., 2000]. Afin de limiter l'implémentation d'un trop grand nombre d'espèces et de réactions, on peut s'appuyer sur une procédure automatique de *lumping chimique*, qui consiste à regrouper les espèces et les réactions associées par similarité de structure moléculaire et de réactivité [Frenklach, 1985 ; Fournet et al., 2000]. Les molécules HAP ainsi formées en phase homogène se déposent ensuite suivant un processus de physisorption, qui peut être caractérisé par des probabilités de collage. Pour une espèce donnée, une probabilité de collage  $\gamma$  est définie comme le rapport entre le nombre de molécules réagissant ou se collant à la surface et le nombre de molécules arrivant près de cette surface.

La constante cinétique associée  $k_s$  est alors déterminée suivant la relation :

$$k_s = \gamma \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \text{ si } \gamma \ll 1 \quad \text{EQ. 17}$$

$$k_s = \frac{\gamma}{1 - \gamma/2} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_i}} \text{ si } \gamma \approx 1 \quad \text{EQ. 18}$$

, où  $M_i$  est la masse molaire de l'espèce considérée.

Les coefficients de collage peuvent être calculés par ajustement aux cinétiques expérimentales de dépôt comme l'ont fait certains auteurs dans le cas de dépôt de pyrocarbone ex-méthane [Bammidipati et al., 1996; Birakayala et Evans, 2002].

De la même manière, il est possible de caractériser à l'aide de coefficients de collage les réactions des HAP légers intervenant dans la formation du pyrocarbone LFA à temps de passage intermédiaire. Il existe davantage de données dans la littérature concernant les réactions hétérogènes impliquant les espèces en  $C_1$  et  $C_2$ . On peut ainsi faire référence aux réactions globales hétérogènes proposées par Reuge pour les espèces en  $C_2$ , dont les grandeurs cinétiques associées sont quantifiées à l'aide de données cinétiques expérimentales [Reuge, 2002]. On peut également se rapporter aux travaux de Frenklach et Wang, qui proposent un modèle cinétique complet décrivant à la fois les réactions homogènes et hétérogènes lors de la CVD du diamant et du graphite [Frenklach et Wang, 1991]. Les réactions hétérogènes correspondent à des réactions élémentaires impliquant (entre autres) des espèces en  $C_1$  et  $C_2$  sur des sites de surface qui peuvent être des atomes de carbone hybridés  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Le calcul des constantes cinétiques est fait en considérant les réactions homogènes en phase gazeuse les plus proches des réactions hétérogènes, appelées réactions prototypes.

Dans le cas du dépôt de pyrocarbone LC ex-propane à très faible temps de passage, pour lequel des précurseurs en  $C_3$  sont avancés, il n'existe pas à l'heure actuelle dans la littérature d'exemples de réactions hétérogènes. On peut néanmoins déterminer les paramètres cinétiques des réactions hétérogènes impliquant ces espèces et proposées au paragraphe III.3.5, en s'inspirant de la démarche proposée par Frenklach et Wang, qui repose sur des réactions analogues ou prototypes en phase gazeuse. L'analogie entre réactions de surface et réactions en phase gazeuse s'exprime par l'hypothèse d'égale probabilité de réaction :

$$\frac{r_s}{v_s} = \frac{r_g}{v_g} = \gamma \quad \text{EQ. 19}$$

, où  $r_s$  est la vitesse de la réaction gaz-surface par site de surface,  $v_s$  le taux de collision entre une espèce gazeuse et un site de surface donnés ;  $r_g$  et  $v_g$  les vitesse et taux correspondants à la réaction prototype en phase gazeuse ;  $\gamma$  la probabilité d'une réaction donnée à l'issue d'une collision.

La vitesse de la réaction prototype analogue en phase gazeuse s'exprime sous la forme :

$$r_g = k_g C_g \quad \text{EQ. 20}$$

Le taux de collision peut s'exprimer à l'aide de la théorie cinétique des gaz :

$$v_g = \sigma_g C_g \left( \frac{8k_B T_g}{\pi \mu_g} \right)^{1/2} \quad \text{EQ. 21}$$

$$\sigma_g = \frac{1}{4} \pi (d_g + d_p)^2 \quad \text{EQ. 22}$$

, où  $k_g$  est le coefficient de vitesse par molécule de la réaction prototype en phase gazeuse,  $C_g$  la concentration en réactant dans la phase gazeuse,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T_g$  la température du

gaz,  $\mu_g$  la masse réduite des réactifs,  $\sigma_g$  la section de collision de la réaction prototype,  $d_g$  et  $d_p$  les diamètres apparents respectifs du réactant et de l'espèce gazeuse prototype.

Le taux de collision pour la réaction de surface s'exprime par site de surface sous la forme :

$$\nu_s = \frac{1}{4} \bar{c} C_g \sigma_s = \frac{1}{4} C_g \sigma_s \left( \frac{8k_B T_g}{\pi m_g} \right)^{1/2} \quad \text{EQ. 23}$$

, où  $\bar{c}$  est la vitesse moyenne,  $m_g$  la masse moléculaire de l'espèce réagissant à la surface,  $\sigma_s$  la section de collision de la réaction de surface ( $2,6\text{\AA}^2$  par site pour les surfaces diamant  $sp^3$  et non-diamant  $sp^2$ ).

On en déduit alors :

$$r_s = \frac{\sigma_s k_g}{4\sigma_g \left( 1 + \frac{m_p}{m_g} \right)^{1/2}} C_g \quad \text{EQ. 24}$$

où  $m_p$  est la masse moléculaire de l'espèce gazeuse prototype.

Cette équation définit ainsi  $k_s$  le coefficient de vitesse par site de la réaction gaz-surface :

$$k_s = \frac{\sigma_s}{4\sigma_g \left( 1 + \frac{m_p}{m_g} \right)^{1/2}} k_g \quad \text{EQ. 25}$$

### III.5/ Conclusion

Des mécanismes homogènes détaillés décrivant la pyrolyse des hydrocarbures propane et méthane ont été introduits dans diverses modélisations ØD et 1D de réacteurs. Ils ont été validés par confrontation avec des analyses expérimentales semi-quantitative (IRTF) et quantitative (CPG) de la phase gazeuse réalisées par trois groupes de recherche différents (LCTS, DCPR et ICT).

Les résultats des modélisations 1D ont démontré que le critère  $C_2/C_6$  avancé dans le modèle « particle-filler » n'est pas suffisamment pertinent pour décrire l'obtention de PyC LC à partir du propane ou du méthane. Les corrélations entre la composition de la phase gazeuse déterminée par les modèles et le dépôt expérimental des microtextures principales ont mis en avant :

- le rôle des espèces en  $C_1$  et  $C_3$  pour le dépôt de PyC LC, respectivement à partir du méthane et du propane,
- le rôle des espèces en  $C_2$  pour le dépôt de PyC LFA quel que soit le précurseur,
- le rôle des espèces lourdes (type HAP) pour le dépôt de PyC LHA à partir du propane

Une généralisation concernant la parité en nombre d'atomes de carbone des précurseurs effectifs a donc été proposée pour les pyrocarbones LC et LFA à partir de ces corrélations et des arguments topologiques développés au chapitre II. Un précurseur à nombre impair de carbone paraît ainsi favoriser l'anisotropie du pyrocarbone, tandis qu'à l'inverse un précurseur à nombre pair de carbone conduit à la formation de défauts et donc à une chute d'anisotropie.

Enfin, des axes d'étude ont été proposés pour le développement de mécanismes hétérogènes mettant en jeu les précurseurs effectifs des différentes microtextures. Des méthodologies issues de la littérature ont été décrites pour le calcul des constantes cinétiques associées.

## **CHAPITRE IV**



<b><u>Chapitre IV : Synthèse générale : proposition d'un mécanisme global de dépôt des pyrocarbones laminaires</u></b>	<b>98</b>
<b><u>IV.1/ Rappel des principaux résultats de cette étude</u></b>	<b>98</b>
IV.1.1/ Etude de la composition de la phase gazeuse en cours d'infiltration et corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposé à partir du précurseur propane	98
IV.1.2/ Modélisation des mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures conduisant au dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI	99
<b><u>IV.2/ Bilan : nature des précurseurs effectifs et mécanismes hétérogènes de formation des microtextures LC, LFA et LHA</u></b>	<b>99</b>
IV.2.1/ Nature des précurseurs effectifs	99
IV.2.2/ Mécanismes hétérogènes de formation des microtextures LC, LFA et LHA	100
<b><u>IV.3/ Proposition d'un mécanisme global de dépôt des pyrocarbones laminaires à partir des précurseurs propane et méthane</u></b>	<b>101</b>
IV.3.1/ Mécanismes globaux de dépôt des microtextures principales à partir du propane et du méthane	101
IV.3.2/ Transitions entre les différentes microtextures	102
<b><u>IV.4/ Perspectives</u></b>	<b>102</b>



## **IV/ Synthèse générale : proposition d'un mécanisme global de dépôt des pyrocarbones laminaires**

### **IV.1/ Rappel des principaux résultats de cette étude**

#### IV.1.1/ Etude de la composition de la phase gazeuse en cours d'infiltration et corrélation avec la texture des pyrocarbones laminaires déposé à partir du précurseur propane

Les analyses de la phase gazeuse semi quantitatives (IRTF) en cours de densification et quantitatives (CPG) en CVD/CVI ont mis en évidence, parmi les espèces légères identifiées, le rôle des espèces en C<sub>3</sub> (propylène) dans le dépôt de PyC LC et celui des espèces en C<sub>2</sub> (éthylène) dans le dépôt de PyC LFA à partir du précurseur propane. Ces espèces ont donc été considérées comme des « traceurs » d'infiltration de ces deux microtextures principales, qui correspondent à des conditions de maturation peu avancée de la phase gazeuse (faible temps de passage et faible pression).

La caractérisation des microtextures déposées à cœur et en surface des préformes infiltrées a été réalisée à l'échelle micrométrique par microscopie optique MOLP et microspectroscopie Raman, et à l'échelle nanométrique par microscopie électronique MET. Elle a ainsi mis en évidence le caractère très anisotrope et le peu de défauts de structure et de texture du PyC LC. Cette microtexture est déposée uniquement à cœur de préforme et présente en outre une direction privilégiée de croissance, donnant un aspect colonnaire aux figures de croissance. A l'inverse, la microtexture LG qui est déposée en surface de préforme présente un plus faible degré d'anisotropie optique lié à la présence de défauts de texture. Ces défauts sont responsables de la formation d'une texture polynucléée sur toute l'épaisseur du dépôt, qui donne un aspect granulaire caractéristique aux figures de croissance. Ce type de texture est également caractéristique du PyC LFA, mais avec une densité de défauts plus importante. Enfin, le PyC LHA présente comme le PyC LC un degré d'anisotropie optique élevé avec peu de figures de croissance, qui sont par ailleurs mononucléées (cônes traversants à large ouverture angulaire).

En corrélant les analyses de la composition de la phase gazeuse et les caractérisations micro – et nano – structurales, la forte anisotropie du PyC LC a été associée à la participation des espèces en C<sub>3</sub> dans les processus hétérogènes, tandis que la faible anisotropie des PyC LG et LFA a été associée à celle des espèces en C<sub>2</sub>.

IV.1.2/ Modélisation des mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures conduisant au dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI

Des mécanismes homogènes détaillés ont été repris et complétés pour décrire la pyrolyse du propane et du méthane. Ils ont été introduits dans plusieurs configurations numériques (ØD et 1D) de réacteurs de laboratoire (DCPR, ICT et LCTS). Ces mécanismes ont été validés par confrontation avec des analyses expérimentales semi-quantitative (IRTF) et quantitative (CPG) de la phase gazeuse.

Les résultats des modélisations 1D ont démontré que le rapport  $C_2/C_6$  avancé dans le modèle du « particle-filler » n'est pas suffisamment pertinent pour décrire l'obtention du PyC LC. Les corrélations entre l'évolution de la phase gazeuse déterminée par les modèles et le dépôt des microtextures principales ont mis en avant :

- le rôle des espèces en  $C_1$  et  $C_3$  pour le dépôt de PyC LC à partir respectivement du méthane et du propane,
- le rôle des espèces en  $C_2$  pour le dépôt de PyC LFA à partir des deux précurseurs,
- le rôle des espèces lourdes (ou HAP) pour le dépôt de PyC LHA à partir du propane.

A partir de ces corrélations, une généralisation a été établie sur la parité en nombre d'atomes de carbone des précurseurs effectifs des microtextures LC et LFA, qui est valable à la fois pour les dépôts à partir du propane et du méthane. La formation du PyC LC à cœur de préforme semble ainsi liée aux précurseurs à nombre impair d'atomes de carbone, tandis que celle du PyC LFA paraît liée aux précurseurs à nombre pair d'atomes de carbone.

IV.2/ Bilan : nature des précurseurs effectifs et mécanismes hétérogènes de formation des microtextures LC, LFA et LHA

IV.2.1/ Nature des précurseurs effectifs

Les résultats expérimentaux ainsi que ceux de la modélisation ont mis en évidence le rôle des espèces de première génération pour le dépôt du PyC LC. A partir du propane, il s'agit des espèces en  $C_3$ , notamment le propylène et le radical  $vC_3H_5^{\bullet}$ . Ceci est en accord avec les propositions faites par Le Poche [Le Poche, 2003]. Néanmoins l'éthylène est également susceptible de participer de façon limitée au processus de dépôt, car cette espèce est fortement produite dès les premières étapes de la pyrolyse.

Pour le dépôt de PyC LC à partir du méthane, les précurseurs effectifs de première génération semblent être, d'après les corrélations modèle/texture et les analyses en flux réactionnels, des espèces en  $C_1$  issues directement du méthane. Comme pour le propane, des espèces en  $C_2$  (e.g.  $C_2H_4$  ou  $C_2H_2$ ) peuvent aussi participer de façon limitée à la formation du dépôt car elles sont produites en quantité non négligeable dans les conditions de dépôt.

D'après les études en cours d'infiltration et les corrélations modèle/texture à partir du propane, l'éthylène semble être un précurseur effectif du PyC LFA. Ceci est une nouvelle fois en accord avec

les propositions faites par Le Poche. Néanmoins il ne peut être considéré comme unique précurseur du fait de la maturation légèrement avancée aux temps de passage intermédiaires. Des espèces de seconde génération plus déshydrogénées (acétylène) et plus lourdes (benzène) commencent en effet à être produites en quantité non négligeable et peuvent participer au dépôt. L'acétylène est un sérieux candidat car il présente une forte réactivité vis-à-vis des couches de graphène liée à sa triple liaison ; cette réactivité est par ailleurs plus grande que celle de l'éthylène. Ceci rejoint la proposition faite par Reuge dans le cadre de son modèle chimique simplifié, qui prend en compte deux groupes d'espèces à l'origine du dépôt de PyC LFA : des espèces en C<sub>2</sub> et des HAP de petite taille [Reuge, 2002]. Des HPAP de petite taille ont été également proposés par Lavenac comme précurseurs potentiels du PyC LFA [Lavenac, 2000].

Pour le dépôt de PyC LFA à partir du méthane, des espèces en C<sub>2</sub> telles que l'éthylène mais surtout l'acétylène sont des précurseurs effectifs potentiels d'après les corrélations modèle/texture. Néanmoins, de la même façon que pour le propane, ces espèces ne peuvent être considérées comme précurseurs uniques car des espèces plus lourdes commencent à être produites en quantité non négligeable, en particulier dans les conditions de pyrolyse du méthane à température et pression élevées.

Les précurseurs potentiels du PyC LHA de type HAP n'ont pas pu être mis en évidence expérimentalement à partir du propane. Néanmoins la corrélation modèle/texture a montré que ces espèces (de taille supérieure ou égale à C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) peuvent être prises en compte. L'étude spécifique par spectrométrie de masse MALDI-TOF réalisée par Le Poche a établi de façon plus précise l'implication de HAP plans et compacts, de masse molaire comprise entre 400 et 550 g.mol<sup>-1</sup> [Le Poche, 2003], ce qui correspond à des molécules comprenant plus de 30 atomes de carbone. Descamps et Reuge associent également des espèces lourdes au dépôt de cette microtexture [Descamps, 1999 et 2001; Reuge, 2002]. Pour le dépôt de PyC LHA à partir du méthane, la corrélation modèle/texture n'a pas démontré de façon aussi nette que pour le propane le rôle des HAP comme précurseurs effectifs, bien que la formation des espèces lourdes soit favorisée dans les conditions de pyrolyse du méthane.

#### IV.2.2/ Mécanismes hétérogènes de formation des microtextures LC, LFA et LHA

Les mécanismes hétérogènes de formation des microtextures principales reposent sur la création ou non de défauts de type cycles à 5 ou 7 C, qui sont liés aux réactions des précurseurs effectifs sur les sites en bord de plan de graphène. Des exemples de réactions des différents précurseurs potentiels ont été proposés aux chapitres II sur la base de considérations topologiques.

Le PyC LC présente une croissance cohérente avec des couches de graphène parallèles sur une grande échelle, car les précurseurs à nombre impair d'atomes de carbone (C<sub>1</sub> et C<sub>3</sub>) participent suffisamment au processus de dépôt pour limiter la création de défauts. En effet, les réactions hétérogènes associées à ces espèces ne créent pas de cycles à 5 ou 7C.

Le PyC LFA présente un nombre important de défauts car les précurseurs à nombre pair d'atomes de carbone contribuent majoritairement au dépôt. Leurs réactions hétérogènes associées

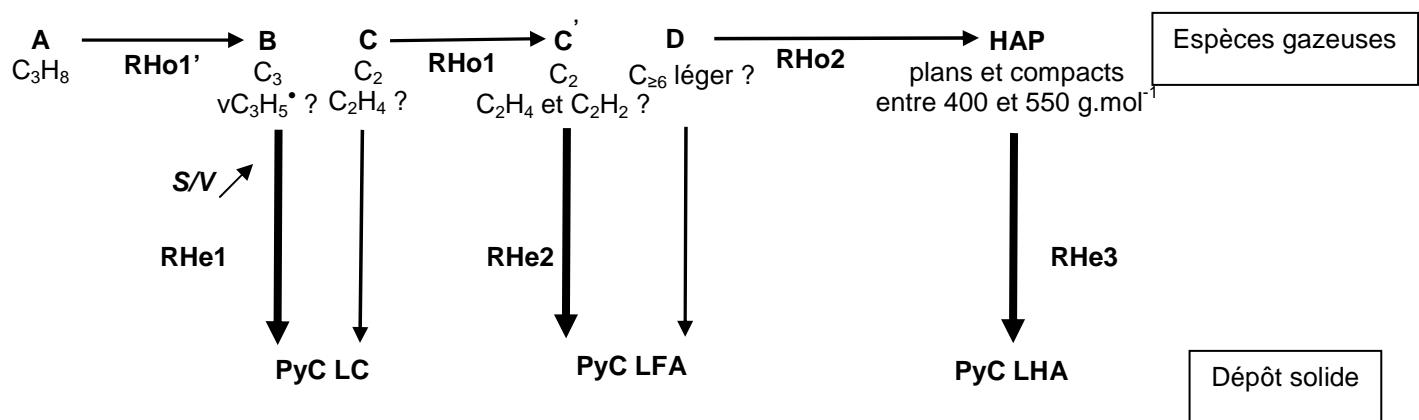
favorisent en effet la formation de cycles à 5 ou 7 C. Ceci conduit à une courbure des couches de graphène et donc à une croissance non cohérente.

La formation du PyC LHA correspond au dépôt de HAP plans et compacts de grande taille suivant un processus de physisorption. La condensation de ces molécules ne peut se faire que si la phase gazeuse est suffisamment maturée pour permettre leur formation en phase homogène. Celle-ci est favorisée dans le cas du propane par des conditions de temps de passage et de pression élevées.

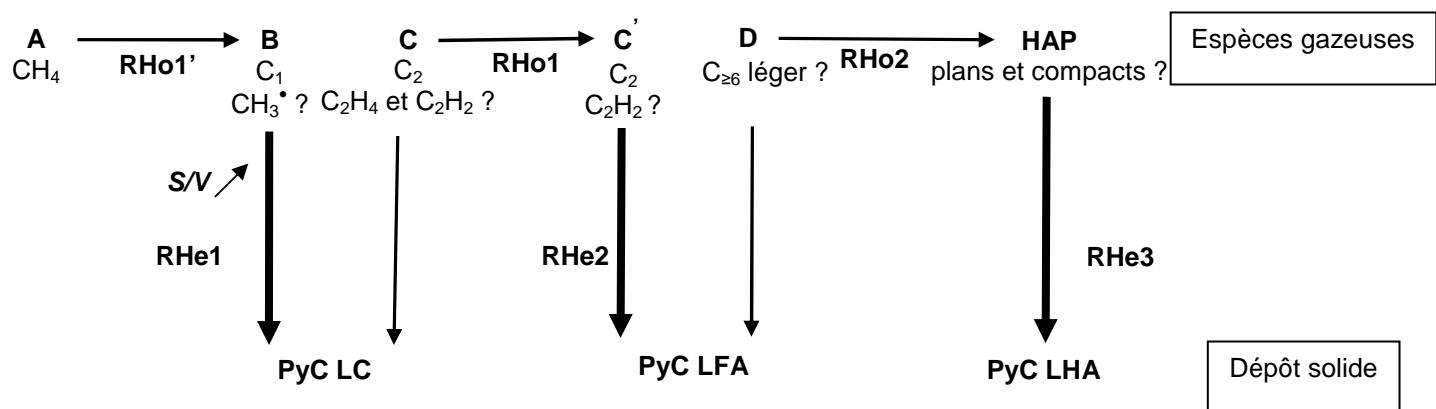
#### IV.3/ Proposition d'un mécanisme global de dépôt des pyrocarbones laminaires à partir des précurseurs propane et méthane

##### IV.3.1/ Mécanismes globaux de dépôt des microtextures principales à partir du propane et du méthane

L'ensemble des résultats présentés dans cette étude permet de proposer les schémas 4-1 et 4-2 correspondant aux modèles qualitatifs globaux de dépôt des trois microtextures principales à partir respectivement du propane et du méthane. Dans le cas du propane, ce modèle est valable pour une température de l'ordre de 950°C et sous pression réduite  $P \leq 5\text{kPa}$ , et dans le cas du méthane pour une température d'environ 1100°C, une pression totale de 100kPa et une pression partielle initiale  $P_{\text{CH}_4} \leq 35\text{kPa}$ . C'est le degré de maturation de la phase gazeuse au cours des réactions homogènes qui induit la formation de l'un ou de plusieurs précurseurs effectifs des dépôts et qui favorise donc la formation d'une texture donnée de pyrocarbone. D'autre part, le dépôt de PyC LC nécessite également un rapport S/V important, car il n'est obtenu qu'à cœur de préforme.



**Schéma 4-1 :** Modèle qualitatif de formation des pyrocarbones laminaires obtenus en CVD et CVI, à partir du précurseur propane, aux environs de 950°C et à pression réduite ( $\leq 5\text{kPa}$ ) – L'épaisseur des flèches est représentative de la contribution des réactions hétérogènes associées aux précurseurs effectifs



**Schéma 4-2 :** Modèle qualitatif de formation des pyrocarbones laminaires obtenus en CVD et CVI, à partir du précurseur méthane, aux environs de 1100°C, pour une pression totale de 100kPa et une pression initiale de méthane limitée ( $\leq 35\text{kPa}$ )

#### IV.3.2/ Transitions entre les différentes microtextures

La grande variété des pyrocarbones, ainsi que la complexité des mécanismes mis en jeu peuvent être expliquées par la composition locale de la phase gazeuse au voisinage du substrat. Celle-ci comprend, en proportions variables suivant les conditions opératoires, les principales espèces sources des dépôts LC, LFA et LHA : les espèces B, C, C', D et HAP. Les transitions entre les microtextures principales s'effectuent de manière progressive. Les processus de formation des pyrocarbones intermédiaires combinent les mécanismes de formation de deux des trois microtextures principales.

Dans le cas de la transition LC→LFA, correspondant à une phase gazeuse faiblement maturée, celle-ci est gouvernée par le rapport des concentrations des précurseurs à nombre impair et pair d'atomes de carbone, c'est-à-dire par le rapport C<sub>3</sub>/C<sub>2</sub> dans le cas du propane et par le rapport C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> dans le cas du méthane.

Dans le cas de la transition LFA→LHA, correspondant à une phase gazeuse plus maturée, celle-ci est contrôlée par le rapport des concentrations des HAP et des espèces en C<sub>2</sub>. Cette transition, dénommée à tort LL→LR par Féron et Lavenac [Féron, 1998 ; Lavenac, 2000], a été plus largement étudiée dans les travaux antérieurs que la transition LC→LFA.

#### IV.4/ Perspectives

Il paraît nécessaire de conforter les propositions de précurseurs effectifs faites dans le cas du méthane à l'aide d'une étude en fonction du temps de passage complète, corrélant caractérisations micro – et nano – structurales et composition de la phase gazeuse. Il serait également intéressant de réaliser des études en cours d'infiltration de milieux poreux par les trois microtextures principales à partir du précurseur méthane. Par ailleurs, il semble particulièrement important de quantifier les

rapports de concentrations des précurseurs effectifs, qui déterminent les transitions de microtexture à partir du méthane ou du propane. Dans le cas du propane, on pourra s'appuyer sur la méthode d'analyse par CPG présentée au chapitre II.

Dans le cadre de la modélisation complète du dépôt de pyrocarbone, deux étapes importantes restent encore à développer : la génération des mécanismes hétérogènes détaillés et la réduction des mécanismes homogènes. Pour la génération des mécanismes hétérogènes détaillés, des perspectives ont été proposées au chapitre III, avec notamment la prise en compte de la formation des cycles à 5 et 7 C et de leur influence sur la surface en croissance. Des références de la littérature ont été données pour la détermination des cinétiques des réactions hétérogènes impliquant les différents précurseurs identifiés :

- pour les réactions de formation du PyC LHA à partir de HAP : mise en place d'un mécanisme de type polymérisation conduisant à la formation des HAP, qui sont incorporés au dépôt par physisorption (définition de coefficients de collage),
- pour les réactions de formation des pyrocarbones à partir des espèces en C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> : réactions issues d'étude du dépôt de carbone sous différentes formes allotropiques (diamant, graphite ou pyrocarbone) ;
- pour celles impliquant des espèces en C<sub>3</sub> : calcul à partir d'une méthode basée sur l'analogie avec des réactions prototypes en phase gazeuse.

L'ensemble de ces mécanismes devra être validé par confrontation avec les cinétiques expérimentales de dépôt

En ce qui concerne la réduction des mécanismes homogènes, la méthode du « repro-modelling » peut être envisagée [Turányi, 1994]. Cette méthode consiste à remplacer les termes sources chimiques par des expressions polynomiales générées par interpolation d'une base de données valide pour un large domaine de conditions initiales ; elle diminue ainsi de manière considérable les temps de calcul.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



## Références bibliographiques

### [Antes et al., 1999]

J. Antes, Z. Hu, W. Zhang et K.J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – VII. Confirmation of the influence of the substrate surface area / reaction volume ratio* »

Carbon, **37** (1999), 2031-2039

### [Aubry, 2002]

O. Aubry

« *Etude des précurseurs gazeux de couches minces en carbone déposées à partir de phases gazeuses activées thermiquement et par plasma* »

Thèse de l'université d'Orléans (2002)

### [Bammidipati et al., 1996]

S. Bammidipati, G.D. Stewart, J.R. Elliott Jr., S.A. Gokoglu et M.J. Purdy

« *Chemical vapor deposition of carbon on graphite by methane pyrolysis* »

AIChE Journal, **42** (11) (1996), 3123-3132

### [Becker et Hüttinger, 1998 A]

A. Becker et K.J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – II. Pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime* »

Carbon, **36** (1998), 177-199

### [Becker et Hüttinger, 1998 B]

A. Becker et K.J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – III. Pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime* »

Carbon, **36** (1998), 201-211

### [Becker et Hüttinger, 1998 C]

A. Becker et K.J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – IV. Pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime* »

Carbon, **36** (1998), 225

### [Benson, 1976]

S.W. Benson

dans « *Thermochemical kinetics* »

Édité par John Wiley & Sons: New York, 2<sup>nd</sup> edition (1976)

### [Benzinger et al., 1996 A]

W. Benzinger, A. Becker et K.J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon – I. Fundamentals of kinetics and chemical reaction engineering* »

Carbon, **34** (8) (1996), 957-966

### [Benzinger et Hüttinger, 1996 B]

W. Benzinger et K.J. Hüttinger

« *Chemical vapor infiltration of pyrocarbon – I. Some kinetics considerations* »

Carbon, **34** (12) (1996), 1465-1471

### [Benzinger et Hüttinger, 1999]

W. Benzinger et K.J. Hüttinger

« *Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon – I. Mechanical and structural properties of infiltrated carbon fiber felt* »

Carbon, **37** (1999), 1311-1322

**[Birakayala et Evans, 2002]**

N. Birakayala et E.A. Evans

« A reduced reaction model for carbon CVD/CVI processes »

Carbon, **40** (2002), 675-683

**[Biscoe et Warren, 1942]**

J. Biscoe et B.E. Warren

« An X-ray study of carbon black »

Journal of Applied Physics, **13** (1942), 364

**[Bokros, 1965 A]**

J.C. Bokros

« The structure of pyrolytic carbon deposited in a fluidized bed »

Carbon, **3** (1965), 17-29

**[Bokros, 1965 B]**

J.C. Bokros

« Variation in the crystallinity of carbon deposited in a fluidized bed »

Carbon, **3** (1965), 201-211

**[Bokros, 1969]**

J.C. Bokros

« Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon »

dans Chemistry and Physics of carbon, **5** (1969), 1-118

Edité par P.L. Walker Jr., Marcel Dekker Inc., New York

**[Bourrat, 1993]**

X. Bourrat

« Electrically conductive grades of carbon black: structure and properties »

Carbon, **31** (2) (1993), 287-302

**[Bourrat et al., 2000]**

X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles et F. Doux

« Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light »

Carbon, **39** (2001), 2369-2386

**[Bourrat, 2001]**

X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais et R. Naslain

« The role of pentagons in the growth of laminar pyrocarbon »

Carbon, **39** (2001), 2369-2386

**[Bourrat et al., 2002]**

X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon et M. Brendle

« Regenerative laminar pyrocarbon »

Carbon, **40** (2002), 2931-2945

**[Buckley, 1988]**

J.D. Buckley

« Carbon-carbon, an overview »

Ceramic Bulletin, **67** (2) (1988), 364-368

**[Cavalier, 1998]**

J.C. Cavalier

« Perspectives de développement et d'applications des C/C et des CMC »

Compte rendu des 11<sup>èmes</sup> journées nationales sur les composites (JNC 11) – Arcachon, nov. 1998

Publiés par J. Lamon et D. Baptiste (1998)

**[De Jong et Meyyappan, 1995]**

F. De Jong et M. Meyyappan

« Numerical solution of silicon carbide chemical vapour deposition »

Diamond and Related Materials, **5** (1996), 141-150

**[Delesse, 2002]**

J.F. Delesse

« Diffusion et réactions des gaz en milieux poreux»

Thèse de l'université Bordeaux I (2002) – n° d'ordre : 2598

**[Delhaès, 2002]**

P. Delhaès

« Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials »

Carbon, **40** (2002), 641-657

**[De Pauw et al., 2003]**

« Texture and nanostructure of pyrocarbon layers deposited on planar substrates in a hot-wall reactor»

V. De Pauw, B. Reznik, S. Kalhöfer, D. Gerthsen, Z.J. Hu et K.J. Hüttinger  
Carbon, **41** (2003), 71-77

**[Descamps, 1999]**

C. Descamps

« Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare I-CVI. Application au SiC et au pyrocarbone»

Thèse de l'université Bordeaux I (1999) – n° d'ordre : 2166

**[Descamps et al., 2001]**

C. Descamps, G.L. Vignoles, O. Féron, F. Langlais et J. Lavenac

« Correlation between homogeneous propane pyrolysis and pyrocarbon deposition »

J. Electrochem. Soc., **148** (2001), 695

**[Diefendorf, 1960]**

R.J. Diefendorf

« The deposition of pyrolytic graphite »

J. Chem. Phys., **57** (1960), 815-821

**[Diefendorf, 1969]**

R.J. Diefendorf

« Deposition of pyrolytic carbons »

dans Reactivity of solids (1969), 461-473

édité par J.W. Mitchell, R.C. De Vries, R.W. Roberts et P. Cannon

**[Dong et Hüttinger, 2002]**

G.L. Dong et K.J. Hüttinger

« Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures »

Carbon, **40** (2002), 2515-2528

**[Dupel, 1993]**

P. Dupel

« CVD / CVI pulsée du pyrocarbone. Application aux matériaux thermostructuraux»

Thèse de l'université Bordeaux I (1993) – n° d'ordre : 927

**[Ern et al., 1996]**

A. Ern, V. Giovangigli et M.D. Smooke

« Numerical study of a three-dimensional chemical vapor deposition reactor with detailed chemistry »

J. of Comp. Physics, **126** (1) (1996), 21-39

**[Féron, 1998]**

O. Féron

« CVD / CVI du pyrocarbone – Analyse *in-situ* de la phase gazeuse – Etude cinétique et structurale »

Thèse de l'université Bordeaux I (1998) – n° d'ordre : 1867

**[Féron et al., 1999 A]**

O. Féron, F. Langlais, R. Naslain et J. Thébault

« On kinetic and microstructural transitions in the CVD of pyrocarbon from propane »

Carbon, **37** (1999), 1343-1353

**[Féron et al., 1999 B]**

O. Féron, F. Langlais et R. Naslain

« Analysis of the gas phase by *in-situ* FTIR spectroscopy and mass spectrometry during CVD of pyrocarbon from propane »

Chemical Vapor Deposition, **5** (1) (1999), 37-47

**[Fillion, 1999]**

A. Fillion

« Composites C/C et C/SiC pour applications tribologiques »

Thèse de l'université Bordeaux I (1999) – n° d'ordre : 2168

**[Fournet et al., 2000]**

R. Fournet, V. Warth, P.A. Glaude, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi and G.M. Côme

« Automatic reduction of detailed mechanisms of combustion of alkanes by chemical lumping »

Int. J. Chem. Kinet., **32** (2000), 36-51

**[Frenklach, 1985]**

M. Frenklach

« Computer modelling of infinite reaction sequences: a chemical lumping »

Chem. Eng. Sci., **40** (10) (1985), 1843-1849

**[Frenklach et Warnatz, 1987]**

M. Frenklach et J. Warnatz

« Detailed modeling PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame »

Combust. Sci. and Tech., **51** (1987), 265

**[Frenklach et Wang, 1991]**

M. Frenklach et H. Wang

« Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition »

Physical Review B, **43** (2) (1991), 1520-1545

**[Frenklach, 1996]**

M. Frenklach

« On surface growth mechanism of soot particles »

dans 26<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion

The Combustion Institute, Pittsburgh (1996), 2295-2302

**[Frenklach et al., 2004]**

M. Frenklach, C.A. Schuetz et J. Ping

« Migration mechanism of aromatic-edge growth »

à paraître dans 30<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion

The Combustion Institute, Pittsburgh (2004)

**[Golecki et al., 1995]**

I. Golecki, R.C. Morris, D. Narasimhan, N. Clements

« Rapid densification of carbon-carbon by thermal-gradient chemical vapor infiltration »

dans Proc. of the 19<sup>th</sup> annual conf. on Composites, Advanced Ceramics, Materials and structures

Cocoa Beach (1995), 315-322

Edité par The American Ceramic Society

**[Gordon et McBride, 1971]**

S. Gordon et B.J. McBride

« Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonations »

NASA Report SP-273, (1971)

**[Granoff, 1974]**

B. Granoff

« Microstructures of Carbon-Felt / Carbon-Matrix Composites »

Carbon, **12** (1974), 681-683

**[GRI, 1999]**

G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.I. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner Jr., V.V. Lissianski et Z. Qin

Gas Research Institute – GRI Mech 3.0

[www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)

**[Grisdale et al., 1951]**

R.O. Grisdale, A.C. Pfister et W. Van Roostbroeck

« Pyrolytic film resistors: carbon and borocarbon »

Bell system Tech. J, **30** (1951), 271-314

**[Grisdale, 1953]**

R.O. Grisdale

« The formation of black carbon »

Journal of Applied Physics, **24(9)** (1953), 1082-1091

**[Grujicic et Lai, 2000]**

M. Grujicic et S.G. Lai

J. Mater. Sci., **35** (2000), 5359-5371

**[Guellali et al., 2002]**

M. Guellali, R. Oberacker et M.J. Hoffmann

« Influence of the infiltration conditions on properties and microstructure of CVI-C/C-composites »

Carbon'02, Int. Conf. On Carbon (2002), H051

Shanki Chunqiu Audio-Visual Press/ ISBN 7-900362-03-7/G.03

**[Guellali et al., 2003]**

M. Guellali, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, W.G. Zhang et K.J. Hüttinger

« Texture of pyrolytic carbon formed in the chemical vapour infiltration of capillaries »

Carbon, **41** (2003), 97-104

**[Guéret et al., 1997]**

C. Guéret, M. Daroux et F. Billaud

« Methane pyrolysis: thermodynamics »

Chem. Eng. Sci., **52** (5) (1997), 815-827

**[Herzberg, 1957]**

G. Herzberg

dans « Molecular spectra and molecular structure »

**Vol. 1** 2<sup>nd</sup> édition (1957), édité par Van Nostrand: New York, Toronto, London, 1945-1966

**[Hirschfelder et al., 1963]**

J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss et R.B. Bird

dans « Molecular theory of gases and liquids »

Édité par John Wiley & Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 2<sup>nd</sup> edition (1963)

**[Hu et al., 2003]**

Z.J. Hu, W.G. Zhang, K.J. Hüttinger, B. Reznik et D. Gerthsen

« Influence of the pressure, temperature and surface area/volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposited from methane »

Carbon, **41** (2003), 749-758

**[Jasienko et Machnikowski, 1981]**

S. Jasienko et J. Machnikowski

« Studies on pyrolytic carbons obtained by acetylene pyrolysis at 1273K – I: Types, properties and structures of carbons deposited »

Carbon, **19** (3) (1981), 199-203

**[Jones et Lindstedt, 1998]**

W.P. Jones et R.P. Lindstedt

Combust. Flame, **73** (1998), 233-249

**[Kang et Wang, 1996]**

Z.C. Kang et Z.L. Wang

« Chemical activities of graphitic carbon spheres »

J. of Mol. Cat. A: Chemical, **118** (1997), 215-222

**[Kleijn et Werner, 1993]**

C.R. Kleijn et C. Werner

« Modeling of chemical vapor deposition of tungsten films »

Birkhäuser Verlag, (1993)

**[Lavenac, 2000]**

J. Lavenac

« CVD / CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane. Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure »

Thèse de l'université Bordeaux I (2000) – n° d'ordre : 2274

**[Lavenac et al., 2001 A]**

J. Lavenac, F. Langlais, O. Féron et R. Naslain

« Deposition of the pyrocarbon matrix in carbon / carbon composites »

Composites Science and Technology, **61** (2001), 339-345

**[Lavenac et al., 2001 B]**

J. Lavenac, F. Langlais, X. Bourrat et R. Naslain

« Deposition process of laminar pyrocarbon from propane »

J. Phys. IV France, **11** (2001), 1013-1021

**[Le Poche, 2003]**

H. Le Poche

« Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse»

Thèse de l'université Bordeaux I (2003) – n° d'ordre : 2657

**[Leung et Lindstedt, 1995]**

K.M. Leung et R.P. Lindstedt

« Detailed kinetic modeling of  $C_1 - C_3$  alkane diffusion flames»

Combustion and Flame, **102** (1995), 129-160

**[Lieberman et Pierson, 1974]**

M.L. Lieberman, H.O. Pierson

« Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons in carbon/carbon composites»

Carbon, **12** (1974), 233-241

**[Lieberman et Pierson, 1975]**

M.L. Lieberman, H.O. Pierson

« *The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers* »

Carbon, **13** (1975), 159-166

**[Loll, 1976]**

P. Loll

« *Préparation et propriétés physiques de composites carbone/carbone déposés en phase vapeur* »

Thèse de l'université Bordeaux I (1976) – n° d'ordre : 240

**[McGee, 1991]**

H.A. McGee

dans « *Molecular engineering* »

Édité par McGraw-Hill Book Company: New York (1991)

**[Naslain, 1979]**

R. Naslain

« *Introduction aux matériaux composites 2 – Matrices métalliques et céramiques* »

Ecole d'été du CNRS, Edition CNRS & IMC (1979)

**[Naslain, 1985]**

R. Naslain

« *Introduction aux matériaux composites fibreux à matrice inorganique* »

dans *Introduction aux matériaux composites 2 – Matrices métalliques et céramiques*, chap. I

Édité par R. Naslain, CNRS & IMC (1985)

**[Naslain et Langlais, 1986]**

R. Naslain et F. Langlais

dans *Tailoring multiphase and composites ceramics*, 145

Édité par R.E. Tressler, G.E. Messing, C.G. Pantano et R.E. Newnham (1986)

**[Naslain et al., 1999]**

R. Naslain, R. Pailler, X. Bourrat et G.L. Vignoles

« *Pulsed-CVI and related techniques* »

Key Engineering Materials, **159-160** (1999), 369

**[Oberlin, 2002]**

A. Oberlin

« *Review –Pyrocarbons* »

Carbon, **40** (2002), 7-24

**[Petzold, 1982]**

L.R. Petzold

« *A description of DASSL* »

Sandia Laboratories Report SAND82-8637, (1982)

**[Rappeneau et Tombrel, 1965]**

J. Rappeneau et F. Tombrel

« *Les pyrocarbones* »

dans *Les Carbones*, tome I, chap. XXV

Édité par A. Pacault, Masson&Cie (1965)

**[Reid et al., 1987]**

R.C. Reid, J.M. Prausnitz and B.E. Poling

dans « *The properties of gases and liquids* »

Édité par McGraw-Hill Book Company: New York 4<sup>th</sup> edition (1987)

**[Rérat, 1996]**

P. Rérat

« *Freinage assuré grâce au carbone* »

dans Composites sélections internationales (1996), **32**, 11-13

**[Reuge, 2002]**

N. Reuge

« *Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (CVI) et au pyrocarbone* »

Thèse de l'université Bordeaux I (2002) – n° d'ordre : 2533

**[Reznik et Hüttinger, 2002]**

B. Reznik et K.J. Hüttinger

« *On the terminology for pyrolytic carbon* »

Carbon, **40** (2002), 617-636

**[Stinton et al., 1995]**

D.P. Stinton, T.M. Besmann, W.M. Matlin, T.L. Starr et W.A. Curtain

« *Forced chemical vapor infiltration of tubular geometries: modeling design and scale-up* »

Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **365** (1995), 317

**[Tesner, 1959]**

P.A. Tesner

7<sup>th</sup> Symposium on Combustion, London, Oxford, 1958

Academic Press, New York (1959), 546

**[Tesner, 1984]**

P.A. Tesner

« *Kinetics of pyrolytic carbons* »

dans Chemistry and Physics of carbon, **9** (1984), 65-161

Edité par Marcel Dekker Inc., New York

**[Turányi, 1994]**

T. Turányi

« *Parameterization of reaction mechanisms using orthonormal polynomials* »

Computers Chemistry, **18** (1994), 45-54

**[Vallerot, 2004]**

J.M. Vallerot

« *Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique* »

Thèse de l'université Bordeaux I (2004)

**[Van der Drift, 1967]**

A. Van der Drift

Philips Res. Reports, **22** (1967), 267

**[Vignoles et al., 2004]**

G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge et N. Bertrand

« *CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors* »

International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films 2004, San Diego (California)

à paraître dans Surface Coatings Technology (2004)

**[Warth et al., 2000]**

V. Warth, F. Battin-Leclerc, R. Fournet, P.A. Glaude, G.M. Côme et G. Scacchi

« *Computer based generation of reaction mechanisms for gas-phase oxidation* »

Computers and Chemistry, **24** (2000), 541-600

**[Ziegler, 2004]**

I. Ziegler

« *Modélisation cinétique des dépôts de pyrocarbone obtenus par pyrolyse d'hydrocarbures* »

Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2004)

## **ANNEXES**

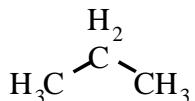


## Annexe 1 : Identification des espèces par spectroscopie IRTF

### Espèces identifiées et pics associés

Espèce identifiée	Bandes de vibration caractéristiques ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bandes d'absorption retenue ( $\text{cm}^{-1}$ ) et mode de vibration associé [Herzberg, 1957]	Espèce retenue pour le suivi IRTF	Gamme spectrale ( $\text{cm}^{-1}$ ) d'intégration pour mesure des aires de pics
Propane	1471,7/1470 /1468/1465 /1375	1471,7 ( $\delta \text{C-H}_2$ )	✓	1462,3 – 1475,3
Méthane	1305	1305,8 ( $\delta \text{C-H}$ )	✓	1303,4 – 1308,0
Ethylène	949,7	949,7 ( $\gamma =\text{C-H}$ )	✓	944 – 954,6
Propylène	912,2	912,2 ( $\gamma =\text{C-H}$ )	✓	911,2 – 912,9
Acétylène	729,9	729,9 ( $\delta \equiv \text{C-H}$ )	✓	727,3 – 735,0
Benzène	673,5	673,5 ( $\delta \text{C-H}$ )	✓	670,9 – 675,9
Propyne	633,7	633,7 ( $\delta \equiv \text{C-H}$ )		630,4 – 639,5
Diacétylène	628,1	628,1 ( $\delta_a \equiv \text{C-H}$ )	✓	627,0 – 628,9

### Formules développées



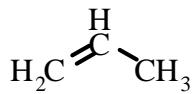
Propane



Méthane



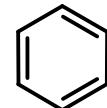
Ethylène



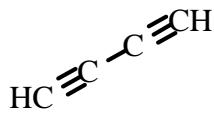
Propylène



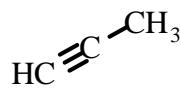
Acétylène



Benzène

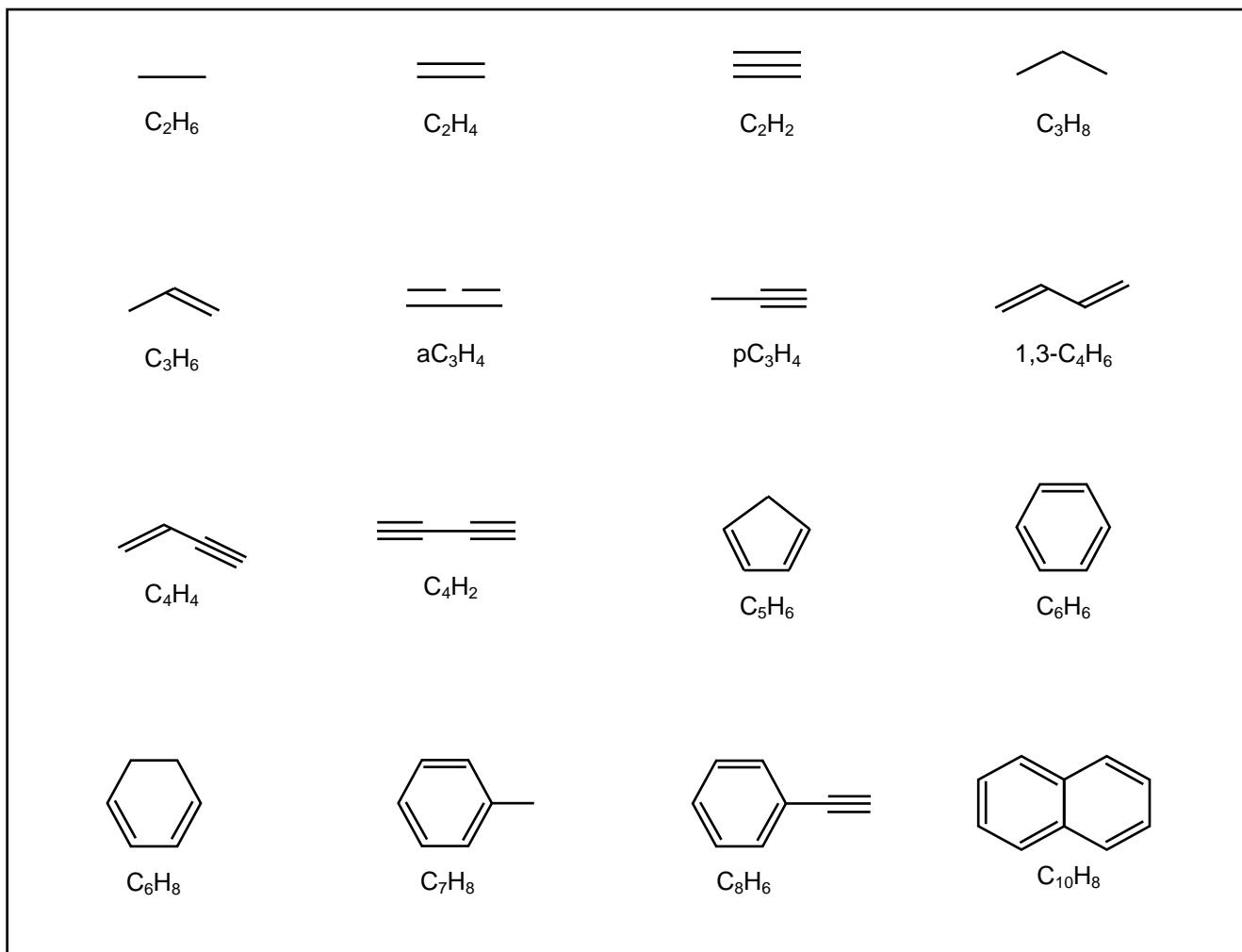


Diacétylène

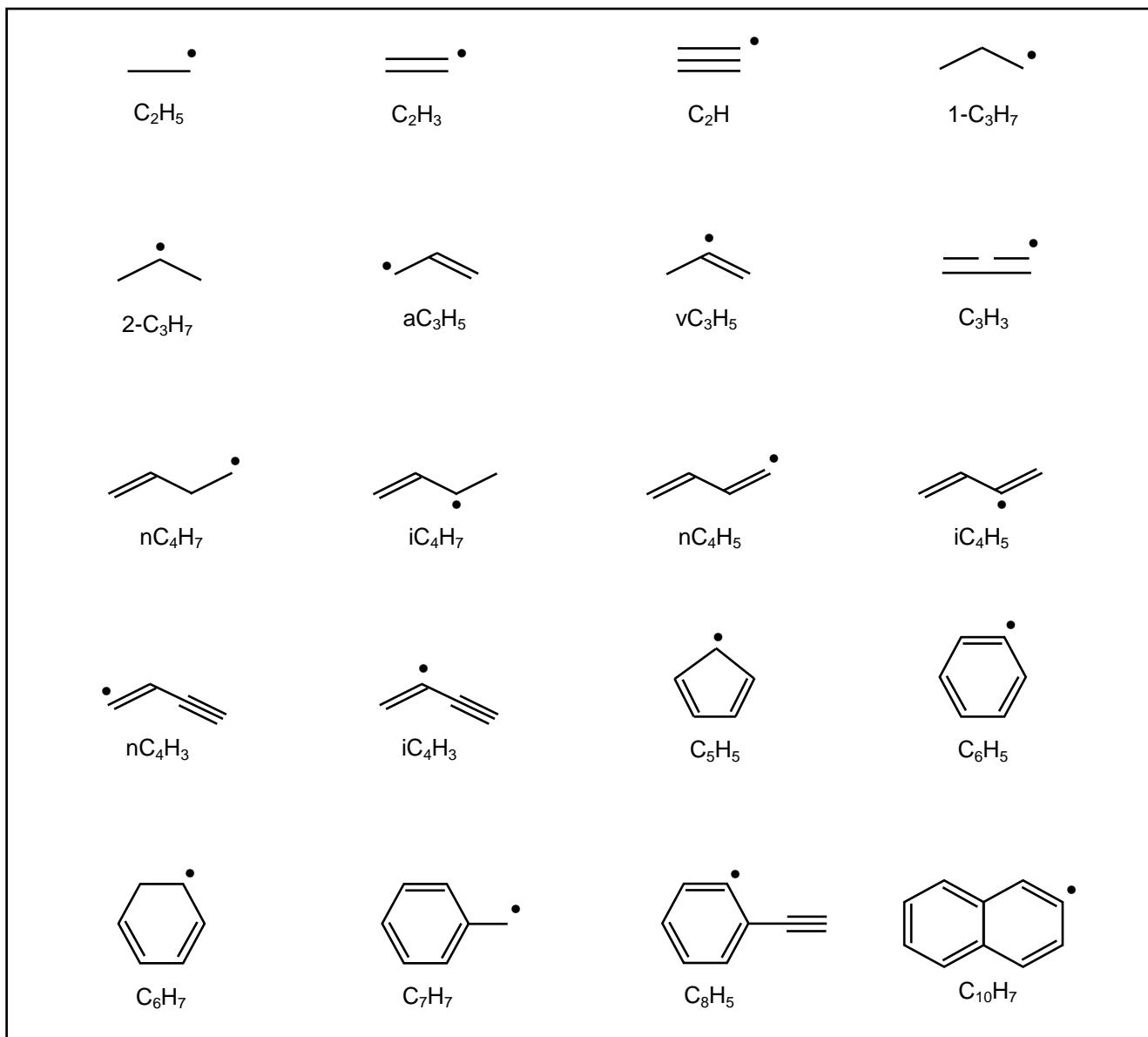


Propyne

**Annexe 2a : Espèces moléculaires du mécanisme ex-propane**  
**(comportant au moins deux atomes de carbone)**



**Annexe 2b : Espèces radicalaires du mécanisme ex-propane**  
**(comportant au moins deux atomes de carbone)**



**Annexe 3 : Mécanisme de pyrolyse du propane à 40 espèces et 133 réactions**  
**[Descamps, 1999]**

Les données cinétiques sont présentées au format Kinvf sous la forme d'Arrhénius-Kooij :

$$k = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ (unités SI : m, s, J)}$$

Dans le cas des réactions dépendant de la pression (régime « fall-off »), les valeurs des paramètres dans la limite de basse pression sont indiquées en dessous des paramètres correspondant à la limite haute pression (formalisme de Lindemann). Les réactions sont écrites en sens direct.

Réaction	A	$\beta$	$E_a$
----------	---	---------	-------

***Réactions du propane C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>***

C3H8 + H - H2 + 1C3H7	1.33	2.54	28215.00
C3H8 + H - H2 + 2C3H7	1.30	2.40	18685.00
C3H8 + CH3 - CH4 + 1C3H7	0.90E-6	3.65	29887.00
C3H8 + CH3 - CH4 + 2C3H7	1.50E-6	3.46	22906.00
C3H8 + C2H5 - C2H6 + 1C3H7	0.90E-6	3.65	38205.00
C3H8 + C2H5 - C2H6 + 2C3H7	1.21E-6	3.46	31224.00
2C3H7 - 1C3H7	1.00E13	0.00	158840.00
1C3H7 - 2C3H7	2.52E12	0.00	142120.00
C3H8 (+M) - C2H5 + CH3 (+M)	7.90E22	-1.80	371000.00
LOW	7.80E12	0.00	272000.00
C3H8 - C3H6 + H2	5.01E13	0.00	292600.00
C3H8 + C2H3 - C2H4 + 1C3H7	6.00E-4	3.30	43890.00
C3H8 + C2H3 - C2H4 + 2C3H7	1.00E-3	3.30	43890.00
C3H8 + aC3H5 - C3H6 + 1C3H7	2.50E7	0.00	98230.00
C3H8 + vC3H5 - C3H6 + 1C3H7	7.90e6	0.00	32604.00
C3H8 + vC3H5 - C3H6 + 2C3H7	2.50e6	0.00	32604.00
C3H8 + C5H5 - C5H6 + 1C3H7	2.51E7	0.00	135850.00
C3H8 + C5H5 - C5H6 + 2C3H7	7.49E6	0.00	135850.00

***Réactions de l'éthylène C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>***

C2H5 + 2C3H7 - C3H8 + C2H4	1.80E7	-0.30	0.00
1C3H7 - CH3 + C2H4	2.00E13	0.00	129580.00
CH3 + C2H4 - 1C3H7	21.40	1.34	33865.00

C2H5 (+M) - C2H4 + H (+M)	8.20E13 0.00 167000.00
LOW	3.40E11 0.00 139700.00
C2H4 + H (+M) - C2H5 (+M)	3.97E3 1.28 5440.00
LOW	1.35E7 0.00 3180.00
C2H4 + H - C2H3 + H2	1.30 2.53 50996.00
CH3 + C2H4 - CH4 + C2H3	3.30E-6 3.70 39710.00
C2H4 + CH3 - C3H6 + H	6.60E5 0.00 66462.00
C2H4 + 2C3H7 - C3H8 + C2H3	5.60E-9 4.20 33440.00
C2H4 + 2C3H7 - C3H6 + C2H5	2.65E4 0.00 27588.00
C2H4 + C2H - C4H4 + H	1.20E7 0.00 0.00
C2H4 + C2H3 - C4H6 + H	5.00E5 0.00 31350.00
C2H4 + C2H3 - NC4H7	3.98E5 0.00 25080.00
NC4H7 - C2H4 + C2H3	1.995E14 0.00 165110.00

#### **Réactions du méthane $CH_4$**

CH4 + H - CH3 + H2	1.30E-2 3.00 33440.00
CH4 + C2H5 - C2H6 + CH3	1.86E-15 6.52 38550.00
CH3 + CH3 - C2H5 + H	3.00E7 0.00 56430.00
CH4 (+M) - CH3 + H (+M)	2.40E16 0.00 440154.00
LOW	1.29E12 0.00 380325.6
CH4 + C2H3 - CH3 + C2H4	5.01E6 0.00 32604.00
CH4 + vC3H5 - C3H6 + CH3	5.5E-6 3.50 33785.80
CH4 + nC4H3 - C4H4 + CH3	1.73E6 0.61 54612.00
CH4 + C5H5 - C5H6 + CH3	1.58E7 0.00 135850.00

#### **Réactions du propylène $C_3H_6$**

C3H6 - C2H3 + CH3	1.20E21 -1.20 408474.00
C2H3 + CH3 - C3H6	2.50E7 0.00 0.00
1C3H7 - C3H6 + H	3.00E13 0.00 158840.00
2C3H7 + 2C3H7 - C3H6 + C3H8	2.40E6 0.00 0.00
aC3H5 + H - C3H6	1.70E8 0.00 0.00
vC3H5 - aC3H5	5.00E13 0.00 154660.00
aC3H5 - vC3H5	3.47E16 -0.69 258000.00

#### **Réactions du dihydrogène $H_2$**

H2 + CH3 - CH4 + H	6.00E-3 2.70 39292.00
H2 + C2H5 - C2H6 + H	4.49E-2 2.33 40167.00

H2 + 2C3H7 - H + C3H8	1.55E-5 3.46 31853.00
H2 + C2H3 - H + C2H4	1.26E6 0.00 32604.00
H2 + C3H3 - C3H4p +H	4.53E-5 3.16 66235.00
H2 + C3H3 - C3H4 + H	70.0E0 0.77 68272.00
H2 + iC4H3 - C4H4 + H	4.20E6 0.00 91542.00
H2 + iC4H3 - C2H2 + C2H3	5.00E4 0.00 83600.00
H2 + nC4H3 - C4H4 + H	2.80E6 0.00 46816.00
H2 + C7H7 - C7H8 + H	7.04E0 3.58 57037.00
H2 + C8H5 - C8H6 + H	1.65E-2 0.85 34047.00

**Réactions de l'éthane  $C_2H_6$**

C2H6 + H - C2H5 + H2	1.40E3 1.50 30392.00
C2H6 + CH3 - C2H5 + CH4	1.50E-13 6.00 24244.00
C2H6 (+M) - CH3 + CH3 (+M)	3.16E23 -1.86 384000.00
LOW	9.80E44 -8.84 397000.00
CH3 + CH3 (+M) - C2H6 (+M)	3.60E7 0.00 0.00
LOW	1.30E29 -7.00 12500.00
C2H6 + C2H3 - C2H5 + C2H4	6.00E-4 3.30 43890.00

**Réactions de l'acétylène  $C_2H_2$**

CH3 + C2H2 - vC3H5	2.00E6 0.00 38038.00
vC3H5 - CH3 + C2H2	2.00E13 0.00 129580.00
C2H2 + H (+M) - C2H3 (+M)	8.43E6 0.00 10700.00
LOW	3.43E+6 0.00 6276
C2H3 (+M) - C2H2 + H (+M)	1.00E14 0.00 166000.00
LOW	6.00E35 -7.5 190399.00
C2H2 + CH3 - C2H + CH4	6.92E5 0.12 86612.00
C2H2 + C2H - C4H2 + H	4.00E7 0.00 0.00
C2H2 + C2H - nC4H3	1.00E6 0.5 -1508.00
nC4H3 - C2H2 + C2H	6.45E17 -0.59 220000.00
C2H2 + 2C3H7 - CH3 + C4H6	2.77E4 0.00 27170.00
C2H3 + C2H2 - NC4H5	1.00E6 0.00 22990.00
NC4H5 - C2H3 + C2H2	2.00E13 0.00 119966.00
C2H2 + aC3H5 - C5H6 + H	1.99E5 0.00 54340.00
C2H2 + nC4H3 - C6H5	3.33E18 -3.89 38498.00

### **Réactions de l'allène $aC_3H_4$**

C3H4 - C3H4p	2.50E12 0.00 246620.00 ! Hidaka 89
C3H4 + aC3H5 - C3H3 + C3H6	2.00E6 0.00 32186.00 ! Lindstedt 96
C3H4 + CH3 - C3H3 + CH4	2.00E6 0.00 32186.00 ! Lindstedt 96
aC3H5 + H - C3H4 + H2	5.00E7 0.00 0.00 ! Lindstedt 96
aC3H5 + CH3 - C3H4 + CH4	3.00E5 -0.32 -418.00 ! Tsang 91
aC3H5 + C2H3 - C3H4 + C2H4	2.40E6 0.00 0.00 ! Tsang 91
aC3H5 + C2H5 - C3H4 + C2H6	2.00E7 0.00 -418.00 ! Tsang 91

### **Réactions du propyne $pC_3H_4$**

C3H4p - C3H4	2.10E12 0.00 250800.00
C3H4p + H - C3H3 + H2	1.70E-1 2.50 10450.00
C3H4p + CH3 - C3H3 + CH4	2.20E-6 3.50 23826.00
C3H4p + C2H5 - C3H3 + C2H6	2.20E-6 3.50 27588.00
C3H4p - C2H + CH3	4.20E16 0.00 418000.00
C2H + CH3 - C3H4p	3.0368E9 -0.85 -68915.00
C3H4p + H (+M) - vC3H5 (+M)	6.50E6 0.00 8360.0
LOW	8.45E27 -7.27 27500.00

### **Réactions du diacétylène $C_4H_2$**

C4H2 + H - C2H2 + C2H	6.00E8 0.00 64372.00
iC4H3 + H - C4H2 + H2	5.00E7 0.00 0.00
iC4H3 - nC4H3	1.50E13 0.00 283404.00
nC4H3 - iC4H3	5.96E12 0.62 206000.00
nC4H3 (+M) - C4H2 + H (+M)	1.00E14 0.00 151000.00
LOW	1.00E+8 0.00 125400.00

### **Réactions du vinylacétylène $C_4H_4$**

C4H4 + CH3 - nC4H3 + CH4	7.00E7 0.00 77748.00
C4H4 + CH3 - iC4H3 + CH4	7.00E7 0.00 60610.00
IC4H5 + H - C4H4 + H2	3.00E1 2.00 4180.00
IC4H5 + H - C4H6	3.53E8 -0.25 17590.00
C2H3 + C2H3 - IC4H5 + H	4.00E7 0.00 0.00
IC4H5 (+M) - H + C4H4 (+M)	1.00E14 0.00 209000.00
LOW	2.00E+9 0.00 17560.00

### **Réactions du 1,3-butadiène C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>**

C4H6 + CH3 - NC4H5 + CH4	7.00E7 0.00 77330.00
C4H6 + H - IC4H7	1.26E8 0.00 7942.00
IC4H7 - C4H6 + H	1.00E14 0.00 204820.00
C4H6 + H - NC4H7	3.98E7 0.00 8360.00
NC4H7 - C4H6 + H	1.00E13 0.00 142120.00
IC4H7 - NC4H7	2.51E13 0.00 204820.00
NC4H7 - IC4H7	5.01E12 0.00 146300.00
C4H6 + CH3 - IC4H5 + CH4	7.00E7 0.00 45980.00
C4H6 + C2H3 - C5H6 + CH3	1.00E5 0.00 20900.00
C4H6 + C2H2 - C6H8	2.30E6 0.00 146000.00
C6H8 - C4H6 + C2H2	1.49E25 -2.56 383500.00
C4H6 + C2H3 - C6H8 + H	2.28E6 -0.24 41466.00

### **Formation du benzène C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et du toluène C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>**

C3H4 + C3H3 - C6H6 + H	1.40E6 0.00 41800.00
C3H3 + C3H3 - C6H6	1.00E6 0.00 0.00
C6H8 + CH3 - C6H7 + CH4	2.20E-6 2.50 29887.00
C6H8 - C6H7 + H	5.00E15 0.00 302339.00
C6H7 + H - C6H8	2.51E9 -0.50 702.26
C6H7 + M - C6H6 + H + M	1.24E10 -1.28 119700.00
C6H6 + H - C6H5 + H2	2.50E8 0.00 68134.00
C6H6 + CH3 - C6H5 + CH4	2.00E6 0.00 62700.00
C6H6 + CH3 - C7H8 + H	8.39E1 1.34 58712.00
C6H5 + CH3 - C7H8	1.07E8 -0.24 3680.00
C7H8 + CH3 - C7H7 + CH4	3.16E5 0.00 39710.00
C7H8 + H - C7H7 + H2	3.98E-4 3.44 13042.00
C7H8 + H - C6H6 + CH3	1.20E7 0.00 21519.00

### **Formation du naphtalène C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>**

C5H6 - H + C5H5	2.51E15 0.00 307230.00
H + C5H6 - H2 + C5H5	2.51E8 0.00 33400.00
C2H2 + C6H5 - C8H6 + H	5.10E32 -7.10 123728.00
C8H6 + H - C8H5 + H2	2.50E8 0.00 66880.00
C8H6 + CH3 - C8H5 + CH4	2.00E6 0.00 62700.00
C8H5 + C2H2 - C10H7	1.40E46 -11.58 108680.00
C10H7 + H - C10H8	5.45E36 -8.74 61446.00

C10H8 + H - C10H7 + H2	2.50E8 0.00 66880.00
C10H8 + CH3 - C10H7+ CH4	2.00E6 0.00 62700.00
C5H5 + C5H5 - C10H8 + H + H	2.00E7 0.00 33440.00

## Annexe 4 : Sous-mécanisme C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub> de pyrolyse du méthane

Les données cinétiques sont présentées ici au format utilisé par Chemkin, sous la forme d'Arrhénius-Kooij :

$$k = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \text{ (unités SI : cm, s, cal)}$$

Dans le cas des réactions dépendant de la pression (régime « fall-off »), les valeurs des paramètres dans la limite de basse pression sont indiquées en dessous des paramètres correspondant à la limite haute pression (formalisme de Lindemann). Toutes les réactions sont équilibrées.

Réaction	A	β	E <sub>a</sub>

### **Réactions de H<sub>2</sub>**



### **Réactions de <sup>s</sup>CH<sub>2</sub>**



### **Réactions de <sup>t</sup>CH<sub>2</sub>**



### **Réactions de CH<sub>3</sub>**



### **Réactions de CH<sub>4</sub>**

CH <sub>4</sub> (+M) = CH <sub>3</sub> + H (+M)	2.40E16 0.00 1.045E5
LOW	/ 4.5E17 0.00 9.05E4 /
CH <sub>4</sub> + H = CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	1.3E4 3.0 8.0E3
CH <sub>4</sub> + CH = C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H	3.0E13 0.00 -400.00
CH <sub>4</sub> + sCH <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	4.20E13 0.00 0.00

### **Réactions de C<sub>2</sub>H**

C <sub>2</sub> H + sCH <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH	1.80E13 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H + tCH <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH	1.80E13 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H + CH <sub>4</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	1.20E12 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H + C <sub>2</sub> H = C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	1.80E13 0.00 0.00

### **Réactions de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**

C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H + H	2.60E15 0.00 1.239E5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H = C <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub>	6.60E13 0.00 2.77E4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + sCH <sub>2</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> p	1.70E14 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + tCH <sub>2</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> p	3.50E12 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> p + H	6.7E19 -2.08 3.16E4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> = SC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	1.40E4 2.21 1.65E4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H = C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + H	9.0E13 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H = nC <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	1.10E30 -6.30 2.790E3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H = iC <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	4.10E33 -7.31 4.6E3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	5.5E12 0.00 3.70E4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	1.50E13 0.00 4.27E4

### **Réactions de C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>**

C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (+M) = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H (+M)	2.0E14 0.00 4.0E4
LOW	/ 4.1E41 -7.50 4.53E4 /
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	1.20E13 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + sCH <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	1.80E13 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + tCH <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	1.80E13 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> = CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.9E11 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	2.50E13 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H = C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	1.80E13 0.00 0.00
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H = 2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	9.60E11 0.000 0.00

C2H3 + C2H2 = C4H4 + H	1.90E12 0.00 6.0E3
C2H3 + C2H = nC4H3 + H	1.80E13 0.00 0.00
C2H3 + C2H3 = C2H4 + C2H2	9.60E11 0.00 0.00
C2H3 + C2H3 = IC4H5 + H	1.50E30 -4.95 1.30E4
C2H3 + C2H3 = C4H6	6.80E12 0.00 0.00
C2H3 + tCH2 = C3H4 + H	3.00E13 0.00 0.00

#### **Réactions de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**

C2H4 + M = C2H2 + H2 + M	3.50E16 0.00 7.13E4
C2H4 + M = C2H3 + H + M	2.60E17 0.00 9.62E4
C2H4 + H = C2H3 + H2	5.10E7 1.93 1.2950E4
C2H4 + CH = C3H4 + H	1.30E14 0.00 -300.0
C2H4 + sCH2 = C3H6	9.60E13 0.00 0.0
C2H4 + tCH2 = C3H6	3.20E12 0.00 5.10E3
C2H4 + CH3 = CH4 + C2H3	6.30E11 0.00 1.60E4
C2H4 + CH3 = C3H6 + H	6.60E11 0.00 1.59E4
C2H4 + C2H = C4H4 + H	1.20E13 0.00 0.00
C2H4 + C2H3 = C4H6 + H	5.0E11 0.00 7.30E3
C2H3 + C2H4 = NC4H7	2.0E11 0.00 2.00E3

#### **Réactions de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**

C2H5 (+M) = C2H4 + H (+M)	8.20E13 0.00 4.0E4
LOW	/ 1.0E18 0.00 3.33E4 /
C2H5 + H = C2H6	3.60E13 0.00 0.00
C2H5 + sCH2 = C2H4 + CH3	9.0E12 0.00 0.00
C2H5 + sCH2 = C3H6 + H	9.0E12 0.00 0.00
C2H5 + tCH2 = C2H4 + CH3	1.80E13 0.00 0.00
C2H5 + CH3 = C2H4 + CH4	1.10E12 0.00 0.00
C2H5 + CH3 = C3H8	3.40E13 0.00 0.00
C2H5 + C2H = C2H2 + C2H4	1.80E12 0.00 0.00
C2H5 + C2H3 = 2C2H4	4.80E11 0.00 0.00
C2H5 + C2H3 = C2H2 + C2H6	4.80E11 0.00 0.00
C2H5 + C2H5 = C2H4 + C2H6	1.40E12 0.00 0.00
C2H5 + C2H5 = C4H10	1.10E13 0.00 0.00

### **Réactions de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

C2H6 + M = C2H4 + H2 + M	2.30E17	0.00	6.74E3
C2H6 + H = C2H5 + H2	1.40E9	1.5	7.4E3
C2H6 + CH = C3H6 + H	1.10E14	0.00	-300.0
C2H6 + sCH2 = CH3 + C2H5	1.10E14	0.00	0.00
C2H6 + CH3 = C2H5 + CH4	1.50E-7	6.0	5.80E3
C2H6 + C2H = C2H2 + C2H5	3.60E12	0.00	0.00
C2H6 + C2H3 = C2H5 + C2H4	6.0E2	3.3	1.05E4



## **PROJETS DE PUBLICATION**



# **In situ Gas Phase Analysis during Pyrocarbon CVI from Propane and Correlation with Texture**

A. MOUCHON, J.M. VALLEROT, F. LANGLAIS, G. VIGNOLES AND X. BOURRAT

## **Abstract**

The aim of this paper is to give evidences for the effective gaseous precursors of the various laminar pyrocarbon microstructures. These species may be considered as “tracer-species” during the infiltration of porous media. In order to identify these species, gas phase analyses were carried out by in-situ FTIR and by on-line GPC in CVD or CVI conditions with propane as hydrocarbon precursor. Three conditions of infiltration have been investigated corresponding to the three main textures described by Le Poche at increasing residence time: CL, WAL and HAL (related respectively to the RL, SL and ReL pyrocarbons as denoted in the literature). These results have been correlated to micro – and nano – structural characterization of the deposits (by TEM and PLOM). C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> are thus proposed as effective precursors respectively for the CL and WAL textures. Possible growth mechanisms have also been developed on the basis of topological arguments for the CL pyrocarbon deposition.

## **Introduction**

Chemical Vapor Infiltration (CVI) of pyrocarbon (PyC) is a widespread process for the production of high-performance carbon-carbon composite materials with applications in aerospace and braking technology. These materials are thus employed in the manufacturing of rocket propeller nozzles, heat shields for re-entry vehicles or aircraft brake discs, because of their good thermomechanical properties [1], and also as medical prostheses owing to their biocompatibility.

The physical and mechanical properties of these materials are highly related to the matrix microstructure [2]. A key issue in PyC CVI is therefore the control of the deposit microstructure during the fabrication, which depends on processing parameters such as temperature  $T$ , pressure  $P$  and composition ratios, as well as residence time  $t_R$  and surface-to-volume ratio  $S_v$  [3-5]. The nature of the hydrocarbon precursor is also a key point, as it may alter strongly the gas phase composition and reactivity [6].

The underlying chemistry is rather complex since gas phase and surface reactions occur simultaneously during carbon deposition. The hydrocarbon pyrolysis, which precedes the PyC deposition, follows a long chain of homogeneous reactions in a so-called “maturation” process [7-8]. For many years, this initial step has been known to control the microstructure of the deposit, as it yields effective precursors of

the various forms of pyrocarbon. However the nature of these precursors and the related heterogeneous processes are still a subject of controversial debate.

Pyrolytic carbon exhibits a broad variety of microstructures, ranging from nearly isotropic to highly anisotropic. The first terminology for describing these microstructures arises from early polarized light optical microscopy (PLOM) observations of growth and Maltese cross features [4-5]. Three typical microstructures are thus distinguished : (1) isotropic (ISO) showing few, if any, extinction crosses, (2) smooth laminar (SL) showing regular, well-defined and poorly contrasted extinction crosses, and (3) rough laminar (RL) exhibiting irregular and highly contrasted ones.

The preferred orientation of carbon layers with respect to the substrate surface correlates with the extinction angle of light  $\Delta e$  resulting from PLOM measurements [9]. Microstructures are then defined, with increasing preferred orientation, as: ISO ( $\Delta e < 4^\circ$ ), DL ( $4 \leq \Delta e < 12^\circ$ ), SL ( $12 \leq \Delta e < 18^\circ$ ) and RL ( $\Delta e \geq 18^\circ$ ) PyC [10]. Dark laminar (DL) is an intermediate microstructure between ISO and SL. The observations made by PLOM are nevertheless limited by the resolution of visible light. Preferred orientation can be revealed for submicron structures, such as fiber-matrix interphases or isotropic PyC, with the help of transmission electron microscopy (TEM) coupled to selected area electron diffraction (SAED) [9,11]. The so-called orientation angle OA, extracted from SAED patterns, is a quantitative measurement of preferred orientation. This technique is a powerful tool, as most pyrocarbons are heterogeneous at various scales and in various areas [12].

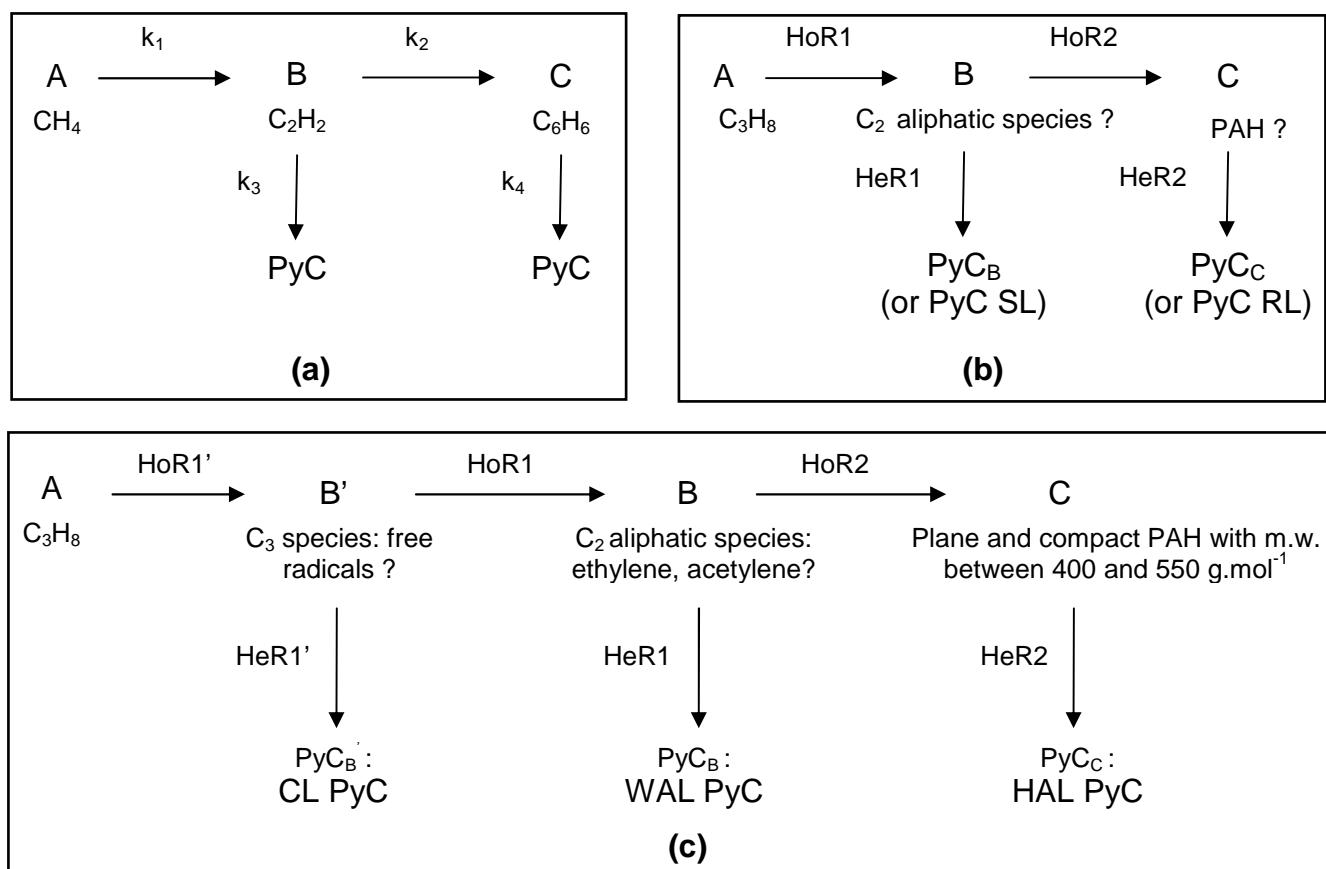
Over the years numerous models have been proposed for deposition of the different PyC microstructures [13-16]. Some of them stem from multi-approach studies, combining gas phase analyses, kinetic studies or microstructure characterization (by PLOM, TEM ...) [14, 16]. If all authors now agree on the crucial role of the maturation process, conclusions about the effective deposit precursors differ. These contradictions may be explained through the various conditions of deposition processes investigated, such as the nature of the hydrocarbon precursor or the  $S_V$  ratio of infiltrated porous media. Nevertheless, distinction has been made between nucleation and growth mechanisms. Active sites are required in a growth mechanism for the chemisorption of reactive gaseous species, while the nucleation mechanism is controlled by physisorption and incorporation of relevant species on the surface [17].

Fig. 1 shows the main recent deposition models, starting either from (a) methane [13] or (b-c) propane [8, 14, 16-17] as precursors. All the authors state that a PyC deposit may originate from both light and heavy hydrocarbons, with distinct mechanisms. According to Benzinger (i) ethylene and acetylene are able to form carbon directly, but (ii) benzene and probably higher condensed aromatics are the dominating growth species of pyrocarbon. Small species are thought to participate to

RL PyC growth, whereas heavier species such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are put forward by the authors for SL PyC growth (see Fig. 1a).

Hüttinger et al. have recently developed the so-called “particle-filler” model for the growth mechanism [15], which postulates that high-textured carbon is formed from a gas phase displaying a special or optimum ratio of aromatic to small linear hydrocarbons among which acetylene is the major component. Acetylene acts as molecular “filler” between aromatic molecular “particles”, to transform open carbon skeleton to fully condensed planar structures. However, more details concerning shape and size distribution of aromatic particles are still not given.

Starting from propane at low pressure, Féron et al. have developed a model inspired by Benzinger's one [14] (see Fig. 1b), but contrarily to Benzinger small aliphatic species such as ethylene or acetylene are proposed as SL PyC effective precursor and large PAH as RL PyC effective precursor.



**Figure 1:** Qualitative models for PyC deposition with (a) methane and (b-c) propane as carbon source (adapted from (a) Benzinger and Hüttinger [13], (b) Féron et al. [14] and (c) Le Poche [16])

HoR and HeR stand respectively for homogeneous and heterogeneous reactions. As almost all preceding authors [4-5,18-19], they pointed out the

succession of SL to RL microstructure as temperature and residence time increase, then a return to SL as temperature and residence time increase further.

In infiltration conditions, many authors have evidenced that pyrocarbon does not always exhibit the same microstructure within porous media [17, 20-21]. In CVI studies from propane, Lavenac et al. have identified four main families of infiltration profiles based on measurements of Ae at the outer regions and in the core of infiltrated preforms: (i) profiles with increasing Ae from the surface to the centre of the preforms, (ii) profiles with decreasing Ae from the surface to the centre, (iii) homogeneous profiles of SL with no texture gradient and (iv) homogeneous profiles of RL with no texture gradient [17].

In infiltration experiments on capillaries or carbon felts from methane, other authors have also observed varying profiles depending on process parameters such as  $T$ ,  $S_v$  or  $P_{CH_4}$  [20-21]. Highly textured carbon is only obtained at the intermediate or higher values of these parameters. Apart for the intermediate values, the texture degree increases from the upstream part to the downstream part of the substrates. This feature may be explained by the low methane reactivity (C-H bond cleavage energy is 439kJ/mol), which implies a longer induction time before yielding appreciable amounts of intermediate reactive species in the core of the preform [6, 22].

Very recently, in similar CVD/CVI studies as Lavenac ones, Le Poche et al. have described the formation of a highly textured or “columnar laminar” CL pyrocarbon at low propane pressure and very low residence time [16]. This highly anisotropic carbon is only obtained in the core of porous media and is related to the RL form previously mentioned in pyrocarbon deposition from methane.

Another highly anisotropic laminar carbon is obtained at high residence time and relatively high pressure. Such a pyrocarbon, which was already obtained by Féron et al [14] and was wrongly called RL, exhibits a high optical anisotropy ( $Ae > 18^\circ$ ) which resulted in confusion. Conversely, in PLOM images, it is very different from the actual RL pyrocarbon: it does not exhibit growth features or cones (typical for a RL pyrocarbon). Its Maltese cross is smooth and it is related to the so-called “regenerative laminar” pyrocarbon as described by Bourrat et al. [23].

As a consequence, the transition occurring under conditions of advanced maturation and previously named  $SL \rightarrow RL$  is in fact a transition from a weakly anisotropic laminar (WAL) pyrocarbon (identical to SL) towards a highly anisotropic laminar (HAL) pyrocarbon (different from RL).

With the aid of kinetics and FTIR<sup>a</sup> analyses, Le Poche proposes  $C_3$  free radical species as effective precursors for the CL form, resulting from a weakly advanced maturation of the gas phase. According to the author, the associated growth mechanism is a coherent crystal-like growth mechanism.  $C_2$  aliphatic species, such

---

<sup>a</sup> Fourier Transform Infrared

as ethylene or acetylene, are put forward for the WAL PyC formation. Based on the analysis of heavy condensed species by GC-MS<sup>b</sup> and MALDI-TOF<sup>c</sup> spectrometries, plane and compact PAH with molar mass between 400 and 550 g.mol<sup>-1</sup> have been identified as precursors of the HAL form. These PAH species are thought to deposit by physisorption/condensation, as stated by many previous works [3-5].

The aim of the present study is to try to determine “tracer-species” during the infiltration of porous media with propane as gaseous precursor, i.e. species whose concentration varies during the process or when parameters such as preform architecture are modified. For this purpose, gas phase analyses were carried out by in-situ FTIR and by on-line GPC (gas phase chromatography) with or without substrate. The results are correlated to micro – and nano – structural characterization of the deposits (by TEM and PLOM). Three conditions of infiltration have been investigated corresponding to the three main textures described by Le Poche at increasing residence time: CL, WAL and HAL. Effective precursors are proposed for the earliest textures, in agreement with the model developed by Le Poche.

In the first part of this paper, we will present the experimental CVD/CVI and analysis equipment and the explored conditions of infiltration. In the second part, we will expose the results of the analyses of gas phase composition by in-situ FTIR spectroscopy and on-line GPC. These results will be correlated in the third part to TEM and PLOM observations. Finally, proposals for effective precursors or “tracer-species” will be made in the fourth part; results will be compared to previous studies.

---

<sup>b</sup> Gas Chromatography – Mass Spectroscopy

<sup>c</sup> Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation – Time Of Flight

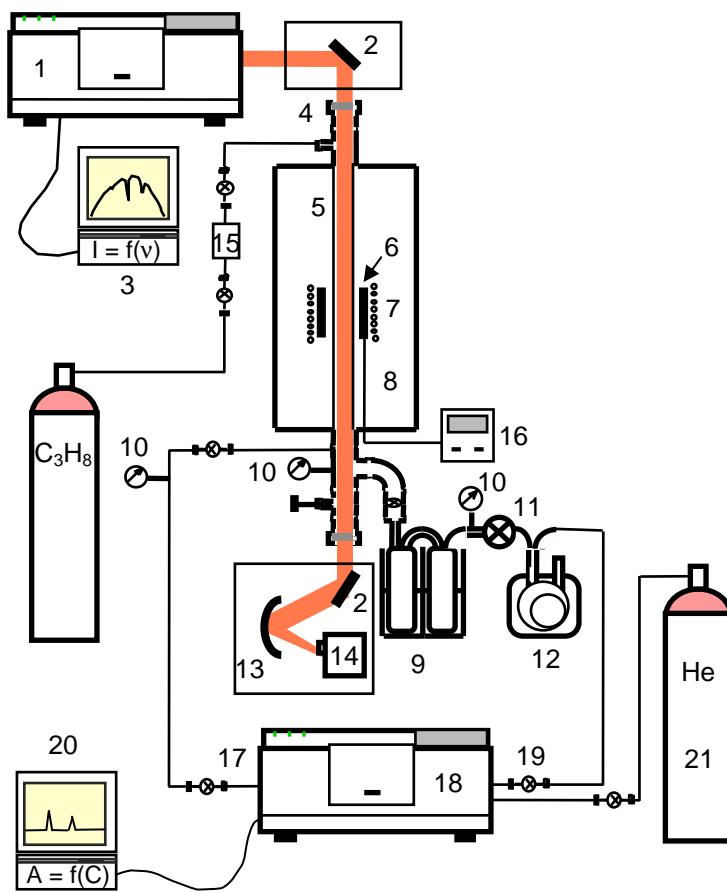
## I/ Experimental setup and conditions of infiltration

### I.1/ CVD/CVI equipment

The experimental setup is sketched at Fig. 2. Infiltration experiments are performed in a hot-wall CVD/CVI reactor, consisting of a vertical silica-glass tube (700 mm length and 34 mm I.D.) heated by radio-frequency induction through a graphite susceptor (130 mm long). A quasi-isothermal zone of 100 mm is obtained with a  $\pm 25^{\circ}\text{C}$  temperature range. The inlet propane flow is measured and controlled with an electronic mass flowmeter. The effluent gases are pumped via cold traps by a rotary pump. The pressure is measured downstream with a variable-capacitance sensor and controlled by a throttle valve. Cold traps prevent condensed heavy species and tars from polluting the regulation system and the vacuum pump.

The optical bench (Nicolet Magna-IR 550) for FTIR analysis is located above the CVD/CVI reactor. The infrared beam coming out of the spectrometer is directed towards the entrance ZnSe window by a flat mirror (2). The parallel beam passes then axially through the reactor, integrating absorption due to the propane precursor in the cold zone and to the various gaseous products in the hot zone. The output infrared beam is directed and focused on an HgCdTe detector (14) cooled by liquid nitrogen. All optical parts (1-2-13-14) are contained in boxes, which are purged with nitrogen gas to prevent parasite IR absorption by atmospheric water and carbon dioxide. The variations of the gas phase composition are studied by infrared absorption spectroscopy, allowing fast measurement of the relative amounts of the various gaseous species. For each spectrum, 128 scans are collected in a spectral range from 600 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  and with a spectral resolution of 1  $\text{cm}^{-1}$ . The relative concentrations of the different identified species are estimated by measuring the area of their characteristic peak in the absorption infrared spectra. Direct comparison can be made between concentration and absorption as the Beer-Lambert law can be assumed at low pressures.

Gaseous species are collected at the reactor outlet and directed to the on-line GPC apparatus (Chrompack CP9001) via a transfer line, which is connected to the gas sampling valve. This transfer line is pumped before each analysis to avoid any pollution of the sample. The GPC apparatus is equipped with a catharometer detector (TCD). Helium is the carrier gas and the separating column is a Varian Plot-Alumina column (50 m long and 0.53 mm i.d.) coated with an  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{SO}_4$  film ( $d_f = 25\mu\text{m}$ ). The carrier gas flow rate is 10ml/min, the detector temperature is 340°C and the injector one is 250°C. Each run is 10 min long and the following temperature program is used: T= 50°C for [0-3 min], T= 50°C to 100°C for [3-5.5 min] with a slope of 20°C/min and T= 100°C for [5.5-10 min].



**Figure 2:** Schematic of the CVD/CVI equipment coupled to FTIR spectrometer and on-line GPC apparatus

1. FTIR spectrometer, 2. Flat mirror, 3. FTIR data treatment unit, 4. ZnSe IR window, 5. Silica tubular reactor, 6. Graphite susceptor, 7. Radio-frequency inductive coil, 8. Thermocouple, 9. Cryogenic traps, 10. Pressure gauge, 11. Pressure control valve, 12. Vacuum pump, 13. Focusing mirror, 14. HgCdTe detector, 15. Mass flowmeter, 16. Temperature controller, 17. Transfert line inlet, 18. GPC apparatus, 19. Transfert line outlet, 20. GPC data treatment unit, 21. GPC carrier gas

## I.2/ Conditions of infiltration

The CVI experiments were carried out at an average hot-zone temperature  $T$  of 950°C. Temperature calibration was achieved with a thermocouple within the reactor, under actual working conditions and with a carbon deposit on the reactor wall. Pressure  $P$  was either 0.5 or 5.0kPa and gas phase residence time  $t_R$  was 0.06, 0.35 and 3.0s.  $t_R$  is determined by adjusting the propane flow-rate according to the assumed following relation:

$$t_R = \frac{V_R}{Q^0 \times \left( \frac{T}{T^0} \right) \times \left( \frac{P^0}{P} \right)} \quad (1)$$

where  $Q^0$  is the propane flow-rate expressed for standard conditions (i.e. at a pressure  $P^0 = 100\text{kPa}$  and temperature  $T^0 = 298\text{K}$ ), in standard cubic centimeter per minute (sccm).  $V_R$  is the hot-zone volume assuming a length of 10cm ( $V_R \approx 90\text{cm}^3$ ). The chosen infiltration conditions and the associated CVD deposition rates (determined by Le Poche et al. [16]) are summarized in table 1 for each of the three textures of interest.

**Table 1:** Infiltration conditions and CVD deposition rate (from Le Poche et al. [16])

Run #	$T (\text{ }^\circ\text{C})$	$P (\text{kPa})$	$t_R (\text{s})$	CVD depositon rate ( $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	CVD depositon rate ( $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ )	PyC deposit texture	$\rho (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
1	950	5.0	3.0	0.014	67	HAL	2.1
2	950	5.0	0.35	0.0016	8.4	WAL	1.9
3	950	0.5	0.06	0.001	4.8	CL	2.1

The substrates are cylindrical preforms with 32 mm in o.d., 20 mm i.d. and 38 mm in height. They are manufactured from a stack of woven fabrics made of ex-PAN carbon fibres. These fabrics are needled in the perpendicular direction. The preforms are located at the center of the hot zone and their i.d. is large enough to let the infrared beam go through. Before CVI runs, they are already pre-infiltrated, in order to limit the experiment duration (compared to HAL, deposition rate is more than 10 times slower for CL). The infiltration durations are chosen to ensure the closing of surface pores.

The initial structural parameters (specific surface, density, porosity and  $S_v$  ratio) of these porous media are summarized in table 2, as well as the ensuing PyC textures. The density of each deposit is determined by the sink float method. Specific area is determined by  $N_2$  absorption at 77K using the BET method, density by He pycnometry and porosity by Hg porosimetry. The  $S_v$  ratio takes into account surface and volume of the hot zone ( $S_v = 1.18 \text{ cm}^{-1}$  without preform).

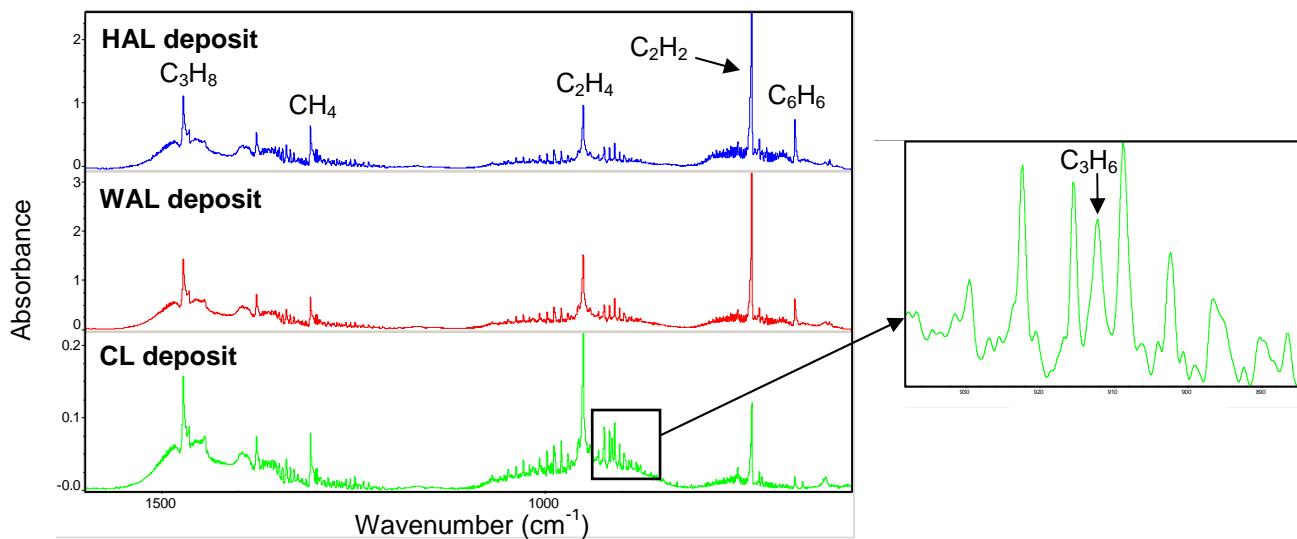
**Table 2:** Initial characteristics of cylindrical preforms

Run #	Porous medium	Specific area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Density (helium) ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Porosity (%)	$S_v$ ratio ( $\text{cm}^{-1}$ )	PyC deposit texture
1	P1	2.68	1.75	72.20	$2.08 \cdot 10^3$	HAL
2	P2	1.94	1.96	11.00	$8.52 \cdot 10^3$	WAL
3	P3	2.51	1.79	41.80	$6.21 \cdot 10^3$	CL

## II/ In situ FTIR and gas-chromatography analysis during pyrocarbon CVI with propane

### II.1/ Semi-quantitative in-situ FTIR analysis during infiltration

Figure 3 displays the typical infrared spectra restricted to the  $600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$  range, recorded without substrate in each of the deposition conditions described above. Among the identified species, the six most abundant ones are selected for the infiltration studies: propane, methane, ethylene, acetylene, propylene (only in low  $t_R$  conditions) and benzene.

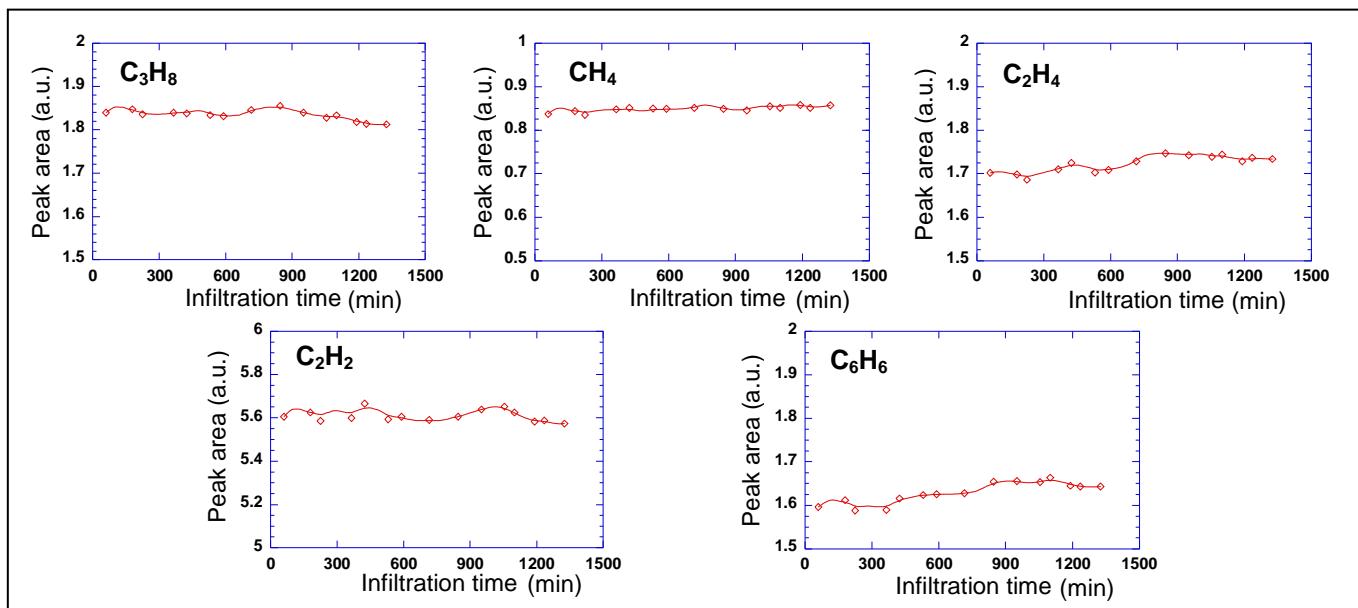


**Figure 3:** Typical FTIR spectra of propane pyrolysis in the three different conditions studied

For all the species the Q-branch of an intense rotation-vibration was chosen, except for methane, for which a peak of the P-branch of the C-H bending vibration was selected [24]. The absolute value of absorbance is about 10 times smaller in run #3 because the pressure (0.5kPa) is 10 times smaller than in other runs. These typical spectra illustrate the gas phase maturation process. With increasing residence time in the sequence CL→WAL→HAL, then propane is being more consumed and

aliphatic products are getting more dehydrogenated. Furthermore, the absolute value of absorbance is lower in run #1 than in run #2, because more PAHs and more H<sub>2</sub> are produced from the small aliphatic species. Hydrogen can not be identified by infrared spectroscopy and PAHs exhibit too high molecular weights, thus shifting their specific peak frequencies towards lower wavenumbers.

Figures 4, 5 and 6 show the variations of peak areas with respect to the infiltration time within respectively P1, P2 and P3 preforms. The size of the symbols is representative of the experimental error. The first striking fact is that propane and methane peak areas do not display any noticeable variation, whatever the infiltration conditions. Methane is, with propylene and ethylene, one of the first products of propane pyrolysis and is not involved in heterogeneous processes because of its low reactivity at the working temperature. The variation of propane concentration is diluted by the integration of its contribution to the infrared signal in the cold zone.

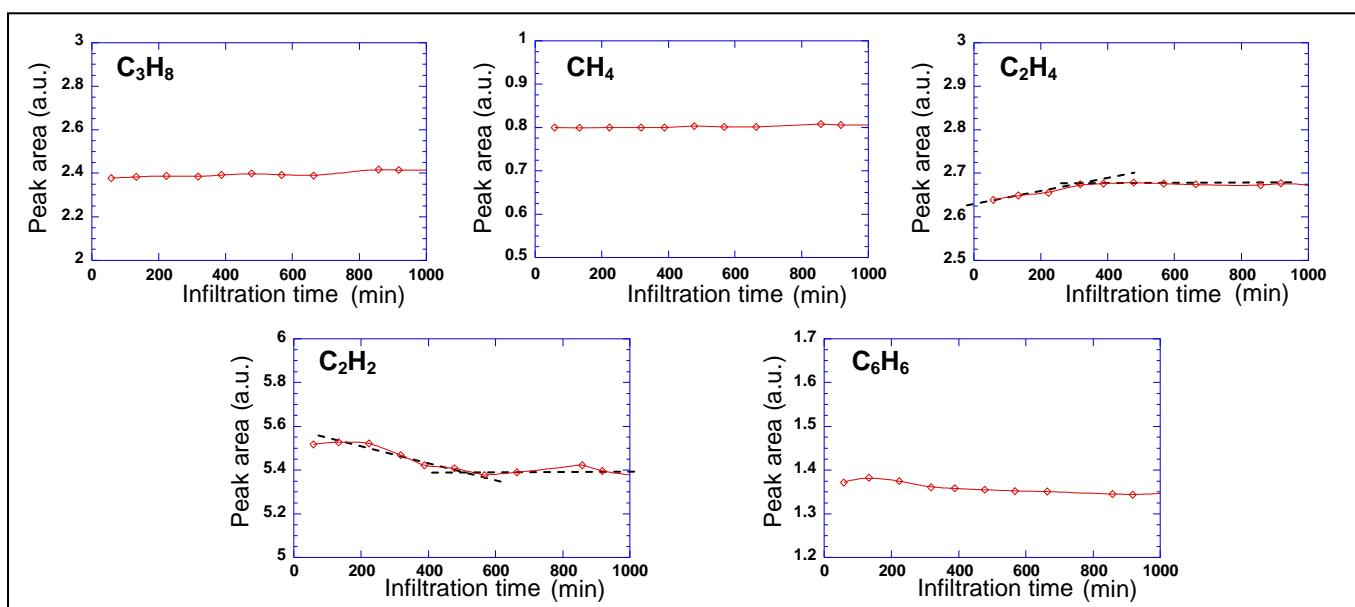


**Figure 4:** Variations of peak areas with respect to infiltration time  
P1 preform (HAL deposit)

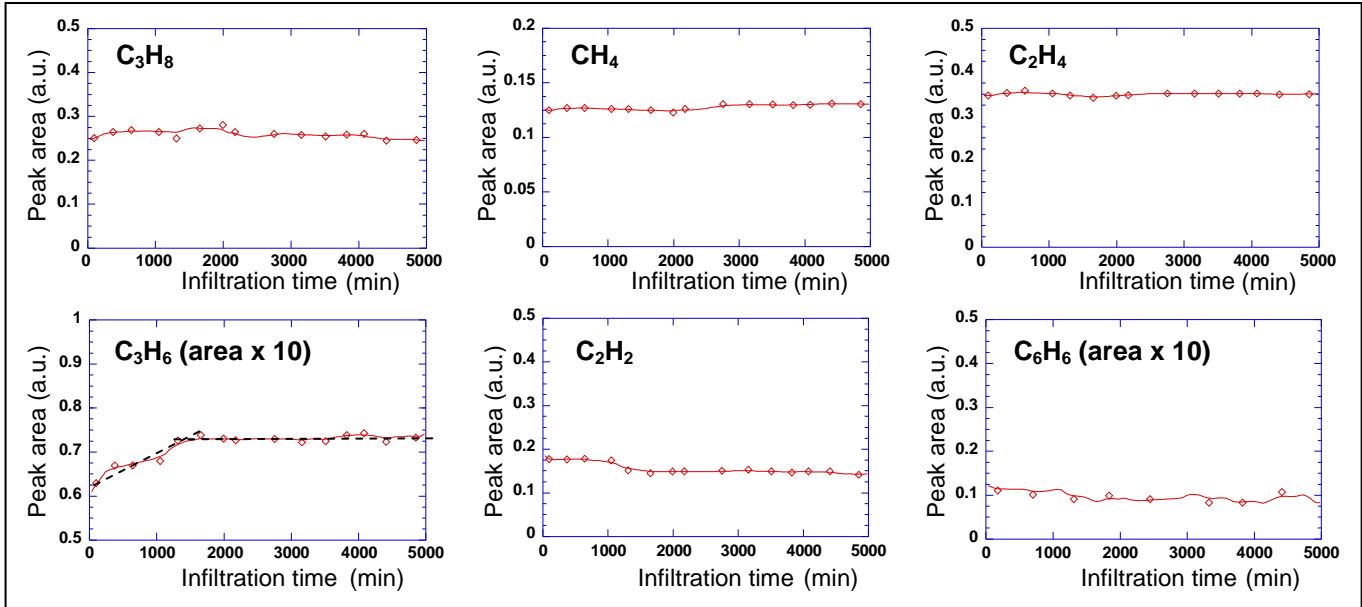
At the higher residence time (HAL deposit) and whatever the species, the concentrations seem to be weakly affected by the surface reactions occurring within the porous media. This behavior is not surprising if one remembers that PAH are thought to form HAL pyrocarbon by a condensation-like mechanism and not small species.

At the intermediate residence time (WAL deposit), only acetylene and ethylene exhibit, by relative comparison, a significant modification of their concentration in the course of infiltration. Firstly, until 400 min the acetylene concentration is decreasing while at the opposite the ethylene concentration is increasing. Both species reach then a quasi-plateau, which may correspond to the closing of external pores. The variation of the ethylene concentration can be explained by the structural modification of porous media during CVI. Indeed, as it is evidenced in table 3 showing the  $S_v$  ratio modification, the available internal surface is smaller at the end of the infiltration process. Indeed, the surface of such pre-densified preforms is getting smaller by coalescence. The part of heterogeneous reactions in the ethylene consumption is thus getting more limited. The decreasing acetylene concentration is quite surprising but it may be associated to a diminution of a heterogeneous production such as in catalysis process.

At the very low residence time (CL deposit), propylene is the only species the concentration of which is neatly modified during the infiltration of the P3 preform. The propylene concentration first increases until 1500 min and then gets roughly steady. Similarly to ethylene, the heterogeneous propylene consumption decreases with the decrease of the available surface, until the open porosity is almost closed. The heterogeneous consumption is then limited to a CVD coating.



**Figure 5:** Evolution of peak areas with respect to infiltration time  
P2 preform (WAL deposit)



**Figure 6:** Evolution of peak areas with respect to infiltration time  
P3 preform (CL deposit)

Among the light species detected by FTIR, C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> species seem therefore to participate to the heterogeneous deposition processes of respectively WAL and CL pyrocarbons. These results are consistent with the model established by Le Poche et al. [16].

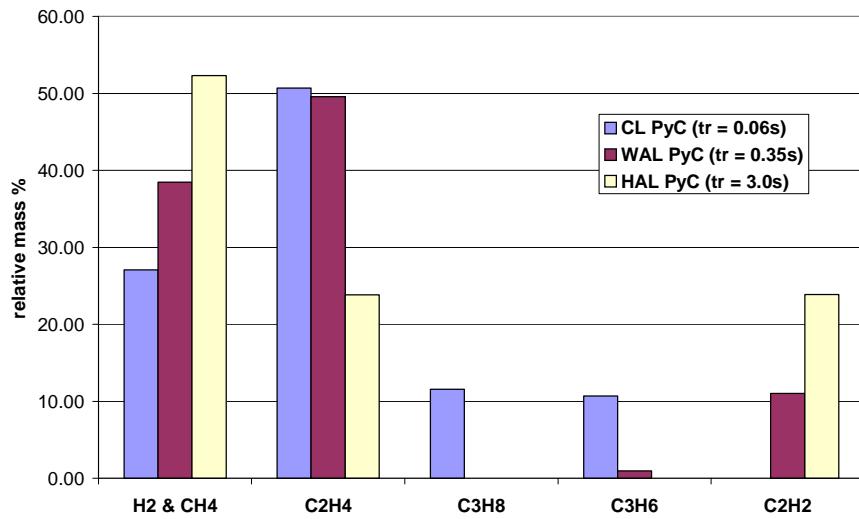
**Table 3:** S<sub>v</sub> ratios before and after infiltration

Porous medium	S <sub>v</sub> ratio before infiltration (cm <sup>-1</sup> )	S <sub>v</sub> ratio after infiltration (cm <sup>-1</sup> )
P1	2.08 10 <sup>3</sup>	1.24 10 <sup>3</sup>
P2	8.52 10 <sup>3</sup>	3.40 10 <sup>3</sup>
P3	6.21 10 <sup>3</sup>	3.84 10 <sup>3</sup>

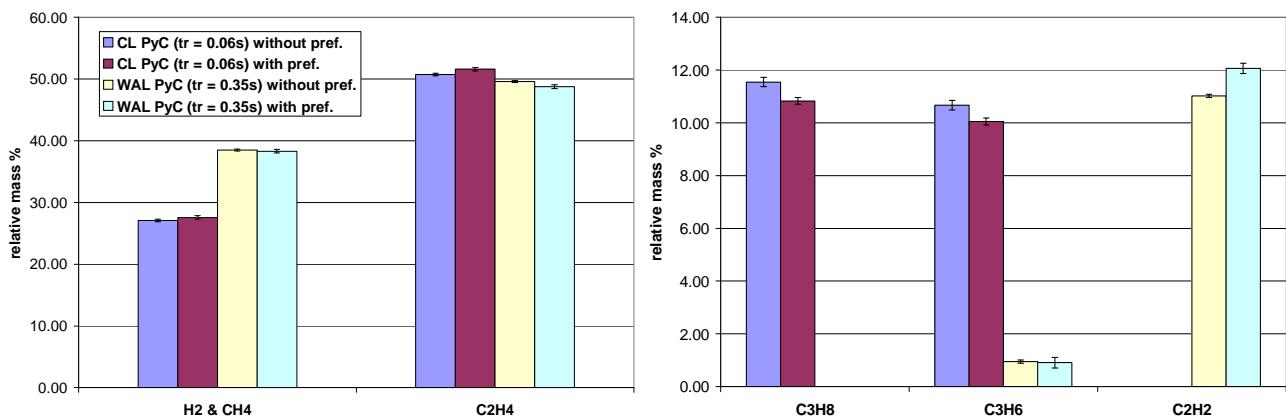
## II.2/ Quantitative GPC analysis in CVD and CVI conditions

On-line GPC analyses have been performed in CVD conditions, i.e. without preform, in each of the three deposit conditions. Analyses have been performed in CVI conditions only in the cases of runs #2 and #3, because only in these conditions, FTIR studies have emphasized the influence of the porous medium on the gas phase composition. Six light species have been identified and quantified in the gaseous samples collected at the reactor outlet: hydrogen, methane, ethylene, propane, propylene and acetylene. However it was not possible to separate sufficiently hydrogen and methane from each other, as well as heavier species such as benzene or toluene, which were not in quantifiable amount and too quickly eluted. These species are therefore considered together in the following results. On Fig. 7 are

shown the results of CVD analyses in the three investigated deposit conditions, while the results of CVI analyses in WAL and CL conditions are compared on Fig. 8 to CVD ones.



**Figure 7:** GPC gas phase analyses in CL, WAL and HAL deposit conditions



**Figure 8:** GPC gas phase analyses with and without preform in CL and WAL deposit conditions

Similarly to the FTIR analyses, these results illustrate how the maturation proceeds when the residence time increases: ethylene and propylene are formed in the early stages of pyrolysis, acetylene is produced later. Only at very low residence time, C<sub>3</sub> species (propane and propylene) are present in detectable amounts. Propane and propylene concentrations decrease significantly with the presence of a porous medium in the CL deposit conditions (Fig. 8). Ethylene tends to decrease slightly in the WAL deposit conditions, while acetylene increases neatly. These observations are in a total agreement with the FTIR studies.

In conclusion of all these gas phase analyses by complementary techniques, C<sub>3</sub> species, and more particularly propylene, could be taken into account for CL

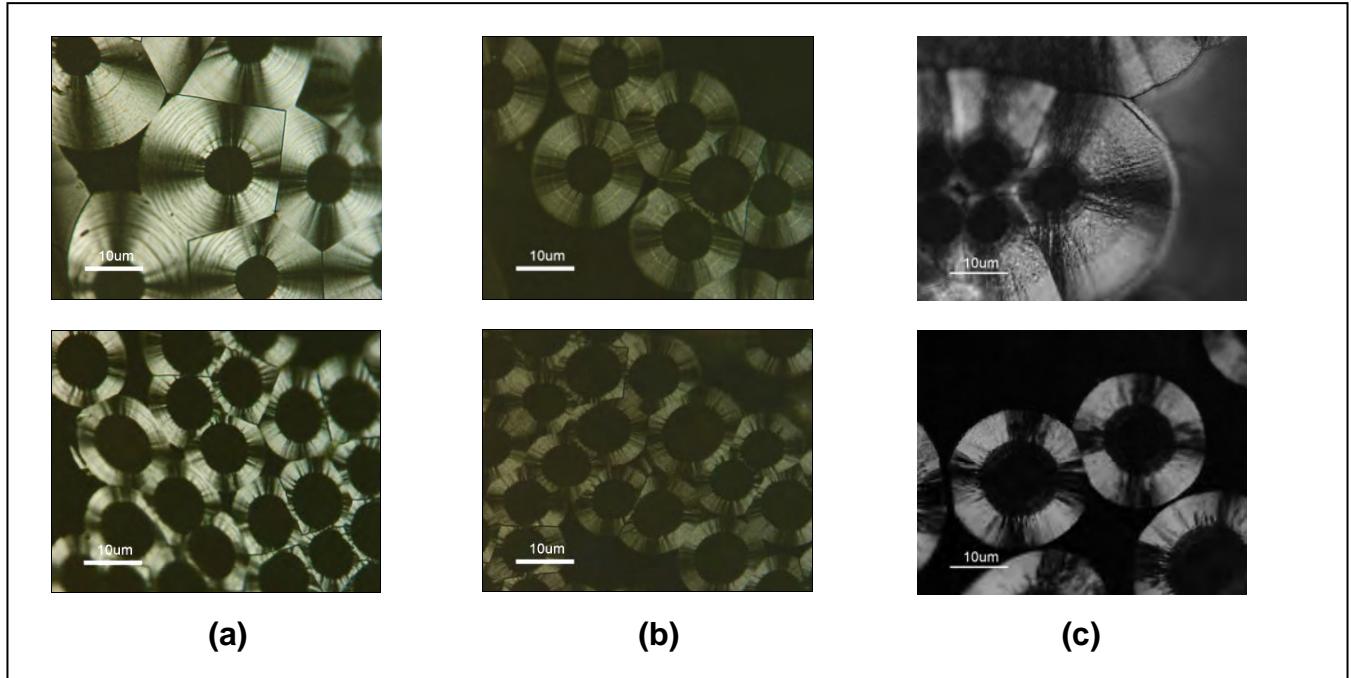
pyrocarbon formation, while C<sub>2</sub> species are serious candidates for WAL pyrocarbon formation, especially ethylene.

### III/ Correlation with texture of infiltrated pyrocarbon

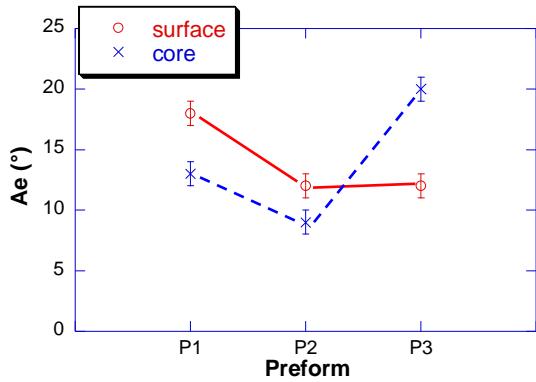
Each pyrocarbon deposit has been characterized by PLOM and TEM coupled to SAED observations. PLOM observations have been performed on the external surface and in the core of the infiltrated preforms with the classical determination of the extinction angle Ae on coated fibers. The orientation angle OA has been extracted from electron diffraction patterns (SAED) with a selected area of 110 nm. This angle is actually the FWHM (full width at half maximum) intensity of the azimuth opening of the 002 arcs. OA is determined by the technique described by Bourrat et al. [9]. Diffraction patterns, dark fields and lattice fringes are only displayed for surface and core zones of P3 preform because of its very interesting features.

#### III.1/ PLOM observations

The PLOM micrographs of the deposits are displayed on figure 9, with analyzer and polarizer at 90°. Values of Ae on the surface and in the core of preforms P1, P2 and P3 are shown on figure 10.



**Figure 9:** PLOM micrographs of PyC deposits (analyzer and polarizer at 90°) for (a) P1, (b) P2 and (c) P3 preforms – upper micrographs are taken on surface, lower ones in the core of preforms (note that the deposits occur on pre-densified preforms)



**Figure 10:** Extinction angles values for P1, P2 and P3 preforms

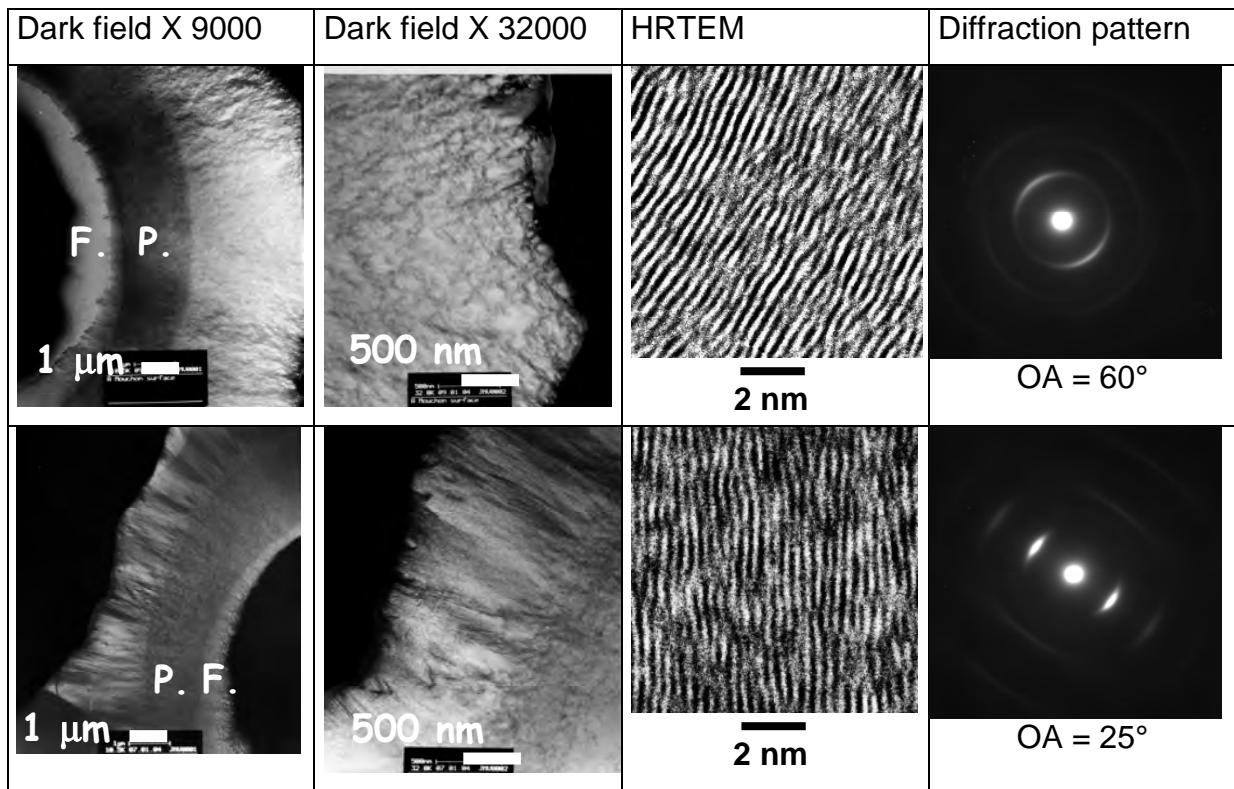
For P1 preform, the optical anisotropy neatly decreases from the surface to the core, while the difference of anisotropy is not relevant for P2. On the other hand, the Ae value is increasing for P3 in the core. Moreover the CL texture features are only obtained in the core of P3 exhibiting specific growth cones. Another striking fact, when considering the surface of P1 and P3 preforms facing the gaseous flux, is that the texture transition in the first  $\mu\text{m}$  is continuous for P1 while it is abrupt for P3. This signifies a completely different growth mechanism between the surface and the core of P3, while the continuous change of texture in P1 may be related to a depletion effect of reactive species along the pores. The decrease of anisotropy in P1 is hence related to this depletion. The sharpness of the transition in P3 has already been reported by [4-5]. The results concerning the P3 preform are very similar to studies with methane precursor in isothermal ( $T=1100^\circ\text{C}$ ) and isobaric ( $P=30\text{kPa}$ ) conditions [20]. Indeed, whatever the residence time, there is always a weakly anisotropic carbon layer at the surface of the felt facing the flux before getting a CL one in the core.

### III.2/ TEM/SAED observations

Dark fields, lattice fringes and diffraction patterns are shown on figure 11 only for the surface and the core of P3. The values of OA are displayed for each preform in table 4.

**Table 4:** Values of orientation angles for P1, P2, P3 surface and P3 core

Preform	OA ( $^\circ$ )
P1	39
P2	49
P3s	60
P3c	25



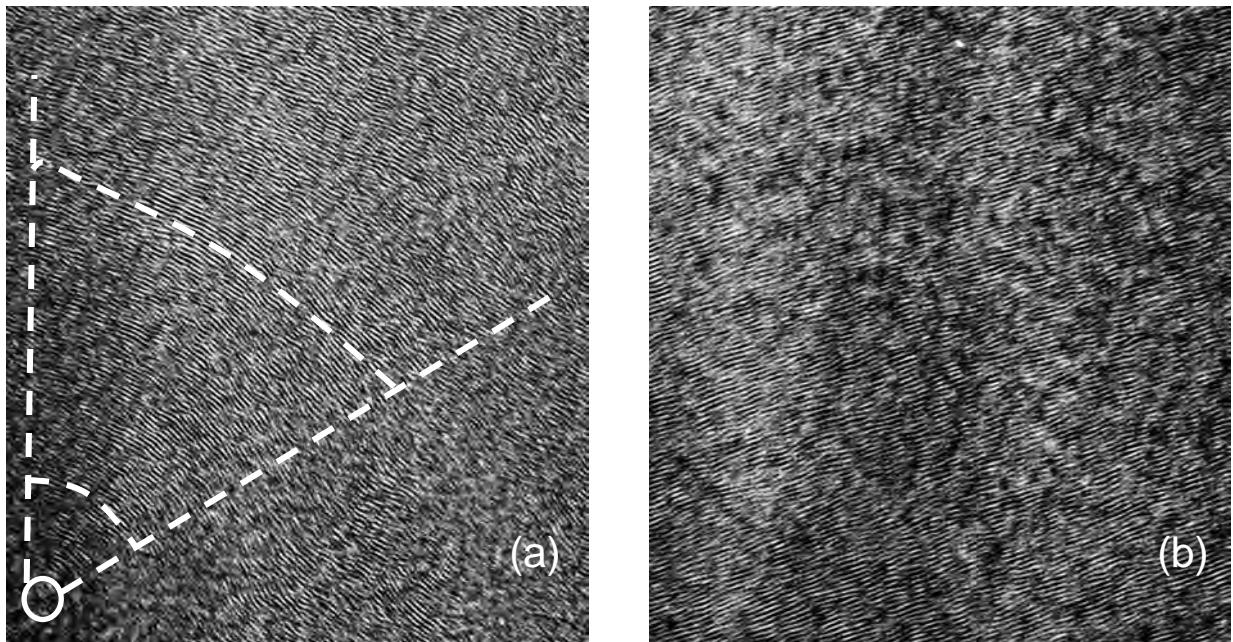
**Figure 11:** Dark fields images, lattice fringes and SAED diffraction pattern for P3 preform – Upper micrographs are taken on surface, lower ones in the core of preforms (F: fiber, P: pre-infiltrated deposit)

The values of the orientation angle are in agreement with other studies describing the variations of this angle with the texture of pyrocarbon deposits [9-10]: ISO OA= 90°, WAL 40<OA<70°, HAL 30<OA<40° and CL 20<OA< 30°.

The surface and core pyrocarbons of P3 are clearly different. The surface deposit exhibits a low anisotropy and is made of growth cones with large angles, which regenerate each other inside the matrix (see DF x 32000 on Fig. 11). This explains the smooth aspect in PLOM. The corresponding PyC microtexture is an intermediate microtexture between CL and WAL. It is called “granular laminar” GL by Le Poche [16], since these growth features are similar to grains. When observed at the lattice scale, anisotropy and structure display few faults; the texture faults appear at a larger scale such as the inception of an  $\Omega$  type cone (see the circle) shown on figure Fig. 12a.

The core deposit is strongly anisotropic and is made of cones which propagate all along the thickness of the deposit. Darkfield (DF x 32000 on Fig. 11) technique shows the very thin cones typical of the “rough laminar” also described as columnar or block-like. Starting from the surface of the fibres, a preferential orientation is selected such as in a polycrystalline-like growth [25-26]. Like the surface deposit, there are few structure defects at low scale. The anisotropy is however better

conserved at higher scale than at the preform surface, as it is evidenced on Fig 12b by the absence of large angle cones.



**Figure 12:** 002 lattice fringes of (a) P3s (surface) and (b) P3c (core)

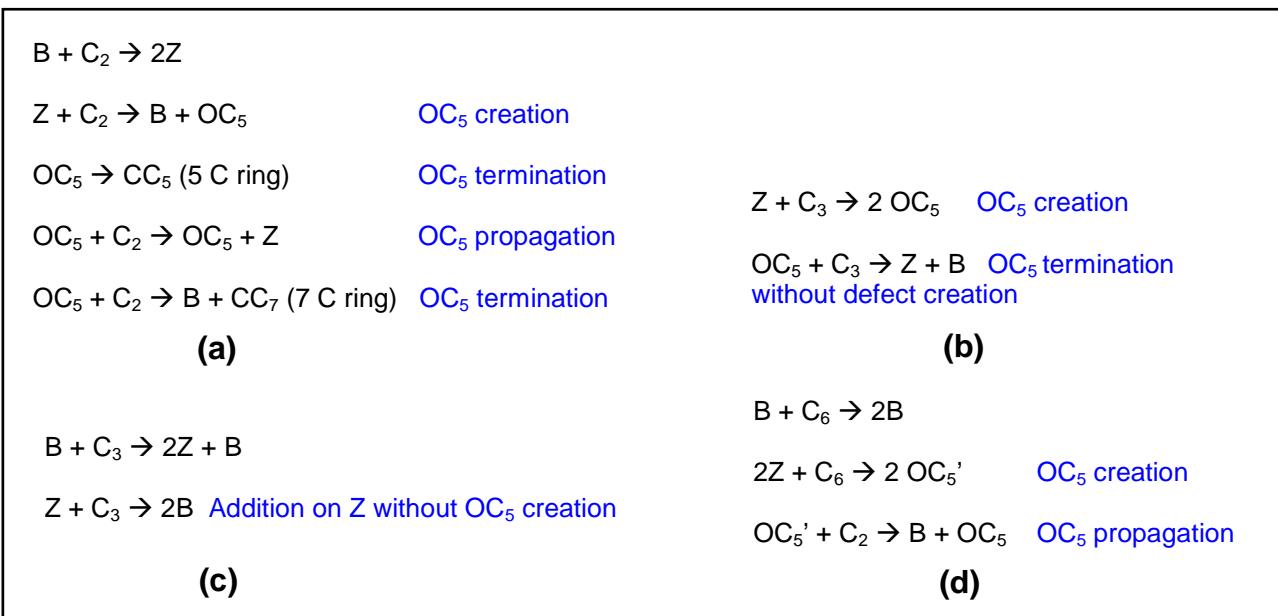
Summarizing all these observations, one can conclude that GL of the surface and CL of the core exhibit similar anisotropy at local scale, which diminishes at a larger scale for the GL nanotexture while it is conserved for the CL one, once the privileged growth orientation is selected.

#### IV/ Discussion

The current results of gas phase analyses have evidenced that C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> species are committed to the formation of WAL and CL respectively. In the case of HAL no effective precursor has been identified among the light species detected; however previous works have evidenced the role of heavier species such as PAHs [16-17]. The results concerning the CL deposition in the present work are in contradiction with the postulate of the “particle filler” model. The reason is that no optimum ratio of acetylene to aromatic species can explain its formation, because of the lack of acetylene and even more of aromatic species in conditions of a limited maturation of the gas phase. Then the main question is to know why a CL texture can be obtained with either methane or propane? Starting on one hand from methane the effective precursors are acetylene and aromatic species, and on the other hand from propane they are perhaps ethylene or C<sub>2</sub> species and propylene. The structure of the deposits may bring the answer to this discrepancy.

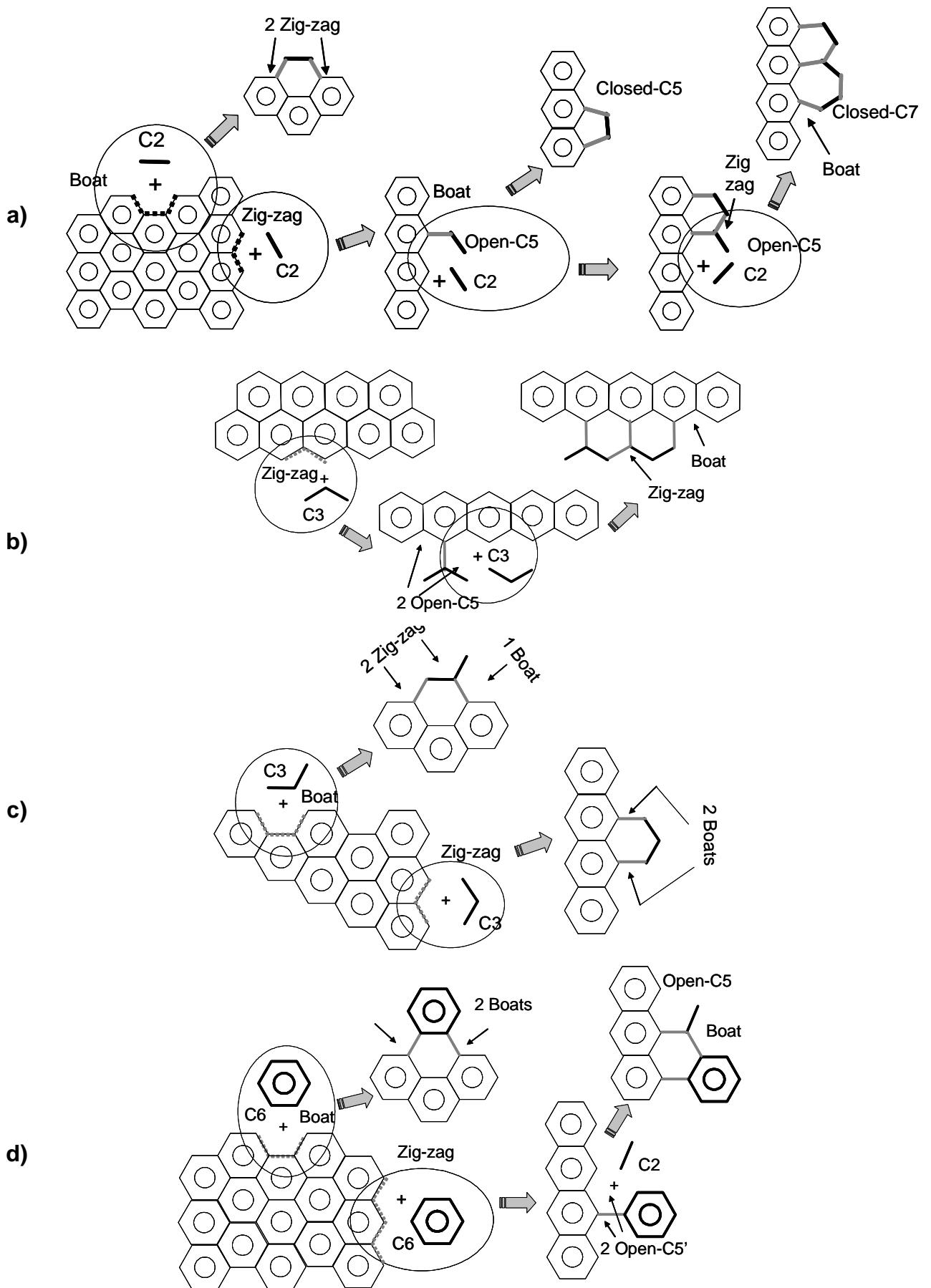
Indeed, the characterization of the deposits by optical and electronic microscopy has shown that CL is better organized and exhibits less defaults than GL and WAL. The presence of defects is commonly related to the formation of C<sub>5</sub> or C<sub>7</sub> cycles, which leads to the curvature of graphene layers [27] and thus to a decline of the anisotropy.

Let us now consider the topology of PyC lateral growth. Possible growth mechanisms have been sketched on figure 13, involving C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> or C<sub>6</sub> species on a graphene edge [22]. Three kinds of surface site are taken into account: “boat” B site with 4 C, “zig-zag” Z site with 3 C and “Open C<sub>5</sub>” OC<sub>5</sub> with 5C. B and Z sites are located on more stable graphene layers than OC<sub>5</sub> ones. The latter ones are indeed reaction intermediates, located on very reactive graphene layers. The reactions involved in the growth mechanism are similar to polymerization mechanisms, with initiation, propagation and termination stages. These reactions are summarized on figure 14 with reference to the corresponding mechanism of figure 13.



**Figure 14:** Reactions of addition involving (a) C<sub>2</sub>, (b-c) C<sub>3</sub> and (d) C<sub>6</sub> species – (a), (b), (c) and (d) are related to mechanisms of figure 13

The addition of a C<sub>2</sub> or C<sub>6</sub> species, with an even number of C, on a Z site, with an odd number of C, leads to the formation of an OC<sub>5</sub> site (see fig. 13-14a and 13-14d). This latter site can either propagate or terminate by a lattice defect (C<sub>5</sub> or C<sub>7</sub> cycles). If C<sub>2</sub> species are in sufficient amount, then the OC<sub>5</sub> site propagates and does not terminate that much. At the opposite a defect-free lateral growth mechanism is possible with C<sub>3</sub> species (see fig. 13-14b and 13-14c). Indeed, the addition in an ad-hoc configuration of a C<sub>3</sub> species, with an odd number, on a B site, with an even number of C, does not create an OC<sub>5</sub> site (see fig. 13-14c).



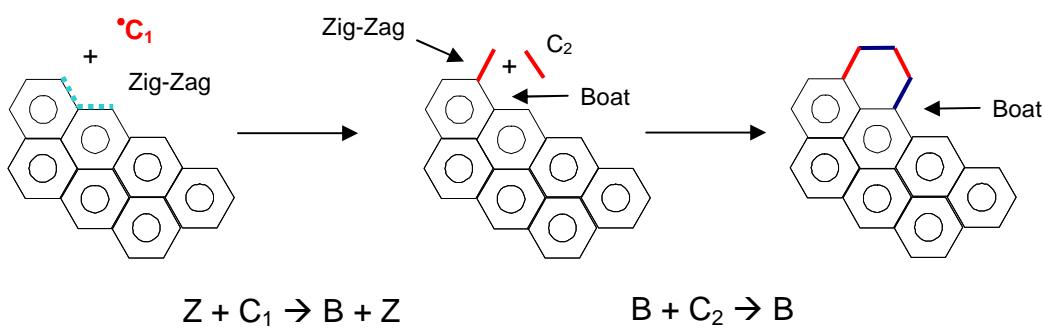
**Figure 13:** Addition on a graphene edge of (a) C<sub>2</sub>, (b-c) C<sub>3</sub> and (d) C<sub>6</sub> species

In conclusion of these topological considerations, reactions with  $C_3$  species prevent the graphene layers from the formation of defects, whereas reactions with  $C_2$  or  $C_6$  species on Z sites always leads to  $OC_5$  creation, thus favouring the formation of  $C_5$  ring.

The nucleation process was not discussed until here, but one may think that the initial  $C_6$  ring originates in a “Diels-Alder” like reaction involving two  $C_2$  gaseous species and two surface carbon atoms located at the corner of the graphene layer. This reaction may probably occur when  $C_2$  species dominate the gas phase, which is the case in both ex-methane (acetylene) and ex-propane conditions (ethylene). Besides, the condensation of small aromatic species, e.g. benzene, is still possible in ex-methane conditions.

The sharpness of the GL to CL texture transition from the surface to the core of a porous preform may be explained by a bimolecular mechanism, involving both  $C_2$  and  $C_3$  species, and by the increase of the available surface inside the pores. In the ex-propane case,  $C_2$  species, which are dominating the gas phase over  $C_3$  ones, are the major participating species to the CVD deposit. Inside the pores, the contributions of  $C_2$  species decreases because of their depletion reaction on the surface, and  $C_3$  species, in increasing proportion, become more and more the effective precursor.

In the ex-methane case, no  $C_3$  species have been evidenced in the gas phase [28], but they may be produced locally inside the pores through a catalysis process by the carbonaceous surface itself, the reactivity of which is strongly related to its microstructure [29]. Indeed in conditions of a higher pyrolysis temperature ( $1100^\circ\text{C}$ ),  $C_1$  species such as  $\text{CH}_3$  free radicals are in important amount [30] and may react with  $C_2$  species such as acetylene to form  $C_3$  species in a “ $C_1+C_2$ ” addition mechanism on a Z site described on figure 15.



**Figure 15:** “ $C_1+C_2$ ” addition mechanism on a Z site

On the other hand, some reactions of surface migration and conversion of  $C_5$  ring to  $C_6$  ring might also occur along a graphene edge. These reactions have been recently taken into account by Frenklach et al. [31] in soot formation, where they show sufficiently high rate values to compete with, and even dominate, other surface

reactions. These two types of surface reactions may therefore explain the formation of a CL pyrocarbon from methane.

## Conclusion

Pyrocarbon CVI from propane has been investigated by means of in situ FTIR and GPC analyses of the gas phase. Based on these analyses proposals have been made for effective gaseous precursors of CL and WAL pyrocarbons: C<sub>3</sub> species such as propylene for the CL texture and C<sub>2</sub> species such as ethylene for the WAL one.

Characterization of the infiltrated preforms by PLOM and TEM/SAED has evidenced different and specific growth mechanisms for each texture. The CL texture thus exhibits features related to a growth of polycrystals.

Topological arguments on surface reactions associated to gas phase analyses could explain the formation of this particular texture from both propane and methane precursors.

Moreover, these arguments, when correlated to the influence of available surface, could also be invoked for the GL→CL transition, observed from the surface to the core of a porous medium infiltrated in CL conditions.

## Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the support of Centre National de la Recherche Scientifique and Snecma Propulsion Solide through a Ph. D. grant to A.M. The authors also thank C. Descamps and S. Bertrand (Snecma Propulsion Solide) for fruitful discussions, and M. Frenklach (University of California, Berkeley) for helpful informations.

## References

- [1] F. Christin, *Adv. Eng. Mater.* **4** (12), 903 (2002)
- [2] B. Granoff, H.O. Pierson and D.M. Schuster, *Carbon* **11**, 177 (1973)
- [3] R.J. Diefendorf, in *Reactivity of solids*, J.W. Mitchell, R.C. De Vries and P. Cannon, Editors, Wiley & sons, New York (1969)
- [4] P. Lieberman and H.O. Pierson, *Carbon* **12**, 233 (1974)
- [5] H.O. Pierson and P. Lieberman, *Carbon* **13**, 159 (1975)
- [6] G.L. Vignoles, F. Langlais, N. Reuge, H. Le Poche, C. Descamps and A. Mouchon, *ECS Proceedings PV* 2003-08 (2003), 144

- [7] P. Dupel, R. Pailler and F. Langlais, *Journal of Materials Science* **29**, 1341 (1994)
- [8] C. Descamps, G.L. Vignoles, O. Féron, F. Langlais and J. Lavenac, *Journal of the Electrochemical Society* **148**, 695 (2001)
- [9] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles and F. Doux, *J. Mater. Res.* **15**, 92 (2000)
- [10] P. Dupel, R. Pailler, X. Bourrat and R. Naslain, *Carbon* **33**, 1193 (1995)
- [11] V. De Pauw, B. Reznik, S. Kalhöfer, D. Gerthsen, Z.J. Hu and K.J. Hüttinger, *Carbon* **41**, 71 (2003)
- [12] J.F. Despres and A. Oberlin, *Tanso (Carbon Japan)* **171**, 2 (1996)
- [13] W. Benzinger and K.J. Hüttinger, *Carbon* **34** (12), 1465 (1996)
- [14] O. Féron, F. Langlais, R. Naslain and J. Thébault, *Carbon* **37**, 1343 (1999)
- [15] G.L. Dong and K.J. Hüttinger, *Carbon* **40**, 2515 (2002)
- [16] H. Le Poche, PhD thesis, University Bordeaux I, n° 2657 (2003)
- [17] J. Lavenac, F. Langlais, X. Bourrat and R. Naslain, *J. Phys. IV France* **11**, 1013 (2001)
- [18] J.C. Bokros, in *Chemistry and Physics of Carbon* volume 5, 1 (1969), P.L. Walker Jr., Marcel Dekker Inc., Editors, New York
- [19] P. McAllister and E.E. Wolf, *AIChE J.* **39**, 1196 (1993)
- [20] M. Guellali, R. Oberacker and M.J. Hoffmann, *Carbon'02 Int. Conf. on Carbon*, Beijing, China, Shanks Chunqin Audio Visual Press, Editor, ISBN 7-900-362-03-7/G.03 (2002)
- [21] Z.J. Hu, W.G. Zhang, K.J. Hüttinger, B. Reznik, D. Gerthsen, *Carbon* **41**, 749 (2003)
- [22] G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge and N. Bertrand, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films '2004, to appear in *Surface Coating Technology*
- [23] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon and M. Brendle, *Carbon* **40**, 2931 (2002)
- [24] G. Herzberg, in *Molecular spectra and molecular structure* volume 1, 1945 (1957), 2<sup>nd</sup> edition, Van Nostrand, Editor, New York, Toronto, London
- [25] A. Van der Drift, *Philips Res. Reports* **22**, 267 (1967)
- [26] M. Grujicic and S.G. Lai, *J. Mater. Sci.* **35**, 5359 (2000)
- [27] X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais and R. Naslain, *Carbon* **39**, 2376 (2001)

- [28] A. Becker and K.J. Hüttinger, *Carbon* **36**, 225 (1998)
- [29] Z.C. Kang and Z.L. Wang, *J. of Mol. Cat. A: Chem* **118**, 215 (1997)
- [30] C. Guéret, M. Daroux and F. Billaud, *Chem. Eng. Sci.* **52** (5), 815 (1997)
- [31] M. Frenklach and J. Ping, *Carbon* **42**, 1209 (2004)



# **Modelling of methane and propane pyrolysis and correlation with pyrocarbon deposition by CVD/CVI**

A. MOUCHON, G. L. VIGNOLES, F. LANGLAIS AND J.M. VALLEROT

## **Abstract**

The aim of this paper is to give new evidences for the effective gaseous precursors of the various laminar pyrocarbon microstructures. For this purpose, a global modelling of methane and propane pyrolysis mechanisms has been set up. These detailed mechanisms have been validated by experimental data from different laboratories. The computed gas phase composition has been correlated to the microstructures of the laminar pyrocarbons deposited from these hydrocarbon sources. These correlations have evidenced that  $C_1$  or  $C_3$  species may be considered as effective precursors of the CL pyrocarbon (or RL), while  $C_2$  species may be considered as effective precursors of the WAL pyrocarbon (or SL). Possible growth mechanisms have been developed involving the potential effective precursors. They have demonstrated that effective precursors with an even number of C atoms lead to a decline of anisotropy.

## **Introduction:**

Carbon/carbon (C/C) composite materials are used in a variety of high-temperature structural applications such as rocket propeller nozzles, heat shields for atmospheric re-entry vehicles and aircraft brake discs. C/C composites are mainly produced by chemical vapor deposition/ chemical vapor infiltration (CVD/CVI) processes, in which a preform made of carbon fibers is densified by a pyrocarbon (PyC) deposit originated in the cracking of gaseous hydrocarbon.

The physical and mechanical properties of these materials are highly related to the matrix microstructure. A key issue in PyC CVD/CVI is therefore the control of the deposit microstructure, which depends on processing parameters such as temperature  $T$ , pressure  $P$  and composition ratios, as well as residence time  $t_R$  and surface-to-volume ratio S/V [1, 2]. The nature of the hydrocarbon precursor is also a key point, as it may alter strongly the gas phase composition and reactivity.

Pyrolytic carbon exhibits a broad variety of microstructures, ranging from nearly isotropic to highly anisotropic. The first terminology for describing these microstructures arises from early polarized light optical microscopy (PLOM) observations of Maltese cross features on deposits around fibers [2, 3]. Three typical microstructures are thus distinguished : (1) isotropic (ISO) showing few, if any, extinction crosses, (2) smooth laminar (SL) showing regular and well-defined

extinction crosses, and (3) rough laminar (RL) exhibiting numerous and irregular ones.

The development of new methods of infiltration, such as pulsed-CVI or thermal gradient CVI, has evidenced a new microstructure called regenerative laminar (ReL) [4], which shares similar anisotropy with the RL form, but is less efficient for re-entry purposes. Over the years, several authors have proposed models, which depict the deposition process and the nature of the gaseous precursors for some or all microstructures, e.g. [5-8]. However, because of the variety of deposit conditions explored in the literature, this is still a subject of controversial debate.

Very recently, with the aid of kinetics and FTIR (Fourier Transform InfraRed) gas phase analyses, Le Poche et al. have described the formation of a highly textured or “columnar laminar” CL pyrocarbon from propane at low pressure and very low residence time [8]. This highly anisotropic carbon is only obtained in the core of porous media and is related to the RL form. Another highly anisotropic laminar (HAL) PyC is obtained at high residence time and relatively high pressure. In PLOM images, it is very different from the RL form since it does not exhibit growth features or cones (typical for a RL pyrocarbon). It is related to ReL form. Whatever the pressure, a weakly anisotropic laminar WAL PyC is deposited at intermediate time of residence. It is related to the SL form, since it exhibits typical smooth Maltese crosses and growth features.

Modelling the CVD/CVI chemistry is rather complex as gas phase and surface reactions occur simultaneously during carbon deposition. The hydrocarbon pyrolysis, which precedes PyC deposition, follows a long chain of homogeneous reactions in a so-called “maturation” process [9,10], where several hundreds of species and thousands of elementary reactions may be required to describe the chemical mechanism comprehensively. Since many years, this initial step has been known to control the microstructure of the deposit, as it yields effective precursors of the various forms of pyrocarbon.

The aim of the current study is to give new evidences for these effective precursors. For this purpose, a global modelling of methane and propane pyrolysis mechanisms has been set up and correlated to the microstructures of the laminar pyrocarbons deposited from these hydrocarbon sources. In the first part of this paper, we will briefly describe the modelling setup. Based on the comparison with gas phase analyses, the experimental validation of the homogeneous mechanisms will be depicted in the second part. In the third part, the results of the models will be correlated to the PyC deposition. On the basis of these correlations, the nature of the effective precursors and the related heterogeneous reactions will be finally discussed for the CL and WAL PyC.

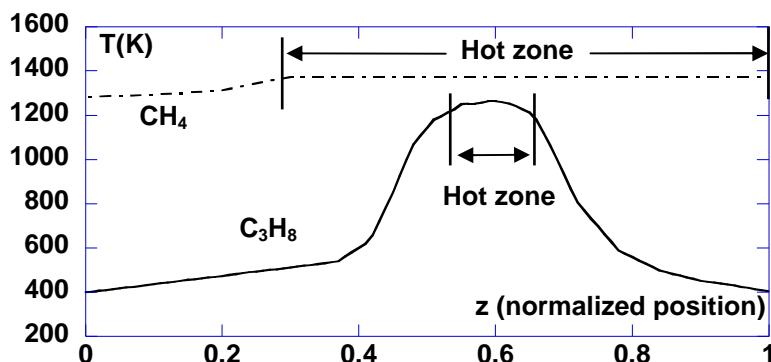
## I/ Modelling Setup

### *CFD softwares*

The modelling of CVD/CVI reactors has been performed using a homemade 1D solver with finite volume discretization. This solver has been developed by Descamps et al. and has been already described in a previous paper [10]. The design of the reactors is based on CVD/CVI reactors described in the literature [6, 10-12].

In the case of propane pyrolysis, the reactor is based on a long, narrow, tubular furnace presented in previous studies [6,10-11]. A non homogeneous temperature profile, interpolated from experimental measurements, is assumed for propane pyrolysis (see Fig. 1).

In the case of methane pyrolysis, the reactor is based on the hot-wall reactor with a cylindrical reaction zone used by Becker and Hüttinger in their studies of pyrocarbon deposition from various hydrocarbon precursors including methane [12]. The computational temperature profile is almost isothermal (see Fig. 1). Each reactor displays a similar S/V ratio (respectively  $1.18 \text{ cm}^{-1}$  and  $1.82 \text{ cm}^{-1}$  in propane and methane cases).



**Figure 1 :** Temperature profile (K) for 1D simulations of propane and methane pyrolysis

0D simulations have also been performed with the help of the SENKIN software (Reaction design, Sandia Lab.), which computes the time evolution of a homogeneous reacting gas mixture in an isothermal and isobaric closed system. The results of these computations are not compared to experimental data but they are used to draw synoptic schemes based on the analysis of reaction fluxes.

## Governing equations

Among the different conservative equations describing a CVD process, the equation for species conservation is strongly related to transport phenomena and chemical kinetics. Each chemical species satisfies to a conservation equation, which may be written as:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot j_i^g = S_i \quad \text{EQ. 1}$$

where  $j_i^t$  is the global mass flow of species  $i$  comprising convective and diffusive flows, and  $S_i$  is the chemical production term of species  $i$  also called source term. Source terms  $S_i$  are given for each species by the kinetic laws of the elementary reactions involved in the mechanism, such as in case of a homogeneous reaction I:



$$S_i^l = v_{il} k_l \prod_j C_j^{v_{jl}} \quad \text{EQ. 3}$$

where  $C_i$  is the concentration of species  $i$ ,  $v_{il}^-$  and  $v_{il}^+$  the stoichiometric coefficients of respectively reactants and products in reaction I, and  $k_l$  the rate constant of reaction I.

In a closed system ( $\emptyset$ D simulations), the global mass flow term is nil. The governing equation is thus the time dependent EQ. 4:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = S_i \quad \text{EQ. 4}$$

1D simulations do not take into account radial diffusion but can handle axial diffusion and convection. At the steady state, the governing equation is EQ. 5:

$$\nabla \cdot j_i^g = S_i \quad \text{EQ. 5}$$

## Kinetic mechanisms

The successive steps involved in the pyrolysis of hydrocarbons are (i) the cracking of the initial molecules into more reactive and/or lighter gaseous species, (ii) the recombination of these species into light aromatic compounds (such as benzene, toluene or naphthalene), and (iii) the formation of PAHs – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – by further addition or condensation mechanisms.

Our starting homogeneous mechanism is the one developed by Descamps for propane pyrolysis [10]. This mechanism includes species up to naphthalene ( $C_{10}H_8$ ) and a compilation of numerous kinetic databases for chemical reactions, most of

them arising from flames or soot formation studies [13-16]. The C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> and C<sub>3</sub> reaction paths, which are in competition for benzene formation, are both taken into account. There is also an independent C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> path leading to naphthalene.

In order to extend the original model to the case of methane pyrolysis, which takes place at temperatures 150K higher, some additional species (especially more dehydrogenated and more reactive species such as <sup>s</sup>CH<sub>2</sub> and <sup>t</sup>CH<sub>2</sub>) and additional reactions have been taken into account. These reactions come mostly from combustion kinetics databases e.g. [17,18]. It has been checked that the extended mechanism gave essentially identical results with respect to the original one in the case of propane pyrolysis.

## II/ Experimental validation

### *Pyrolysis conditions*

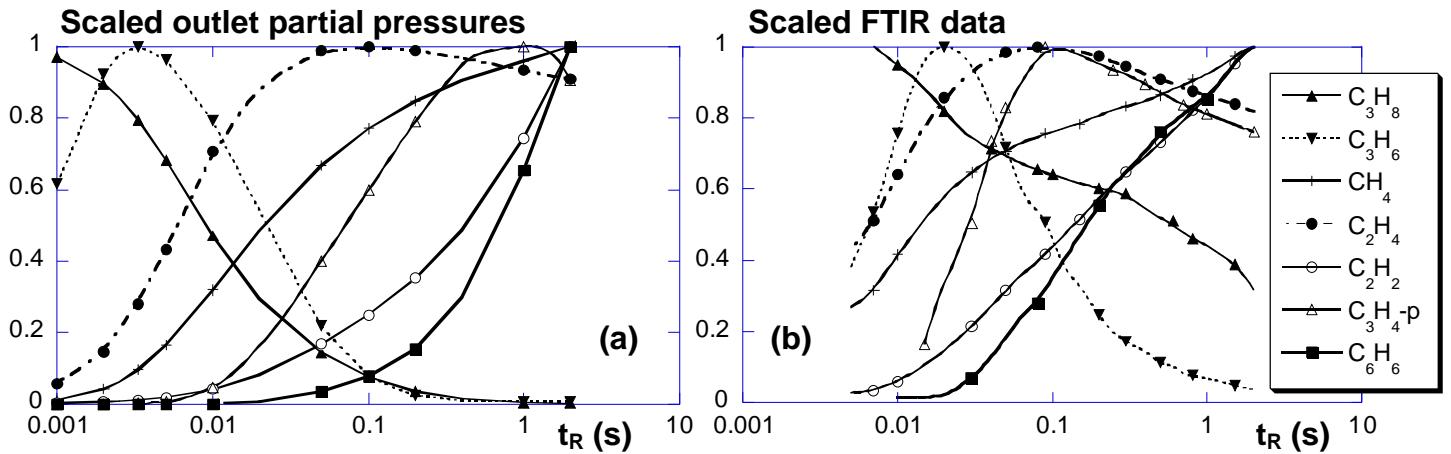
The experimental data are coming from gas phase analyses by means of FTIR spectroscopy and GPC (gas phase chromatography) for propane [8, 19], and by GPC only for methane [12]. Computations have been performed in the same conditions of pressure  $P$ , temperature  $T$  and time of residence  $t_R$ , summarized in table 1

**Table 1:** Conditions of pyrolysis

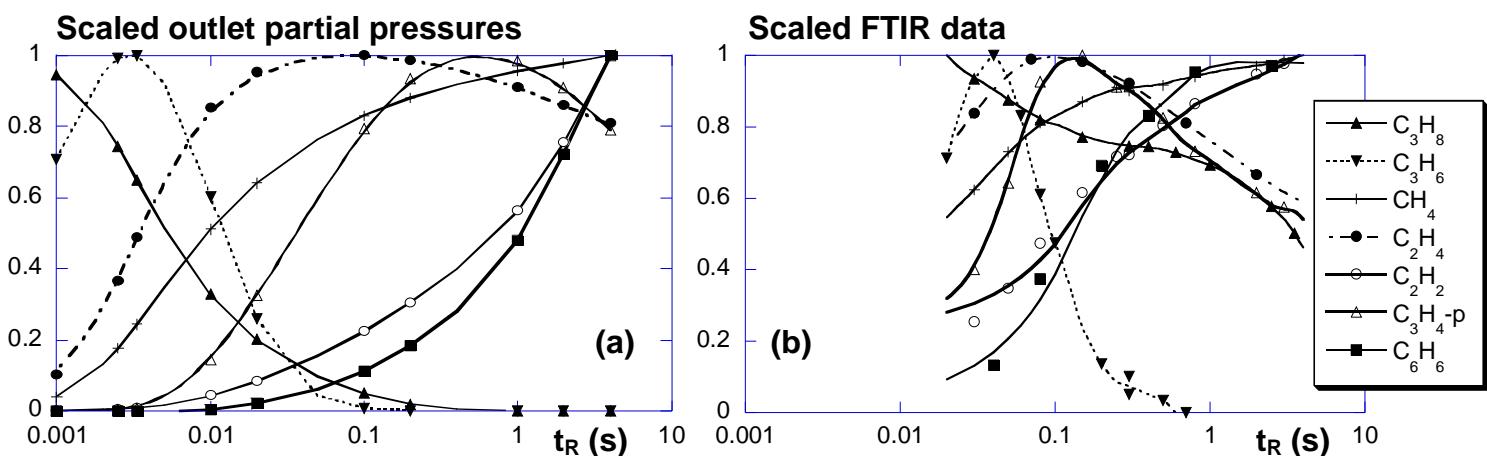
Hydrocarbon precursor	Pressure $P$ (kPa)	Hot zone temperature $T$ (°C)	Time of residence $t_R$ (s)	Gas phase analyses
Propane	0.5 ; 2.0 and 5.0	950	$1.0 \cdot 10^{-3}$ to 3	FTIR and GPC [8, 19]
Methane/Argon	Partial : 5 to 35/ 65 to 95 Total : 100	1100	$5.0 \cdot 10^{-2}$ to 1	GPC [12]

### *Propane pyrolysis – Semi-quantitative comparison with FTIR analyses*

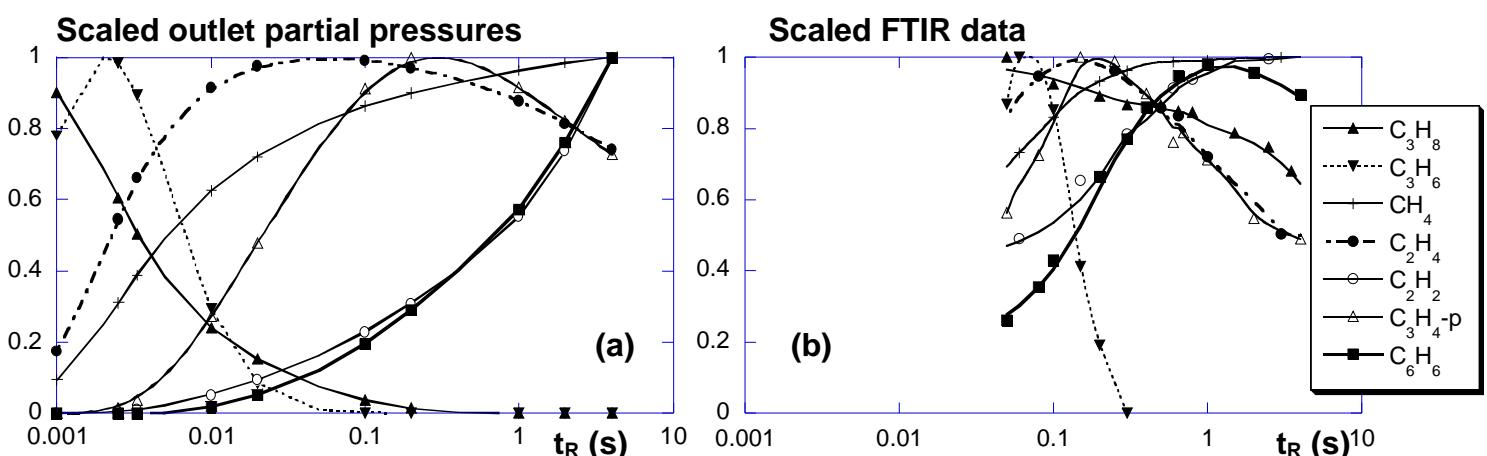
FTIR experimental data are resulting from infrared absorbance integration along the CVD hot-wall reactor [8]. The Beer-Lambert law, which states the proportionality of absorbance with concentration (or partial pressure), is assessed in low-pressure gases. Moreover, numerical results show that species partial pressures are almost constant in the downstream part of the reactor: it is a “quenching” effect”. Therefore, calculated outlet partial pressures may be compared with these IR analyses.



**Figure 2** : Gas-phase evolution with  $t_R$  for pure propane  $P = 0.5\text{kPa}$ : (a) 1D model computations and (b) infrared experimental analysis from [8]

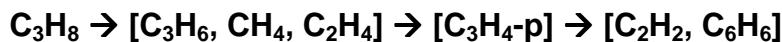


**Figure 3** : Gas-phase evolution according with  $t_R$  for pure propane  $P = 2,0\text{kPa}$ : (a) 1D model computations and (b) infrared experimental analysis from [8]



**Figure 4** : Gas-phase evolution with  $t_R$  for pure propane  $P = 5.0\text{kPa}$ : (a) 1D model computations and (b) infrared experimental analysis from [8]

Both calculated partial pressures and experimental data have been scaled and plotted versus residence time on figures 2 to 4 for respectively  $P = 0.5$ ,  $2.0$  and  $5.0$  kPa. The main hydrocarbon species are concerned: propane, methane, propylene, ethylene, propyne and benzene. The species time evolution profiles predicted by the model are in good qualitative agreement with experimental data. They illustrate the maturation process, which leads to heavier and more dehydrogenated hydrocarbons following the sequence:



The characteristic break-up time of the pyrolysis products are decreasing with increasing pressure, as well as the characteristic time of propane decomposition. This is due to the increasing concentration of reactive species with increasing pressure. The following species exhibit a concentration maximum at medium or low  $t_R$ : propylene, ethylene and propyne. These “first generation” species are intermediate species, which are quickly produced from propane decomposition and then consumed for the formation of more stable and more dehydrogenated species.

The computed time of residence corresponding to this maximum is slightly decreasing with pressure for propylene and propyne, while it remains unchanged for ethylene. Once again, this may be related to the increasing concentration of reactive species with pressure but also to the activation of some “fall-off” reactions in the mechanism, which are responsible for propylene and propyne consumption and for ethylene production.

Whatever the “first generation” species, the experimental time of residence corresponding to this maximum remains almost unchanged. This behaviour may be related to the infrared signal integration along the reactor, which may “dilute” the evolution of the gas phase composition in the hot zone. Moreover if the position of the ethylene maximum is similar to the computed one, there is a shift between the numerical and experimental positions of the propylene and propyne maxima. These discrepancies may be explained by thermal effects occurring at low  $t_R$ , where the upstream temperature is lower than at higher  $t_R$ , and even if the mean temperature remains unchanged in the hot zone [20]. The experimental propylene formation is thus less advanced than the numerical one, for which the temperature profile is fixed whatever  $t_R$ .

The “second generation” species, acetylene and benzene, are continuously produced with  $t_R$  after an induction period. The numerical induction period seems to be a little bit longer than the experimental one. At higher pressure and high  $t_R$ , the experimental decrease or stabilization of these species concentrations is not observed. These differences are due to the limitation of heavier species until naphthalene, thus limiting the consumption of benzene and acetylene in the

formation of PAHs, e.g. by the HACA (Hydrogen-Abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Addition) mechanism [21].

#### *Propane pyrolysis – Quantitative comparison with GPC analyses*

Gaseous species are collected at the reactor outlet and analyzed by GPC in three typical CVD/CVI deposition conditions of the main microstructures deposition as denoted by Le Poche: CL, WAL and HAL [8]. The corresponding GPC method has been described thoroughly in another paper [19]. These conditions are summarized in table 2.

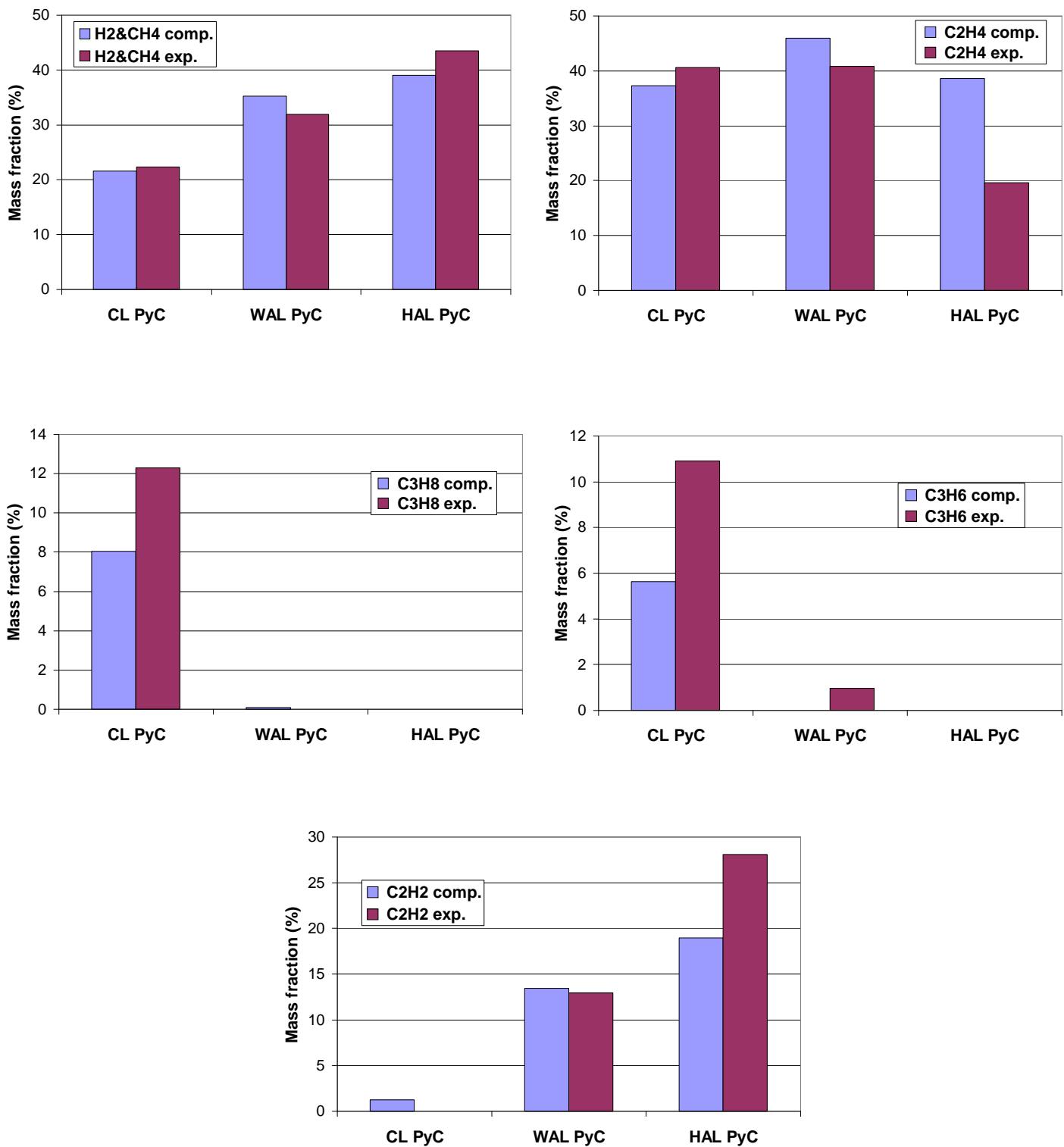
**Table 2:** Experimental conditions of CL, WAL and HAL PyC deposition

PyC microstructure	Hot zone temperature $T$ (°C)	Pressure $P$ (kPa)	Residence time $t_R$ (s)
CL	950	0.5	0.06
WAL	950	5.0	0.35
HAL	950	5.0	3.0

Outlet calculated and experimental mass fractions are compared on figure 5 as a function of  $t_R$ , for the main light species identified and quantified by GPC: methane and hydrogen (not separated), ethylene, propane, propylene and acetylene.

Numerical mass fractions are close to experimental ones for methane and hydrogen. They are under-estimated for propane and propylene in the conditions of CL and WAL deposition at low or medium  $t_R$ . This can be explained by the experimental thermal effects occurring at low  $t_R$  and leading to a less advanced decomposition of these species in the upstream part of the reactor.

Mass fractions are over- and under-estimated for respectively ethylene and acetylene in the condition of HAL deposition. These discrepancies may be related to an under-estimation of the ethylene decomposition into acetylene, which could be catalyzed by the reactor walls. They may also be due to uncertainties concerning the kinetic parameters of the detailed mechanisms.



**Figure 5:** Comparison between computed and experimental outlet mass fractions in conditions of CL, WAL and HAL PyC deposition from propane

### *Methane pyrolysis – Comparison with GPC analyses*

The pyrolysis conditions are those retained by Becker and Hüttinger in their study of PyC CVD/CVI from methane [12] with a precursor partial pressure of 10kPa, a total pressure of 100kPa and  $t_R$  varying from 0.05 to 1s.

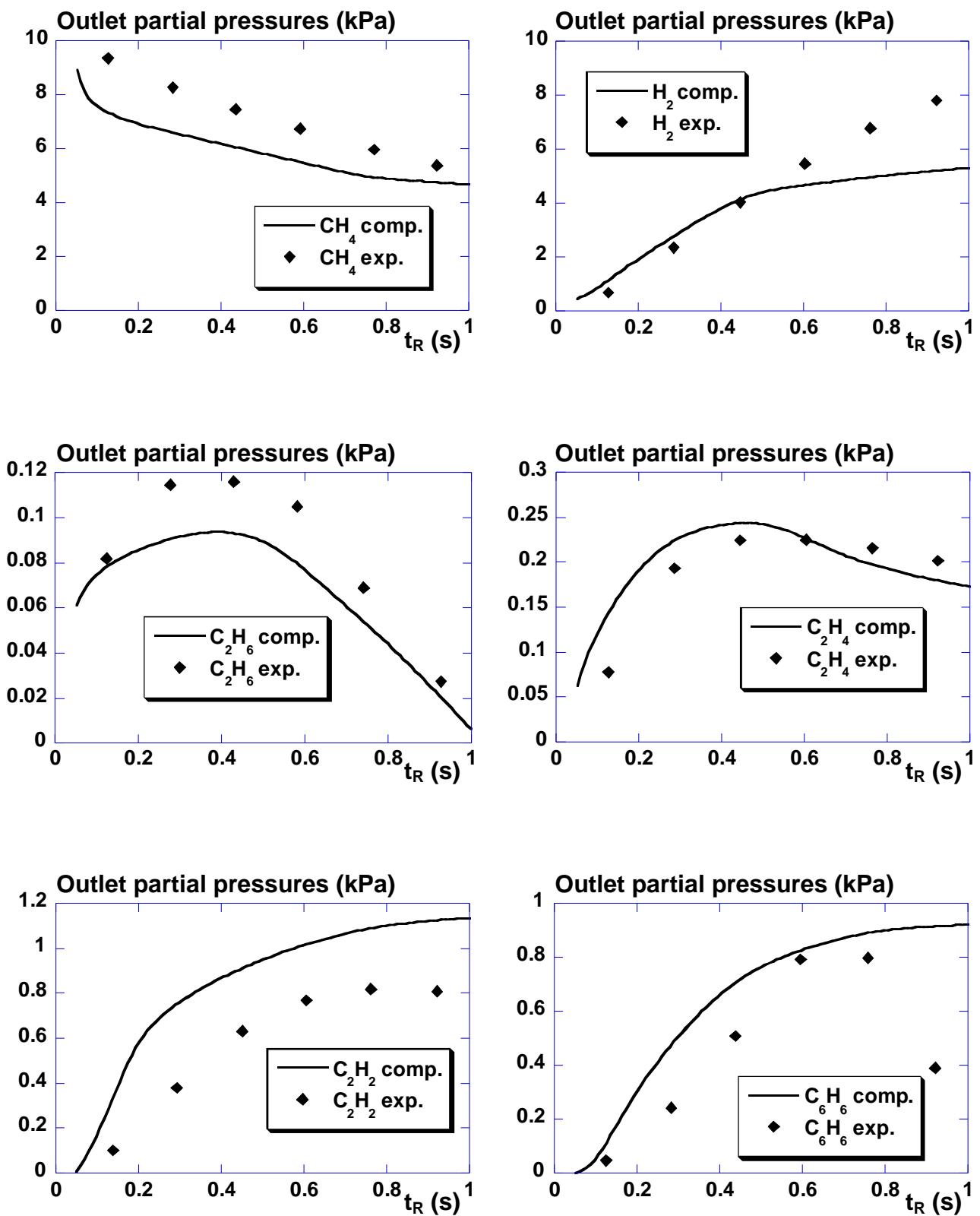
Outlet calculated and experimental partial pressures are compared on figure 6 as a function of  $t_R$ , for the main species separated and quantified by GPC [12]: methane, hydrogen, ethane, ethylene, acetylene and benzene. These partial pressures had been multiplied by the number of C atoms for each hydrocarbon species. We present here actual partial pressures.

The species time evolution profiles predicted by the model reproduce quite well the experimental ones. However methane decomposition is slightly over-estimated by the model and the largest discrepancies are concern acetylene and benzene, which are also over-estimated. This may be related to the fact that heterogeneous reactions, involving production or consumption of these species, have not been taken into account in our models. This can also be due, similarly to propane pyrolysis, to the limitation of heavier species to naphthalene, thus restraining the consumption of acetylene and benzene by PAHs formation through the HACA mechanism.

Ethane and ethylene are the “first generation” species early produced from methane. The “second generation” species acetylene and benzene originate from the previous ones by dehydrogenation reactions. According to the characteristic break-up time of these species, the following sequence may thus be written:



To summarize these comparisons with gas phase analyses, both propane and methane pyrolysis mechanisms can be considered as qualitatively and quantitatively validated. Indeed whatever the precursor, the main species evolution according to  $t_R$  are well reproduced and computed concentrations are relatively close to the experimental ones.



**Figure 6:** Comparison between computed and experimental [12] outlet partial pressures for  $t_R = 0.05$  to 1.0s – methane pyrolysis

### III/ Correlation with pyrocarbon deposition

#### *Influence of the hydrocarbon precursor reactivity*

The experimental and numerical results presented in the second part have evidenced the lower reactivity of methane in comparison to propane, since methane is partially decomposed at 1373K, while propane is rapidly decomposed at 1223K. This is related to the C-H bond cleavage energy (440kJ/mol) of the methane decomposition reaction into methyl, which is higher than the C-H or C-C bond cleavage energies for propane decomposition (respectively 30kJ/mol and 371kJ/mol).

This difference of reactivity can explain the evolutions of the PyC deposit thickness along the pores of a preform, starting either from propane or methane. In the ex-methane infiltration conditions, a so-called “inside-out” profile is observed, i.e. the thickness of the deposit is increasing from the core to the mouth of a pore [22]. Methane is partially decomposed in the gas-phase and is still reacting inside the pores, producing locally the PyC effective precursors as modelled by Middleman [23]. Moreover the surface of the pores may also catalyse the decomposition of methane. Indeed, this decomposition is collision-induced, which makes it pressure-dependent in homogeneous gas phase; so the addition of a molecule-wall to molecule-molecule collisions should enhance the reaction rate.

On the other hand, in the ex-propane infiltration conditions, the thickness of the deposit decreases from the surface to the core of a preform [6, 11]. Indeed, propane is completely decomposed in the gas-phase and the PyC effective precursors are already produced before entering the pores. By this way, these PyC precursors are already consumed at the preform surface and their depletion along the pores is responsible for the thickness decrease.

In order to have a synthetic view over the first stages of propane and methane pyrolysis, some synoptic schemes have been drawn, based on the analysis of reaction fluxes (see Fig. 7). This allows pointing out the main reaction pathways for formation and decomposition of the main species. These reaction fluxes have been computed in ØD configuration with the aid of the *Senkin* software, in isothermal ( $T=1223\text{K}$  for propane and  $T=1373\text{K}$  for methane) and isobaric conditions ( $P=2\text{kPa}$  for propane and  $P=10\text{kPa}$  for methane with total pressure of  $100\text{kPa}$ ).

These schemes have to be read in a similar way: (i) the arrows stand for the transformation of one species into another (not necessary in an unique reaction) and their thickness is proportional to the mole flux associated to the transformation, (ii) the numbers in boldface characters correspond to the relative amounts of the molar decomposition fluxes starting from one species, and (iii) the number in italic denote the relative amount of the molar production fluxes leading to one species. The

relative amounts are determined for each species at times of maximal production or consumption.

### 1/ Propane

Figure 7a shows that propane is decomposed mostly by metathesis into 1-propyl and 2-propyl radicals, and by dehydrogenation into propylene. The unimolecular decomposition into  $C_1 + C_2$ , which is one of the first steps of the whole mechanism, is minority.

Ethylene stems essentially from two precursors: the 1-propyl radical and the vinyl  $C_2H_3$  radical. Ethylene also equilibrates itself with the vinyl radical, thus limiting the formation of acetylene. However the vinyl radical is mainly produced by the decomposition of propylene.

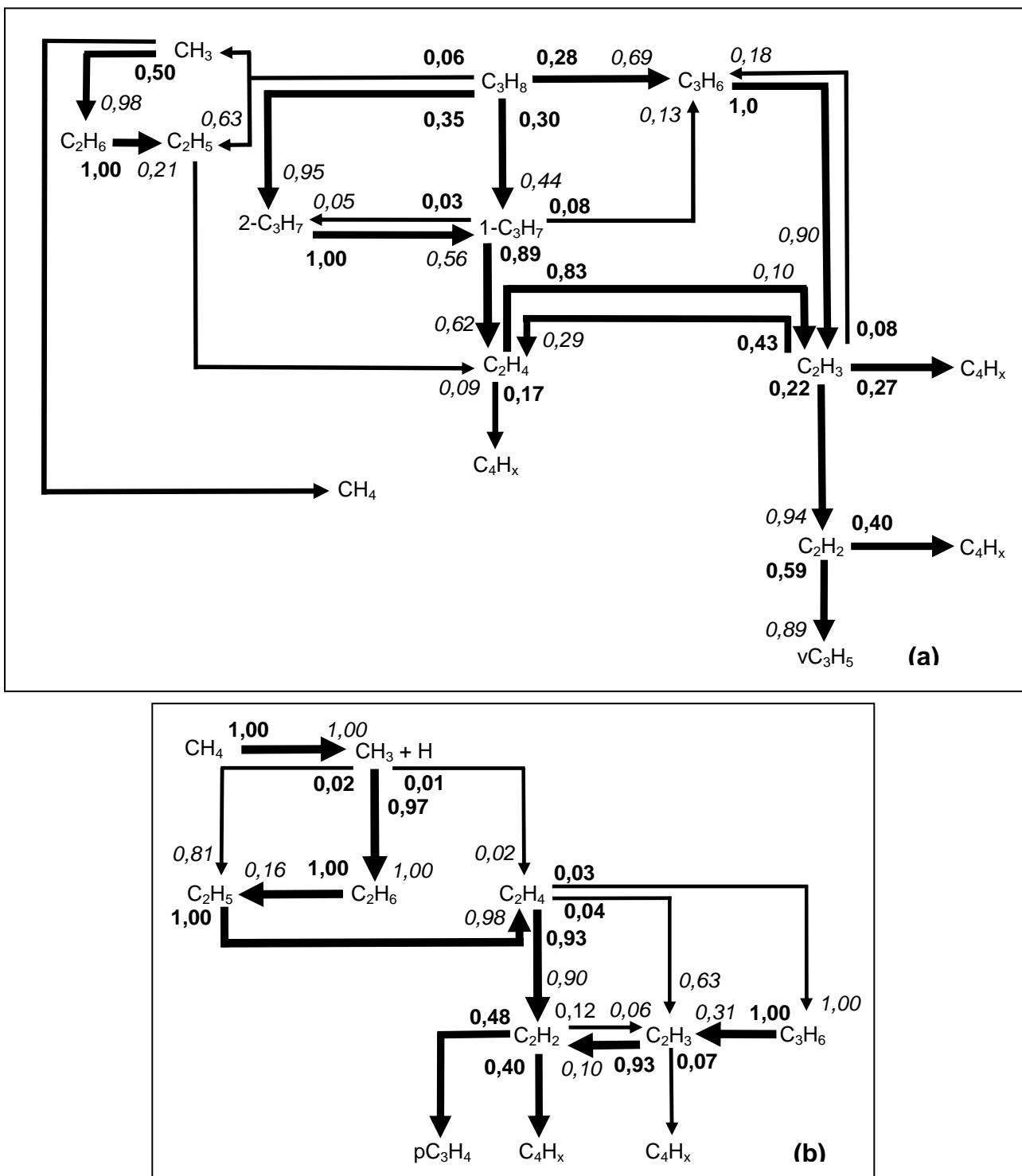
The methyl radical, which is due to 1-propyl decomposition, yields equally methane and ethane. Acetylene originates itself almost only from vinyl radical and leads to the propenyl radical  $vC_3H_5$  and to  $C_4$  species. These species will then lead to  $C_3$  [16] and  $C_2-C_4$  [24] pathways for benzene and PAH formation. Moreover, at later times not described here, acetylene will also directly lead to benzene and PAHs formation through the HACA mechanism. These pathways have not been presented here, since the objective of these schemes is to depict the first stages of pyrolysis, which are crucial in CL PyC deposition.

### 2/ Methane

Figure 7b shows that methane is first decomposed only into the methyl radical, mainly according to the pressure dependent reaction:  $CH_4 (+M) \rightarrow CH_3 + H (+M)$ . Methyl radicals are then mostly recombined into ethane.

Ethane is quasi exclusively decomposed into the  $C_2H_5$  radical, which is subsequently decomposed into ethylene. Ethylene leads then mostly to acetylene in a direct reaction with a third body efficiency:  $C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_2 + H_2 + M$ .

Acetylene leads in small amounts to the vinyl radical by equilibrium, and in more important amounts to propyne and  $C_4$  species. Propylene is not produced in appreciable quantities and is exclusively decomposed into vinyl radical. At later times not described here, acetylene will also be strongly involved in the formation of benzene and PAHs. This scheme for methane is very similar to the  $C_1$  to  $C_4$  detailed reaction scheme proposed by Becker and Hüttinger [12] for gas-phase reactions of methane.



**Figure 7:** Reactions fluxes for: (a) propane (T=1223K and P=2kPa) and (b) methane (T=1373K, P=10kPa and P<sub>total</sub> = 100kPa)

However C<sub>3</sub> species are not taken into account by these authors, because they consider that their production, which is mainly related to reactions of C<sub>2</sub> species with carbenes <sup>s</sup>CH<sub>2</sub> and <sup>t</sup>CH<sub>2</sub>, is limited by the small amount of these carbenes due to high partial pressures of hydrogen. The comparison of these flux analyses shows the importance, during the first steps of the pyrolysis, of the C<sub>2</sub> species for methane, and of both C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> species for propane. For the latter, the scheme has also evidenced that the production and consumption reactions of these C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> species are strongly connected to each other.

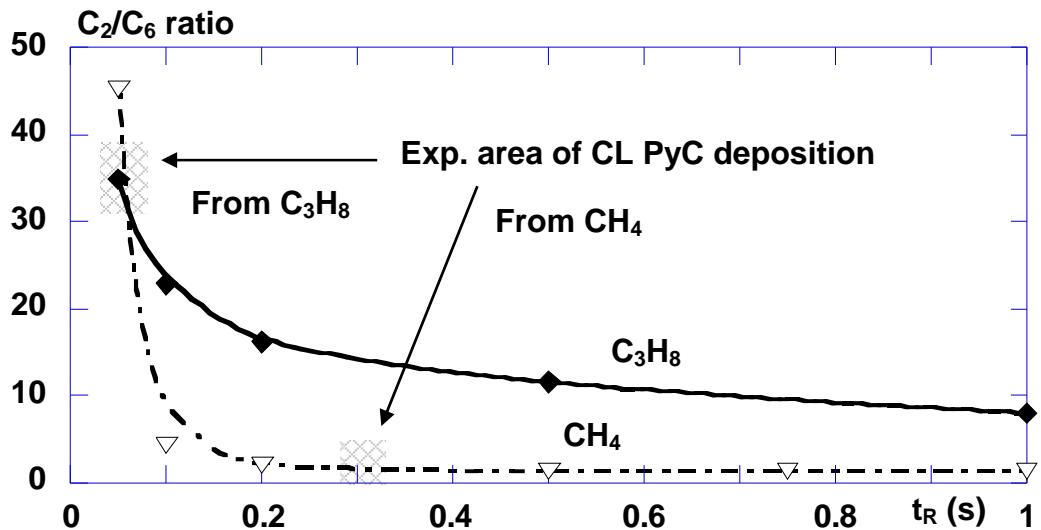
#### *Confrontation of the C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> ratio with the PyC microstructure deposited from propane and methane*

Among the various models recently proposed to describe the growth mechanism of CL (or RL) PyC, the “particle-filler” model postulates that high-textured carbon is formed from a gas phase displaying a special or optimum ratio C<sub>2</sub>/C<sub>≥6</sub> of aromatic to small linear hydrocarbons among which acetylene is the major component. Acetylene acts as molecular “filler” between aromatic molecular “particles”, to transform open carbon skeleton to fully condensed planar structures.

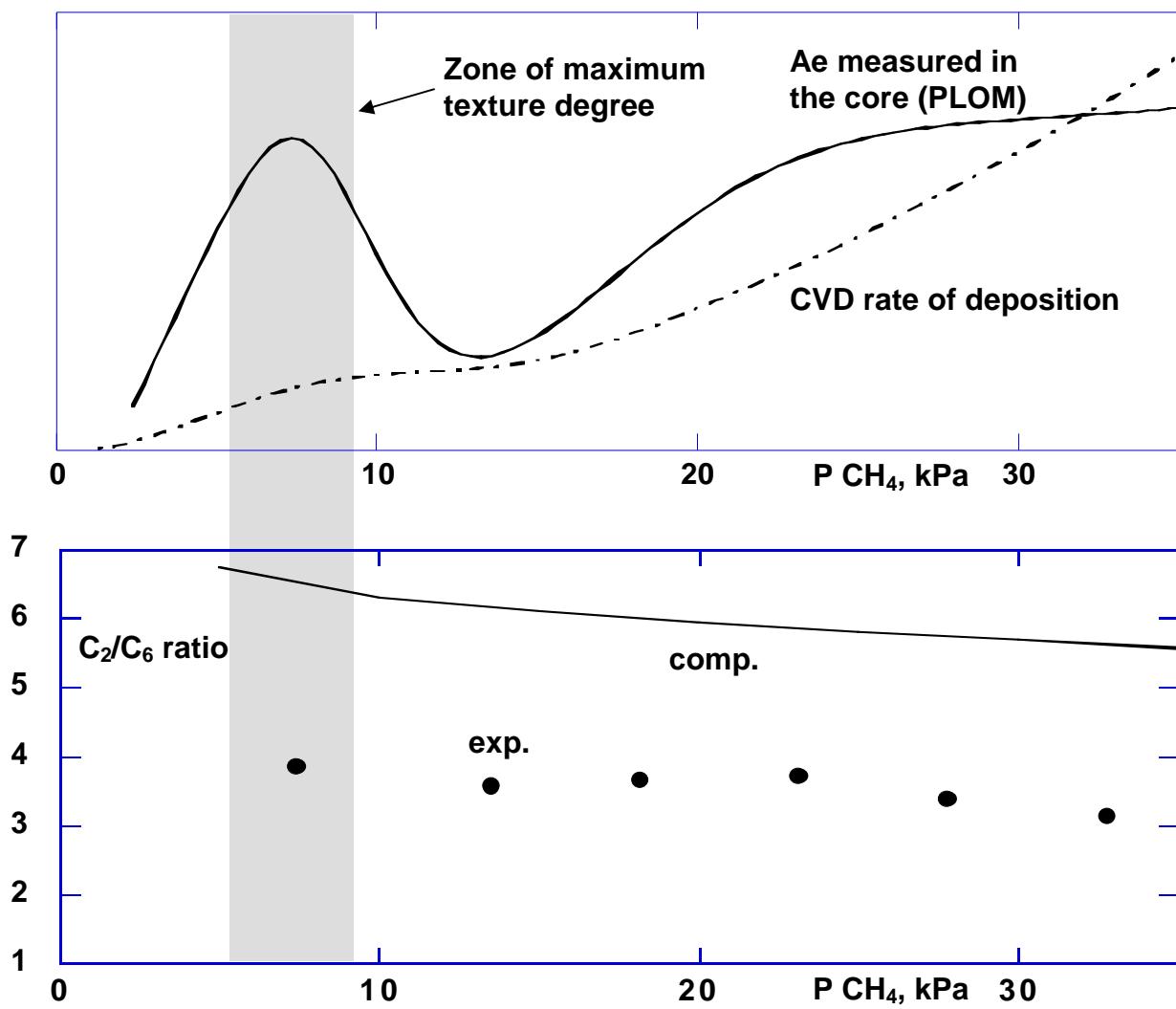
The ratio of acetylene to benzene C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> has thus been computed according to  $t_R$  from propane at  $P=0.5\text{kPa}$  and methane at  $P_{CH_4} = 10\text{kPa}$  and is confronted on figure 8 to the experimental zone of maximum texture degree determined by PLOM characterization (from [22, 25] for methane and [8] for propane).

The optimum C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> ratio is very different for each precursor (almost one order of magnitude). This ratio is very high when using propane, since CL PyC originates from a weakly matured gas phase where the benzene amount is very small, while this amount is much higher starting when using methane. As a consequence, this criterion does not seem to be relevant enough to describe the deposition of CL PyC from propane.

The C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> ratio has also been computed for methane partial pressures varying between 5 and 35kPa at constant  $t_R$  of 0.33s. Computed and experimental ratios are correlated on figure 9 to CVD rate and PLOM extinction angle of (Ae) determined in the core of infiltrated carbon felts by Guellali et al. [22]. The computed and experimental ratios do not evolve significantly and do not exhibit any particular value in the zone of maximum texture degree. Therefore, similarly to propane, the optimum C<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> ratio in methane pyrolysis does not seem to be a relevant enough criterion to explain the CL PyC deposition.



**Figure 8:** Correlation of the  $C_2/C_6$  ratio with CL PyC deposition according to  $t_R$  from methane (adapted from [22, 25]) and from propane (adapted from [8])



**Figure 9:** Correlation of comp. and exp.  $C_2/C_6$  ratios with CL PyC deposition from methane according to methane partial pressure (adapted from [22, 25])

*Correlation of the gas phase composition with the main PyC microstructures deposited from propane*

In the case of PyC deposition from propane, the outlet molar fractions of propylene, ethylene, acetylene and naphthalene have been computed according to  $t_R$  for  $P=0.5$  and  $5\text{kPa}$ . These molar fractions are confronted on figure 10 with the extinction angle determined on a PyC deposited in the core of a preform [8]. The  $t_R$  range corresponding to the deposition of the main PyC microstructures are also given.

Figure 10 shows that the decrease of anisotropy at low pressure and low  $t_R$ , which corresponds to the CL $\rightarrow$ WAL transition, may be related to the decrease of the propylene molar fraction and to the increase of the  $C_2$  species. These species are among the major ones in the gas phase. They may therefore be involved in the deposition processes.

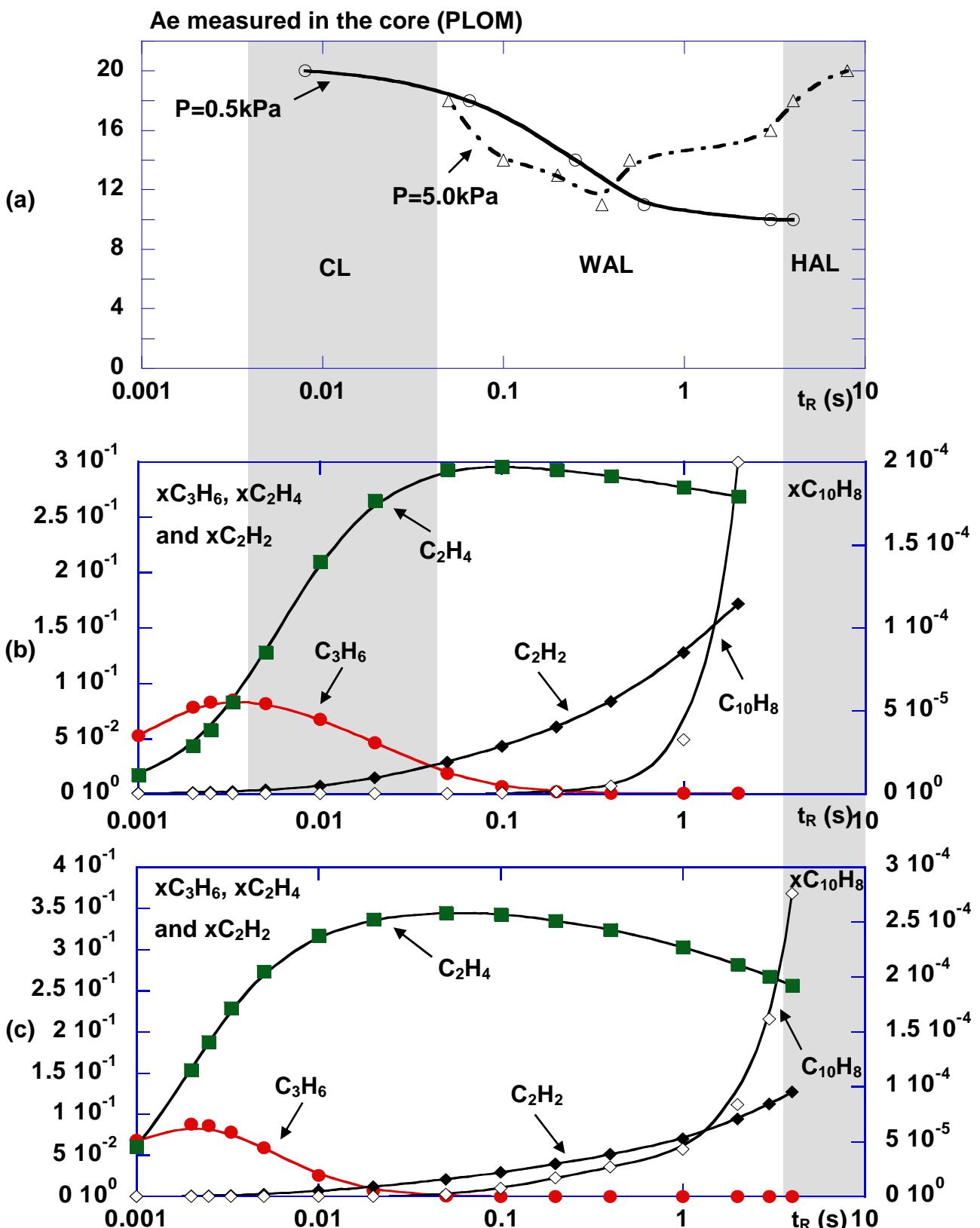
The increase of the anisotropy occurring at high pressure and high  $t_R$ , which corresponds to the WAL $\rightarrow$ HAL transition, is related to a strong increase of the naphthalene molar fraction. This species is representative of the PAH, which are thought to be the effective precursors of the HAL PyC [8, 10-11]. Indeed, these species are only produced in appreciable amounts after an induction time. They participate to the deposition process of the HAL PyC in a condensation-like mechanism.

Although there are some thermal effects occurring at low  $t_R$ , which may induce shifts for the species evolution, these correlations have established the potentiality of the  $C_2$  and  $C_3$  species as effective precursors for respectively WAL and CL PyC.

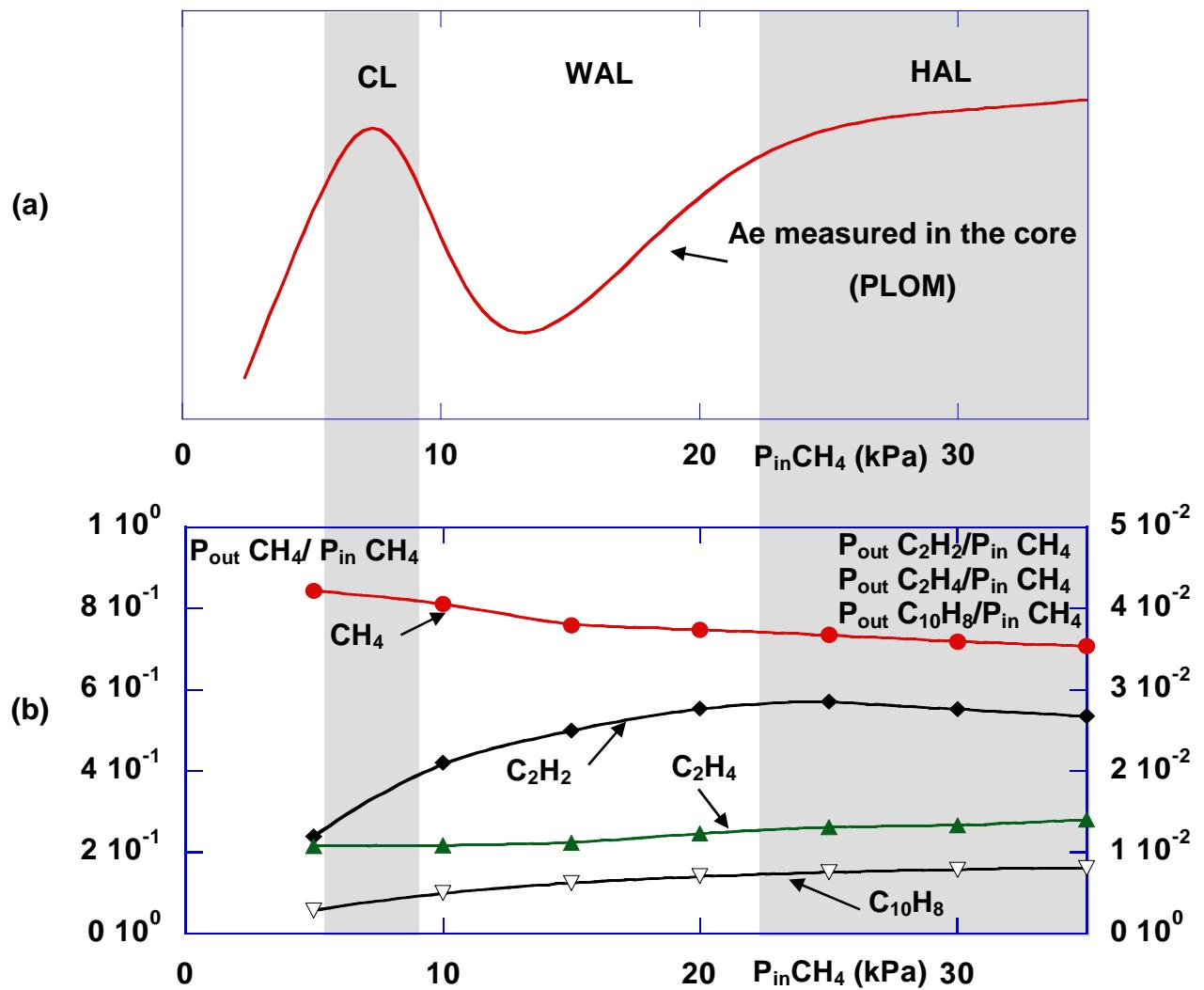
*Correlation of the gas phase composition with the main PyC microstructures deposited from methane*

In the case of PyC deposition from methane, the evolution of the PyC microstructure has not been determined according to  $t_R$  but according to the initial partial pressure of methane [22, 25]. Therefore the correlation between the gas phase composition and the PyC microstructure has been made according to the initial partial pressure of the precursor.

In order to use similar concentration terms as the molar fractions for propane, the outlet partial pressures of the key species have been computed and divided by the initial methane pressure. The key species selected are methane, ethylene, acetylene and naphthalene. The computed species concentrations are correlated with the extinction angle determined in the core of a preform [22, 25] on figure 11, where the range of deposition of the main microstructures are also given.



**Figure 10:** Correlation of (a)  $A_e$  [8] with comp. propylene, acetylene, ethylene and naphthalene outlet molar fractions according to  $t_R$  for (b)  $P=0,5$  et (c)  $5,0\text{kPa}$  with propane as precursor



**Figure 11:** Correlation of (a)  $Ae$  [22, 25] with (b) comp. methane, acetylene, ethylene and naphthalene outlet partial pressures divided by  $P_{in} CH_4$  and according to  $P_{in} CH_4$

The decrease of anisotropy in the CL→WAL transition may be related to a decrease of the methane concentration, but more strongly, to the increase of the acetylene concentration. The increase of anisotropy in the WAL→HAL transition can not be directly related to the increase of the naphthalene concentration like for propane, since the evolution of naphthalene production is continuous. However naphthalene is produced in more appreciable amounts, since PAH are known to be more produced in the methane pyrolysis conditions, with higher working pressure and temperature. These correlations have thus established the potentiality of the C<sub>2</sub> and C<sub>1</sub> species as effective precursors for respectively WAL and CL PyC from methane.

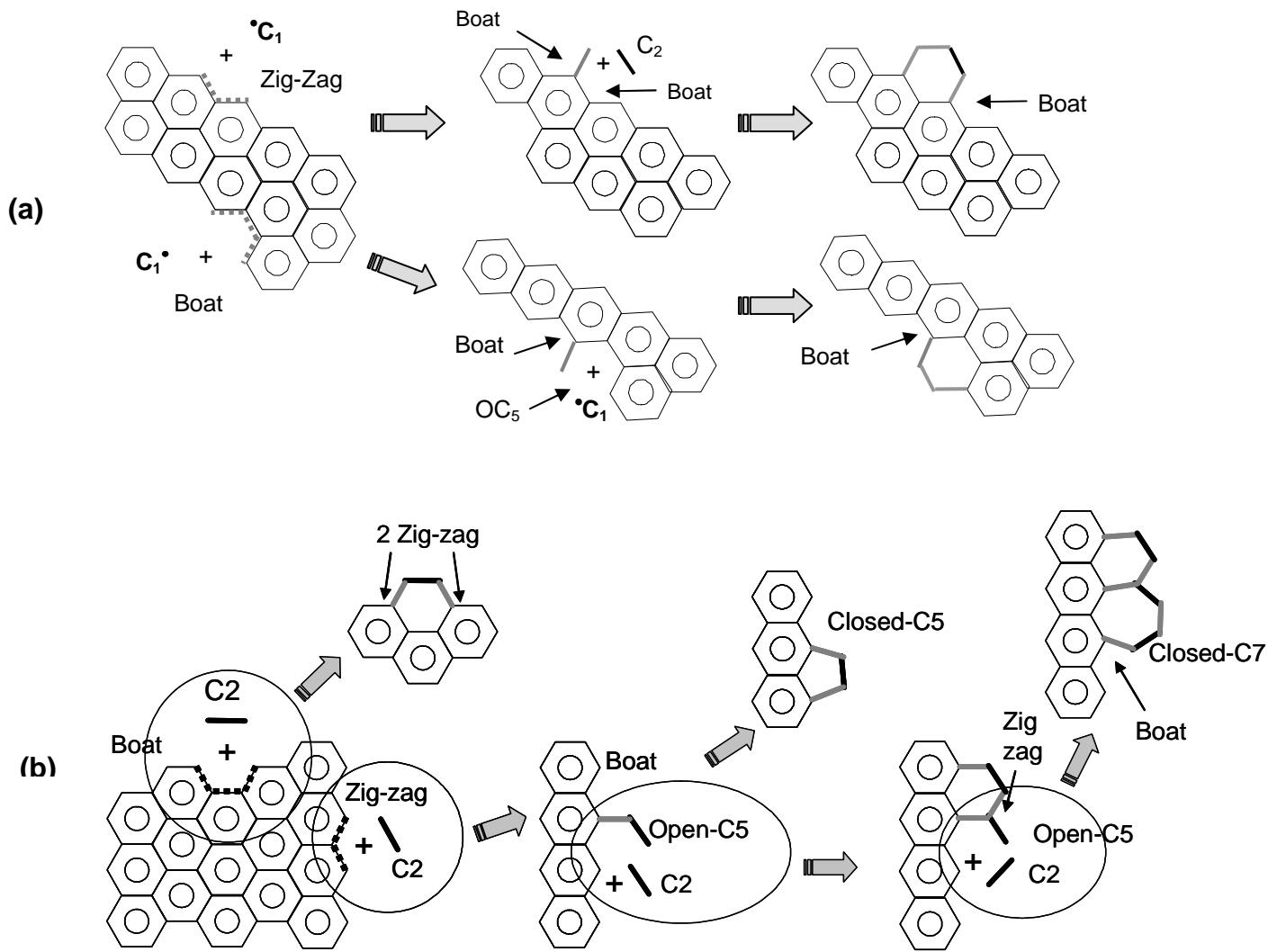
#### IV/ Discussion on the CL→WAL transition

The correlations between the gas phase composition and the PyC microstructure have evidenced that the decrease of anisotropy in the CL→WAL transition may be related to an increase of the C<sub>2</sub> species concentration and to a decrease of the C<sub>3</sub> species for propane and to a decrease of the C<sub>1</sub> species for methane. C<sub>1</sub> and C<sub>3</sub> may therefore be considered as effective precursors of the CL PyC, while C<sub>2</sub> species may be considered as effective precursors of the WAL PyC.

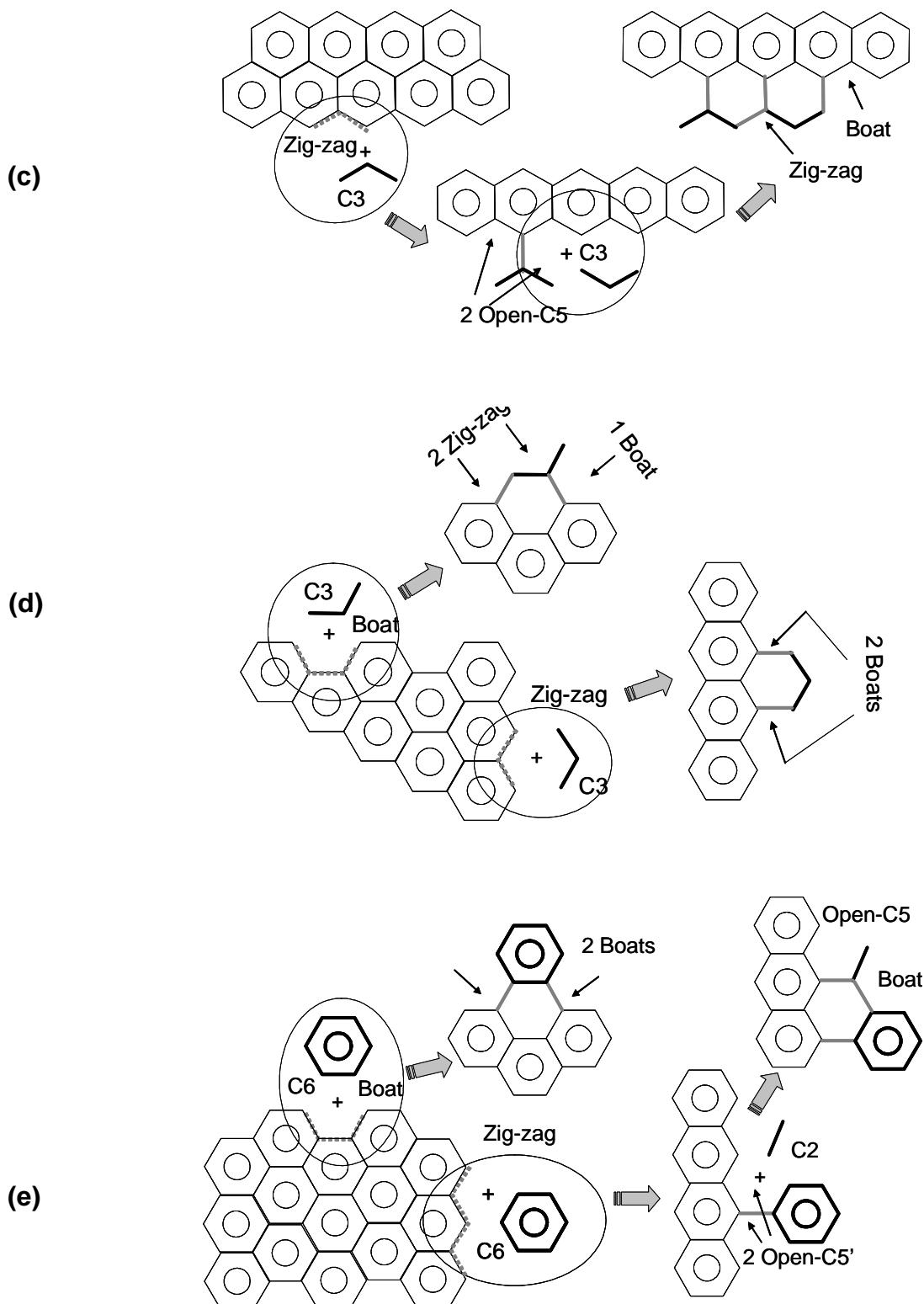
The decline of the PyC anisotropy and the presence of structural defects are commonly related to the formation of C<sub>5</sub> or C<sub>7</sub> cycles, which leads to the curvature of graphene layers [7, 26].

Let us now consider the topology of PyC lateral growth. Possible growth mechanisms have been sketched on figure 12, involving C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> or C<sub>6</sub> species on a graphene edge [27]. Three kinds of surface site are taken into account: “boat” B site with 4 C, “zig-zag” Z site with 3 C and “Open C<sub>5</sub>” OC<sub>5</sub> with 5C. B and Z sites are located on more stable graphene layers than OC<sub>5</sub> ones. The latter ones are indeed reaction intermediates, located on very reactive graphene layers. The reactions involved in the growth mechanism are similar to polymerization mechanisms, with initiation, propagation and termination stages. These reactions are summarized in table 3 with reference to the corresponding mechanism of figure 12.

The addition of a C<sub>2</sub> or C<sub>6</sub> species, with an even number of C, on a Z site, with an odd number of C, leads to the formation of an OC<sub>5</sub> site (see fig. 12b and 12e). This latter site can either propagate or terminate by a lattice defect (C<sub>5</sub> or C<sub>7</sub> cycles). If C<sub>2</sub> species are in sufficient amount, then the OC<sub>5</sub> site propagates and does not terminate that much. At the opposite a defect-free lateral growth mechanism is possible with C<sub>3</sub> species (see fig. 12c and 12d). Indeed, the addition in an ad-hoc configuration of a C<sub>3</sub> species, with an odd number, on a B site, with an even number of C, does not create an OC<sub>5</sub> site (see fig. 12d). The addition of a C<sub>1</sub> species on a Z or B site can lead to the formation of OC<sub>5</sub> site, but without propagation or termination (see fig. 12a).



**Figure 12:** Addition on a graphene edge of (a)  $\text{C}_1$  and (b)  $\text{C}_2$



**Figure 12:** Addition on a graphene edge of (c-d) C<sub>3</sub> and (e) C<sub>6</sub>

**Table 3:** Reactions of addition involving (a) C<sub>1</sub>, (b) C<sub>2</sub>, (c-d) C<sub>3</sub> and (e) C<sub>6</sub> species –  
 (a), (b), (c), (d) and (e) are related to mechanisms of figure 12

<b>C<sub>1</sub> species :</b>	(a)	<b>C<sub>2</sub> species:</b>	(b)
B + C <sub>1</sub> → OC <sub>5</sub> + Z		B + C <sub>2</sub> → 2Z	
Z + C <sub>1</sub> → 2B		B + C <sub>2</sub> → B	
OC <sub>5</sub> + C <sub>1</sub> → B		Z + C <sub>2</sub> → B + OC <sub>5</sub>	
		OC <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> → OC <sub>5</sub> + Z	
		OC <sub>5</sub> + C <sub>2</sub> → B + CC <sub>7</sub>	
		OC <sub>5</sub> ' + C <sub>2</sub> → B + OC <sub>5</sub>	
<b>C<sub>3</sub> species:</b>	(c)	<b>C<sub>6</sub> species :</b>	(d)
B + C <sub>3</sub> → 2Z + B		B + C <sub>6</sub> → 2B	
Z + C <sub>3</sub> → 2B		2Z + C <sub>6</sub> → 2 OC <sub>5</sub> '	
Z + C <sub>3</sub> → 2 OC <sub>5</sub>			
OC <sub>5</sub> + C <sub>3</sub> → Z + B			
<b>OC<sub>5</sub> closure :</b>			
OC <sub>5</sub> → CC <sub>5</sub>			

In conclusion of these topological considerations, reactions with C<sub>1</sub> or C<sub>3</sub> species prevent the graphene layers from the formation of defects, whereas reactions with C<sub>2</sub> or C<sub>6</sub> species on Z sites always lead to OC<sub>5</sub> creation and propagation, thus favouring the formation of C<sub>5</sub> and C<sub>7</sub> rings. One may therefore suggest that the parity in C atoms of the gaseous major effective precursors is governing the PyC anisotropy. Indeed, if the effective precursors with an odd number of C are the major reacting species, they lead to a weakly anisotropic PyC with a certain amount of structural defects. If the effective precursors with an even number of C are in sufficient amount, then they limit the creation of structural defects and thus lead to a more anisotropic PyC.

## Conclusion

A global modeling including detailed mechanisms has been set up to describe methane and propane pyrolysis. It has been validated by comparison with gas phase analyses from two laboratories. The results of the models have been correlated to the pyrocarbon microstructure. A criterion proposed in the literature to explain the deposition of CL PyC has been discussed. This criterion, based on an optimum acetylene to PAH concentrations ratio, has not been relevant enough to explain the deposition of this pyrocarbon, neither from propane, nor from methane.

Correlations between microstructure and computed gas phase composition have been made. They have evidenced the potentiality of C<sub>1</sub> and C<sub>3</sub> species as

effective precursors for the CL PyC, starting respectively from methane and from propane; and the potentiality of C<sub>2</sub> species as effective precursors for the WAL PyC. Growth mechanisms of graphene layers, which involve C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> and C<sub>6</sub> species, have been established. They have demonstrated that the formation of structural defects, and thus the decline of anisotropy, is related to a strong participation of effective precursors with an odd number of C atoms.

### Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the support of Centre National de la Recherche Scientifique and Snecma Propulsion Solide through a Ph. D. grant to A.M. The authors also thank C. Descamps and S. Bertrand (Snecma Propulsion Solide) for fruitful discussions

### References

- [1] R.J. Diefendorf, in Reactivity of solids, J.W. Mitchell, R.C. De Vries and P. Cannon, Editors, Wiley & sons, New York (1969)
- [2] P. Lieberman and H.O. Pierson, *Carbon* **12**, 233 (1974)
- [3] H.O. Pierson and P. Lieberman, *Carbon* **13**, 159 (1975)
- [4] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon and M. Brendle, *Carbon* **40**, 2931 (2002)
- [5] W. Benzinger and K.J. Hüttinger, *Carbon* **34** (12), 1465 (1996)
- [6] O. Féron, F. Langlais, R. Naslain and J. Thébault, *Carbon* **37**, 1343 (1999)
- [7] G.L. Dong and K.J. Hüttinger, *Carbon* **40**, 2515 (2002)
- [8] H. Le Poche, PhD thesis, University Bordeaux I, n° 2657 (2003)
- [9] P. Dupel, R. Pailler and F. Langlais, *Journal of Materials Science* **29**, 1341 (1994)
- [10] C. Descamps, G.L. Vignoles, O. Féron, F. Langlais and J. Lavenac, *Journal of the Electrochemical Society* **148**, 695 (2001)
- [11] J. Lavenac, F. Langlais, X. Bourrat and R. Naslain, *J. Phys. IV France* **11**, 1013 (2001)
- [12] A. Becker and K.J. Hüttinger, *Carbon* **36**, 225 (1998)
- [13] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, M.J. Castaldi and S.M. Senkan, *Combust. Sci. and Tech.* **116-117**, 211 (1996)
- [14] A.M. Dean, *J. Phys. Chem.* **89**, 4600 (1985)

- [15] Y. Hidaka, K. Hattori, T. Okuno, K. Inami, T. Abe and K. Koike, *Combust. Flame* **107**, 401 (1996)
- [16] J.A. Miller and C.F. Melius, *Combust. Flame* **91**, 21 (1992)
- [17] K.M. Leung and R.P. Lindstedt, *Combust. Flame* **102**, 129 (1995)
- [18] G.P. Smith, D.M. Golden, M. Frenklach, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C.I. Bowman, R.K. Hanson, S. Song, W.C. Gardiner Jr., V.V. Lissianki et Z. Qin  
Gas Research Institute – GRI Mech 3.0 [www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
- [19] A. Mouchon, PhD thesis, University Bordeaux I
- [20] N. Reuge, PhD thesis, University Bordeaux I, n° 2657 (2002)
- [21] M. Frenklach and J. Warnatz, *Combust. Sci. and Tech.* **51**, 265 (1987)
- [22] M. Guellali, R. Oberacker and M.J. Hoffmann, Carbon'02 Int. Conf. on Carbon, Beijing, China, Shanks Chunqin Audio Visual Press, Editor, ISBN 7-900-362-03-7/G.03 (2002)
- [23] S. Middleman, *J. Mater. Res.* **4**, 1515 (1989)
- [24] P.R. Westmoreland and J.B. Howard, in *the 21<sup>st</sup> International Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 773 (1986)
- [25] M. Guellali, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, W.G. Zhang and K.J. Hüttinger, *Carbon* **41**, 97 (2003)
- [26] X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais and R. Naslain, *Carbon* **39**, 2376 (2001)
- [27] G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge and N. Bertrand, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films '2004, to appear in *Surface Coating Technology*



Invited oral presentation at  
International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films '2004  
San Diego, California , 19-23 April 2004  
Text to appear in *Surface Coatings Technology*

## CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors

Gerard L. Vignoles, Francis Langlais, Cédric Descamps, Arnaud Mouchon,  
Hélène Le Poche, Nicolas Reuge and Nathalie Bertrand

Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS)  
3, Allée La Boëtie- Domaine Universitaire  
F 33600 PESSAC, France

### ABSTRACT

The control of pyrocarbon Chemical Vapor Infiltration (CVI) is a key issue in the processing of high-performance C/C composites with applications in aerospace parts and braking technology. For years, the precise investigation of deposition kinetics and pyrocarbon nanometer-scale anisotropy has been rehearsed in CVD and several variants of CVI with various pore sizes, and using mostly propane, propylene, and methane as source precursors.

A literature survey and the analysis of recent experimental data have helped to understand better the role of gas-phase intermediate species in the various nanotextural transitions ; a coherent modeling frame, suitable for propane, propylene, and methane – the latter having a neatly lower reactivity – has been set up and tested against experimental results from independent teams. The relation between nanotexture and processing conditions are then explained.

## INTRODUCTION

Carbon/carbon (C/C) composite materials are used in high-temperature applications, such as rocket nozzles, heat shields for atmospheric reentry, airplane and F-1 braking, and furnace components. The highest thermal and mechanical quality is obtained for CVI-processed pieces. CVI [1] means Chemical Vapor Infiltration, a process derived from CVD in which a preform made of carbon fibers is densified by a pyrocarbon (pyC) deposit originated in the cracking of gaseous hydrocarbons, usually at high temperatures (*ca.* 1000–1500 K) and low pressures (*ca.* 1–50 kPa). This process allows the fabrication of complex pieces without damaging the carbon fibres; moreover, it is possible to deposit very anisotropic pyrocarbons.

Hydrocarbon pyrolysis is known to lead to various nanotextural forms of pyrocarbon in the context of CVD and/or CVI [2,3], ranging from nearly isotropic to highly anisotropic (*i.e.* close to graphite structure). The CVD- and CVI-made anisotropic nanotextures are termed “Laminar” pyrocarbons. Among them, two varieties have been recognized, and have been called “Rough Laminar” (RL) and “Smooth Laminar” (SL) because of their appearances when imaged by Polarized Light Optical Microscopy (PLOM). They differ by their degree of structural anisotropy, and have distinct mechanical and optical properties. Moreover, only the RL form is graphitizable by a high-temperature post-treatment [3,4]. A key issue in pyC CVD/CVI is the control of the deposit nanotexture during processing. It has been shown [5–7] that processing parameters such as temperature  $T$ , pressure  $P$ , and composition ratios are important for this, as well as residence time  $t_s$  and surface-to-volume ratio  $S_V$  [8]. The existence diagrams in processing parameter space of the various nanotextures has been subject to strong controversies, because of the large differences between experimental setups and of the versatility of the pyrolysis-deposition chemical system. Indeed, it is well known that hydrocarbon pyrolysis rapidly leads to hundreds of distinct molecular or radical species,

and one the key issues of pyrocarbon nanotexture control is the identification of the most important species and sub-mechanisms that may be associated to a given nanotexture. The nature of the starting species and the precise physico-chemical conditions may alter strongly the gas-phase composition and reactivity. In the following, we will not use the traditional “RL-SL” notation, but rather distinguish between High-Anisotropy (HA) and Low-Anisotropy (LA) pyrocarbon forms, since it has been found that some highly anisotropic pyrocarbons do not display a rough Maltese Cross PLOM feature [8]. Medium anisotropy will be denoted MA. The extinction angles for LA are  $A_e \leq 12^\circ$ ; for HA :  $A_e \geq 18^\circ$ , and MA in between [9].

One of the most confusing points is that CVD observations and models are not readily transposable into CVI models, for at least three reasons. First, because of the high  $S_V$  values, heterogeneous chemistry plays a much more important role in CVI in contrast to CVD [10]. For instance, if saturation adsorption may occur in CVD, this is much less possible in CVI, at least far from the porous medium surface. Also, some pyrolysis sub-mechanisms which exist in the gas phase may be completely overridden by heterogeneous ones, leading to a very different apparent behavior of the gas phase. Second, depletion effects are to be expected in narrow pores, due to transport limitations. This latter point has been thoroughly investigated in numerous modeling works, dealing either with isothermal-isobaric CVI (I-CVI) [12-14], forced-CVI (F-CVI) [15], thermal-gradient-CVI (TG-CVI) either with microwave or radio-frequency heating (see a review in [16]). Third, even with very simple kinetic models, the depletion effects that are to be expected outside the preform may be very important in CVI cases with very high  $S_V$  values [17]. The preform is much more reactive than a plane substrate, so the diffusional boundary layer which surrounds it is much more marked, and may easily reach the outer walls [18]. Taking these facts into account is only feasible in a

global modelling frame where both the preform and the surrounding free-medium are represented.

We will try to depict the current modeling efforts towards the understanding of pyrocarbon CVD/CVI. They start from three kinds of experiments : CVD on a plain substrate, with a very low  $S_V$  ratio ; CVI with a fibrous preform displaying very high  $S_V$  values ; and intermediate situations that may be called “weakly-coupling CVI” (wc-CVI).

CVD has the strong advantage of being much simpler than CVI, since *i*) it does not involve gas transport in porous media, and *ii*) there is a negligible feedback effect from heterogeneous reactions in a wide range of conditions – that is, they do not alter significantly the gas-phase composition, and thus the homogeneous reactions. An identification of the chemical processes is thus apparently easier to perform in a well-controlled reactor, for which all of the above mentioned processing parameters may be monitored. On the other hand, CVI experiments are close to the desired applications and give a larger role to the heterogeneous reactions, that could be poorly characterized in some CVD situations. However, the feedback effect depletes the apparent concentrations of precursor gases at pore mouths, thus yielding a bias in the results and possible errors in the kinetic rate identifications. This is why “weakly-coupling CVI”, in which  $S_V$  is high enough to enhance heterogeneous mechanisms but low enough to avoid a strong feedback, is of special interest in trying to understand the whole reaction sequence.

In the first part of this paper, we will briefly present the main experimental results for propane and methane as precursors. New experimental data for propane indicate that deposition of a HA form of laminar pyrocarbon is possible at very low residence times.

Then, an extension of the current models for propane will be presented. Another characteristic intermediate will be identified, with an associated tentative deposition

mechanism. Then, the model will be tested with other gas-phase precursors, namely methane, for which numerous experimental data are available, as well as propene.

## PYROCARBON DEPOSITION : RATES AND NANOTEXTURE

Many experimental studies have shown in the past the importance of processing parameters on the pyC deposition rates and nanotexture, in various physico-chemical conditions and reactor configurations, either in CVD (plain substrate, low  $S_V$ ), or in CVI (porous substrate, high  $S_V$ ) [19-36]. Most of them have tried to identify some “ultimate precursor” of pyC, either light, aliphatic species, or heavy aromatic compounds such as PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) and polyynes. It has been proved, from mass spectroscopy [28,32], gas chromatography [33,34] and FT-IR [35,36] measurements of the gas-phase composition, that the hydrocarbon pyrolysis follows a long chain of homogeneous reactions, in a so-called “maturation” process : *i*) precursor decomposition, *ii*) recombination of the first products into other species among which unsaturated species and resonance-stabilized free radical species (RSFRs), *iii*) growth of heavier molecules with a varying degree of unsaturation or aromaticity, among which PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), and, more hypothetically, polyynes.

The pyrocarbon deposits may originate from both light and heavy hydrocarbons, probably with distinct mechanisms : in the case of heavy precursors, a condensation-like mechanism has been proposed [37,38], while for light species, a lateral growth mechanism, close to a radical-based polymerization reaction scheme, has been discussed [38,39]. It has to be expected that the overall reaction rate dependence on temperature should vary with temperature (since the activation energies may be different), on the total pressure and residence time (since the relative amounts of various key species may vary), and on  $S_V$  (since

the heterogeneous to homogeneous reaction ratio varies). Indeed, all those parameters may toggle the system between various dominant mechanisms.

Using pure propane as a precursor, the reaction rate in CVD conditions and the deposit anisotropy in wc-CVI conditions have been recorded in the same experimental apparatus [34-36,40-42].

In early results, the nanotexture was found to undergo a neat transition from low (LA) to a high (HA) anisotropy form and back to LA when the residence time or the temperature increases [40,41]. The overall CVD reaction rate has been found to increase neatly when HA pyC is obtained – in contrast with LA pyC – in wc-CVI conditions. However, new experimental data at very low residence times and different pressures [42], in the case of propane as a precursor, have evidenced the possibility of depositing highly anisotropic pyC. Fig. 1a summarizes the CVD reaction rates and wc-CVI nanotextures for pure propane at 950°C and pressures ranging from 0.5 to 5 kPa : a new, smaller reaction rate maximum appears around  $t_s \sim 0.1$ . The associated nanotexture is LA in CVD conditions, but is HA at some distance inside the pores in wc-CVI conditions. Also, at the lowest studied pressure, the (second) LA → HA transition previously reported disappears.

In full CVI conditions, an HA → LA → HA transition sequence has been reported [34]. This confirms the fact that two distinct HA pyC deposition mechanisms are present, acting at distinct maturation conditions.

Thus, the complete CVI sequence when residence time increases is now (L,M)A → HA → LA → HA → LA. Propane pressure affects this scheme : when it decreases enough, the sequence is now (L,M)A → HA → LA, that is, the second transition towards HA disappears.

These facts are to be put in parallel with other experimental results obtained in CVI conditions with methane as a precursor [43], where it is shown that as methane pressure increases, the anisotropy of pyC follows the sequence MA → HA → LA, and the reaction rate

(indeed, the bulk density after a given infiltration time) displays a maximum when HA pyC is deposited. Also, the possibility of inside-out densification [44] arises from the existence of such a maximum.

## PAST MODELS : A SHORT REVIEW

From a chemical kinetic point of view, the modeling efforts concerning pyC deposition have been devoted primarily to the study of the maturation phenomenon, that is, to hydrocarbon pyrolysis. The gas-phase reaction steps have been successfully modeled using comprehensive [45,46] or semi-detailed [47] mechanisms. They have been also followed by the incorporation of heterogeneous reactions, but with considerably less details. On the other hand, models taking transport into account feature much less detailed chemistry, for obvious reasons of computational limitations. Thus, a coherent modeling of pyC CVD/CVI that accounts for the pyC nanostructure has to reduce the information arising from detailed chemistry.

In the case of propane decomposition at  $P=2\text{ kPa}$ ,  $T=900^\circ\text{C}-1200^\circ\text{C}$ , and moderate to large residence times, in a tubular reactor and CVD conditions, a kinetic modeling study based on a detailed gas-phase mechanism has confirmed the maturation phenomenon and its importance on one of the LA/HA transitions (from LA to HA) when residence time and/or temperature increases [45,46]. It appeared that only the heaviest species in the detailed model could be associated to HA pyrocarbon growth, while many lighter ones were related to LA (see figures 1a and c). Later on, a complete CVD-to-CVI procedure has been developed [48,18].

First, a CVD simplified model has been produced from the detailed pyrolysis study [46]; then, experimental data has been used for the identification of some rate constants and activation energies ; next, a 1D CVD solver has been used for the determination of the

remaining parameter values. The “PAH incubation” phenomenon has been accounted for by turning the last gas-phase reaction non-linear, *i.e.* considering that HA pyC deposition may occur only if the partial pressure of the heaviest species exceeds a given threshold. It has turned out that various parameter sets could be chosen, with a similar correlation quality. One of the successes of this CVD model is that the last HA $\rightarrow$ LA transition has also been accounted for, since the presence of the HA deposition reaction implies an appreciable depletion of the heaviest species at very large residence times. In a second phase, model-pore infiltrations have been performed. The model porous medium was such that its effective transport coefficients were precisely known during infiltration, and it has been checked that the  $S_V$  ratio was low enough to ensure that the feedback of the preform reactivity on the surrounding gas-phase was negligible (wc-CVI conditions), thus allowing to relate rather directly heterogeneous reactions to the species partial pressures resulting from the gas-phase decomposition computations. The same reactor as for CVD has been used.

One-dimensional CVI computations have been performed in order to reproduce the deposit thickness profiles. This has only been possible introducing some new hypotheses concerning the intermediate species groups and related individual deposition rates, thus altering somewhat the initial CVD model. The propane-CVI model obtained is summarized in fig. 2 and table 1. It has managed to reproduce successfully either CVD or CVI experiments using propane at moderate to large residence times. This model has also been injected into a coupled solver featuring both free-medium and porous medium described in [17], and it has been checked that the backwards influence of the in-pore deposition on the free medium was negligible. Such a model allowed to understand how the second HA form of pyC appears, but failed completely to explain the onset of the first HA pyC deposition (at short residence times).

In the case of pyC deposition from methane, the detailed models of pyrolysis show that the characteristic times for pyrolysis to begin are considerably higher than those for propane, due to the exceptional stability of this molecule (no possibility of C-C bond breaking). Once the pyrolysis has begun, attention is paid mostly to acetylene and benzene as key intermediates for the growth of pyC at low residence times, and PAHs for large residence times. This is in complete coherence with the propane-based chemical scheme.

Recent simulation studies [49,50] with parameter identification based on CVD [28] and CVI [30,23] experiments tend to confirm the idea that **B1**, **B2**, and **C** groups (see table 1) also act in the case of deposition from methane. The main difference is now that CH<sub>4</sub> should be considered both as a starting point for the mechanism and as a **B0** group species; the formal scheme presented for propane does not have to change, only the H<sub>2</sub> production stoichiometries have to be revised, as well as the rate constant #1, which is considerably lower.

However, it has been argued that HA deposition from methane arises principally when **B** group species are present, since, at the considered experimental conditions (higher *P* and *T*), homogeneous nucleation of soot predominates over the formation of HA pyC. To explain this, a “particle-filler” model has been proposed [43], asserting that the degree of anisotropy is susceptible to increase when a particular C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ratio is attained, and this should occur at low residence times. This model states that very anisotropic pyrocarbon may be deposited by lateral growth of graphene planes, for which the lowest quantity of defaults (e.g. C5 or C7-rings, helicoidal structures) is attained when C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> acts as a “filler” between C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> “particles”.

## CORRELATION OF EARLY HA pyC DEPOSITION WITH GAS PHASE

In order to understand the whole chemical scheme, the simulations with detailed gas-phase pyrolysis mechanism have been extended to very short residence times in the case of

propane, and to the case of methane and propene decomposition. Either 0D (batch reactor) or 1D (tubular reactor with radial effects neglected) computations have been performed, and heterogeneous reactions have been neglected, since the results will be compared to experimental data acquired at low  $S_V$  ratios.

A preceding 0D study [51] had shown that  $\text{CH}_4$  decomposition has a neatly distinct behavior with respect to  $\text{C}_3\text{H}_8$  and  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Indeed, the build-up time for intermediate species such as  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$  is shifted towards higher  $t_s$  and temperature values. This confirms experimental knowledge, and arises from the high activation energy for C-H bond breaking, crucial in the first step of methane decomposition chemistry. Additionally, this first step is a “third-body enhanced” reaction :



which gives an important role either to total pressure or to  $S_V$  ( $\text{M}$  being respectively any gaseous species or the surface). This special feature of  $\text{CH}_4$  has been successfully used to undertake inside-out isothermal CVI [44]. The propene case seems very similar to propane, since in the considered conditions, the main decomposition route for  $\text{C}_3\text{H}_8$  is a dehydrogenation into  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

The same chemical model has been reused for new 1D calculations using either  $\text{C}_3\text{H}_8$  or  $\text{CH}_4$  as pure precursors, in a hot-wall tubular reactor with  $S_V$  ratio =  $118 \text{ m}^{-1}$ . In the propane case, the new experimental facts have been put in relation with the early build-up of C3 species. Figures 1a-c are a comparison of experimental CVD growth rates and wc-CVI extinction angles with scaled partial pressures and partial pressure ratios, computed at the reactor outlet. The hot-zone temperature was  $1223 \text{ K}$  and the pressure  $0.5 \text{ kPa}$  (fig. 1) and  $5 \text{ kPa}$  (not shown). The early HA pyC deposition is possibly related either to the  $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{C}_2\text{H}_2$  ratio, or to small dehydrogenated species such as  $\text{C}_3\text{H}_4$  or  $\text{C}_3\text{H}_5$ . The  $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{C}_2\text{H}_2$  optimal

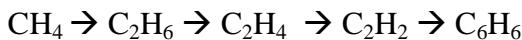
ratio for HA pyC growth seems to be slightly different at the two considered pressures (0.04 at 5 kPa and 0.06 at 0.5 kPa) and in any case it is very low.

In the case of methane, 1D computations were carried out at 1373 K with total pressure 100 kPa, residence time in hot zone  $t_s = 0.33$  s,  $S_V = 7,6\text{ m}^{-1}$ , and methane partial pressures ranging between 5 and 35 kPa, argon being used as a dilution species. Previous CVD [33,52] and CVI [53] experimental results have been reported, and will be compared both to propane results and to the numerical results of this study, summarized at figure 3. Also, a 1D numerical study of the influence of residence time at inlet  $P(\text{CH}_4) = 10\text{ kPa}$  is shown at fig. 4.

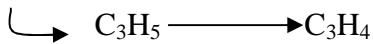
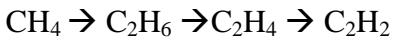
The first striking fact is that the reported evolutions of experimental CVI pyC anisotropy are very similar between methane as a function of pressure and propane as a function of residence time (see figs. 1a and 3a). Indeed, the sequence HA → LA → HA is also observed. Note that in the methane case, the anisotropy in CVD experiments has not been determined simultaneously with the growth rates, and that it has not been studied in CVI or wc-CVI as a function of residence time.

The measured behavior of the main C2 gas phase species [33] is successfully reproduced, as well as the  $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{C}_2\text{H}_2$  evolution. It may be seen that the “critical ratio” has a different computed value in the methane case (computed around 0.15, experimentally lies around 0.25) compared to the propane case (computed around 0.05). Again,  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$  display very similar evolutions.

The computed evolutions of C2, C3 and C6 species exhibit a classical ordering sequence of the relative maxima :



But it has to be noted that C3 species also appear very early, although with a very low absolute amount :



So, again, the C3 intermediate species can not be discarded as potential precursors for early HA deposition.

## GLOBAL MODEL FOR pyC DEPOSITION FROM VARIOUS PRECURSORS

Setting up a global model of pyC deposition should take into account the gas-phase maturation (*i.e.* the onset of various species by bond breaking and recombination), and deposition mechanisms originating in various precursors, since the non-monotonous anisotropy evolution clearly suggests a variety of heterogeneous reactions. Concerning homogeneous reactions, it seems that the propane and methane cases are similar, at the noticeable exception of the initiation step, which is much slower for methane, and of the relative amounts of C3 species, which are also lower for methane.

First, the deposition of late HA is clearly related to high molecular weight species such as PAHs. This arises both from experimental [34-36] and computational [46,30,18] facts. *A contrario*, the intermediate LA form of pyC seems to be correlated to species with lower molecular weights. A previous work [48] points at  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$  as possible sources acting in parallel, because of neat slope breaks in CVI deposition profiles.

Then, the case of the early HA pyC deposition has to be dealt with. Again, species with low molecular weights have to be considered ; the study of evolutions with residence time strongly indicate that the key species have to be early products of pyrolysis (first- or second-generation products). Two main theories may be discussed : the “particle-filler theory” and the “C3 route theory”.

The “particle-filler theory” relies on the topological argument that C5-ring formation is prevented when a suitable  $\text{C}_6\text{H}_6 / \text{C}_2\text{H}_2$  ratio is attained : in such a case, the  $\text{C}_2\text{H}_2$  species

will exactly “fill” the holes left out by the C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> “particles”. This point is critical for the lateral growth of zigzag-shaped graphene edges, for which direct addition of either pure C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> or pure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> would yield 5-membered rings, which cause the presence of local curvatures and thus decrease the amount of pyC anisotropy. However, it is difficult to imagine the precise bi- or multi-molecular mechanism through which C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> would yield perfectly matching additions. The present numerical results also give two informations in the propane and the methane case : first, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> have a very similar evolution, even though C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> is formed later; second, the C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ratios correlated to early HA deposition are neatly different in the two cases. There is no obvious explanation for this latter fact.

On the other hand, from the results of the preceding sections, it appears that some C<sub>3</sub> species could be a possible alternative explanation to the growth of early RL pyC. Indeed, if one considers the approach of boat-like or zigzag-like lateral growth sites of graphene layers by a C<sub>3</sub> species, it is always possible to produce 6-membered rings, as illustrated at figure 5, even though C<sub>5</sub>-ring formation is not excluded. This is a simple argument for the growth of highly anisotropic pyC. Taking into account the early presence of C<sub>3</sub> intermediates in all studied conditions, we retain the “C<sub>3</sub>-route” as a hypothesis for the global mechanism.

Summarizing all exposed arguments, it is possible to sketch a global frame for pyC deposition either from methane or from propane. Figs. 6a and b are qualitative schemes of the propane-based and methane-based mechanisms, from which the similarities and differences are put forward.

## SUMMARY AND CONCLUSIONS

Pyrocarbon CVD and CVI modeling have been the object of studies since many decades and is still a topic of actuality, because of the complexity of the involved chemistry, and of its subtle entanglement with transport phenomena. The question of understanding and

modeling pyrocarbon deposition from various precursors in CVD and CVI has been addressed through the examination of numerous experimental results, mainly in the case of either propane or methane as single precursors, and new 1D numerical simulations that can be directly related at least to CVD and to “wc-CVI” (weak-coupling CVI) experiments. The growth rates and degree of pyrocarbon anisotropy have been correlated to gas-phase species appearing during maturation. The results have been summarized into a qualitative global scheme which is valid for both precursors, although marked differences exist in the system behavior. It appears that the main particularity of methane is related to its very slow C-H bond breaking step, and that the rest of the gas-phase chemistry is rather similar to the routes followed by other hydrocarbons. The pyrocarbon deposition follows at least three distinct heterogeneous mechanisms, the relative importance of which depends on residence time,  $S_V$  ratio, and other control parameters. They rely on three distinct intermediate species pools. The non-monotonous evolution of CVI pyC anisotropy with control parameters is explained using these elementary routes.

There remains much complementary work in order to strengthen the qualitative scheme that has been constructed. Experimentally, more gas-phase characterization studies would help ensure the precise correlation of the intermediates with deposition mechanisms. New encouraging results are expected from e.g. molecular-beam mass spectrometry experiments [29]. On the level of modeling, there clearly remains to identify with more precision heterogeneous reaction step constants, and to validate the mechanism in more complicated 2D or 3D situations, which are closer to the experimental and industrial reality.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Snecma Propulsion Solide for financial support through PhD grants to C.D., N.R., H.L.P. and A.M., and Conseil Régional d'Aquitaine for financial support.

The authors also acknowledge fruitful discussion with L. Vandenbulcke (CNRS Orléans) and R. Fournet (ENSIC Nancy) and P.-M. Marquaire (CNRS, Nancy).

## LIST OF REFERENCES

1. R. Naslain and F. Langlais, Mat. Sci. Res. 20 (1986) 145
2. J. C. Bokros, Chemistry and Physics of Carbon 5 (1969) 1
3. P. Loll, P. Delhaès, A. Pacault, A. Pierre, Carbon 15 (1977) 383
4. A. Oberlin, Carbon 22 (1984) 521
5. R.J. Diefendorf, in J. W. Mitchell, R. C. de Vries, and P. Cannon (eds.) Reactivity of solids, Wiley & sons, New York (1969)
6. P. Lieberman and H.O. Pierson, Carbon 12 (1974) 233
7. H.O. Pierson and P. Lieberman, Carbon 13 (1975)159
8. X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon and M. Brendlé, Carbon 40 (2002) 2931
9. B. Reznik and K. J. Hüttinger, Carbon 40 (2002) 617
10. A. Becker and K. J. Hüttinger, Carbon 36 (1998) 225
11. K. J. Hüttinger, Adv. Mater. – CVD 4 (1998) 151
12. J. Y. Ofori and S. V. Sotirchos, AIChE J. 42 (1996) 2828
13. S. K. Griffiths and R. H. Nilson, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1263
14. P. McAllister and E. E. Wolf, AIChE J. 39 (1993)1196
15. T. L. Starr and A. W. Smith, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 168 (1990) 55
16. D. Leutard, G. L. Vignoles, F. Lamouroux and B. Bernard, J. Mater. Synth. and Proc. 9 (2002) 259
17. G. L. Vignoles, C. Descamps and N. Reuge, J. Phys. IV France 10 (2000) Pr2-9

18. N. Reuge, PhD thesis, Université Bordeaux 1, n° 2533 (2002)
19. K.M. Sundaram and G.F. Froment, Chem. Eng. Sci. 34 (1979) 635
20. R. Zou, Q. Lou, H. Liu and F. Niu, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 2528
21. L.F. Albright and J.C. Marek, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 755
22. D.B. Murphy and R.W. Carroll, Carbon 30 (1992) 47
23. S. Bammidipati, G.D. Stewart, J. R. Elliot Jr., S.A. Gokoglu, and M.J. Purdy, AIChE Journal 42 (1996) 3123
24. C.J. Chen and M.H. Back, Carbon 17 (1979) 175
25. J.Y. Lee, J.H. Je, and H.S. Kim, Carbon 21 (1983) 523
26. P. Lucas and A. Marchand, Carbon 28 (1990) 207.
27. P. Dupel, R. Pailler, X. Bourrat, and R. Naslain, J. Mater. Sci. 29 (1994) 1056
28. W. G. Zhang, and K.J. Hüttinger, J. Mater. Sci. 36 (2001) 3503
29. O. Aubry, PhD Thesis, University of Orleans (2002)
30. Z. Hu and K.J. Hüttinger, Carbon 39 (2001) 1023
31. H.S. Park, W.C. Choi, and K.S. Kim, J. Adv. Mater. 26 (1995) 34
32. F. Fau-Canillac, F. Carrere, A. Reynes, C. Vahlas and F. Maury, J. Phys IV France 5 (1995) C5-89
33. A. Becker and K.J. Hüttinger, Carbon 36, (1998) 177, 201, 213 and 225
34. J. Lavenac, PhD Thesis, Université Bordeaux I, n°2274 (2000)
35. O. Féron, F. Langlais, R. Naslain, and J. Thebault, Carbon 37 (1999) 1343
36. O. Féron, F. Langlais, and R. Naslain, Carbon 37 (1999) 1355
37. M. Tesner in Proc. 7<sup>th</sup> Symposium (Intl.) on Combustion, Butterworths, London, 1959, p. 546
38. R. J. Diefendorf, J. Chem. Phys 57 (1960) 815
39. M. Frenklach, in A. R. Burgess *et al.* (eds.), Proc. 26<sup>th</sup> Symposium (Intl.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, p.2295
40. J. Lavenac, F. Langlais, O. Féron and R. Naslain, Compos. Sci. and Technol. 61 (2001) 339
41. J. Lavenac, F. Langlais, X. Bourrat and R. Naslain, J. Phys. IV France 11 (2001) Pr3-1013

42. H. Le Poche, PhD Thesis, University Bordeaux 1, n°2657 (2003).
43. W. G. Zhang, Z. J. Hu and K. J. Hüttinger, Carbon 40 (2002) 2529
44. W. G. Zhang, and K.J. Hüttinger ECS Proceedings PV 2003-08 (2003) 549
45. C. Descamps, G. L. Vignoles, O. Féron, F. Langlais and J. Lavenac , J. Phys. IV France 11 (2001) Pr3-101
46. C. Descamps, G. L. Vignoles, O. Féron, F. Langlais and J. Lavenac, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) C695
47. N. Birakayala and E. A. Evans, Carbon 40 (2002) 675
48. N. Reuge, G. L. Vignoles, H. Le Poche, and F. Langlais, Adv. Sci. Technol. 36 (2002) 259.
49. W. Benzinger and K. J. Hüttinger, Carbon 37 (1999) 941
50. W. G. Zhang, and K.J. Hüttinger, Compos. Sci. And Tech. 62 (2002) 1947
51. G. L. Vignoles, F. Langlais , N. Reuge, H. Le Poche , C. Descamps and A. Mouchon, ECS Proceedings PV 2003-08 (2003) 144.
52. V. de Pauw, B. Reznik, S. Kalhöfer, D. Gerthsen, Z. J. Hu and K. J. Hüttinger, Carbon 41 (2003) 71
53. M. Guellali, R. Oberacker, M. J. Hoffmann, W. G. Zhang and K. J. Hüttinger, Carbon 41 (2003) 97

## TABLE CAPTIONS

Table 1. Summary of the ex-propane CVD/CVI chemical model, validated for moderate to high residence times [48].

Species				
Species group	Possible nature	Retained formula in the model		
<b>B</b>	<b>B0</b> : CH <sub>4</sub> and C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <b>B1</b> : C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <b>B2</b> : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>14/3</sub>		
<b>C</b>	PAHs	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		
Reactions				
	Balance	Pre-exp. factor A	Order	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )
#1	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → 3/2 <b>B</b> + 1/2 H <sub>2</sub> ,	1.54. 10 <sup>9</sup> s <sup>-1</sup>	1	193
#1.1	Repartition betw. <b>B0</b> , <b>B1</b> (tabulated from the (CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ) and C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> results of ref.[46])			
#1.2	<b>B2</b> ~constant = 10 <sup>-4</sup>			
#2.1	<b>B1</b> → 2 pyC(s) + 7/3 H <sub>2</sub>	31.4 m.s <sup>-1</sup>	1	120
#2.2	<b>B2</b> → 2 pyC(s) + 7/3 H <sub>2</sub>	14148 m.s <sup>-1</sup>	1	120
#3	7 <b>B</b> → <b>C</b> + 34/3 H <sub>2</sub>	29.9 10 <sup>11</sup> (mol.m <sup>-3</sup> ) <sup>-0.8</sup> s <sup>-1</sup>	1.8	320
#4	<b>C</b> → 14 pyC(s) + 5 H <sub>2</sub>	7.10 <sup>7</sup> m.s <sup>-1</sup>	1 above threshold	230
	Threshold : p*( <b>C</b> ) = 119,1 – 0.21 T + 9.07 10 <sup>-5</sup> T <sup>2</sup>			

Table 1.

## FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Evolution of measured [42] pyrocarbon CVD deposition rate, CVI nanotexture, and computed gas-phase species, for  $T = 1223\text{ K}$  and pure propane as a precursor, as a function of residence time. a) CVD rate for  $P = 5\text{ kPa}$ ,  $2\text{ kPa}$ , and  $0.5\text{ kPa}$ , and CVI nanotexture for  $P = 0.5\text{ kPa}$  and  $5\text{ kPa}$ . b) Computed outlet relative partial pressures of  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$ , p- $\text{C}_3\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  and  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , at  $P = 0.5\text{ kPa}$ . c) Computed  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$  ratio, at  $P = 0.5\text{ kPa}$ . The shaded areas indicate residence times for which HA pyC is obtained at  $5\text{ kPa}$  (right) and all pressures (left).

Figure 2. Sketch of the ex-propane CVD/CVI chemical model, validated for moderate to high residence times [48]. See table 1 for numerical values.

Figure 3. Evolution of measured CVD deposition rate [33] and CVI nanotexture [53], and experimental [33] and computed species partial pressures, for  $T = 1373\text{ K}$ ,  $t_s = 0.33\text{ s}$ , total pressure  $P = 100\text{ kPa}$ , and methane/argon mixtures as feeding gas, as a function of inlet methane partial pressure. a) CVD deposition rate and CVI nanotexture. b) Measured and computed partial pressures of  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$ . c) Computed  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$  ratio.

Figure 4. Evolution of computed gas-phase partial pressures as a function of residence time for  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  mixtures as inlet gases in CVD conditions,  $T = 1373\text{ K}$ ,  $P = 100\text{ kPa}$ , inlet  $P(\text{CH}_4) = 10\text{ kPa}$ .

Figure 5. Scheme of C6-ring formation from the addition of a C3-species on a “zigzag” or a “boat” graphene edge site.

Figure 6. Global qualitative scheme for pyrocarbon deposition and nanotexture. a) case of propane or propene as precursor. b) case of methane as a precursor.

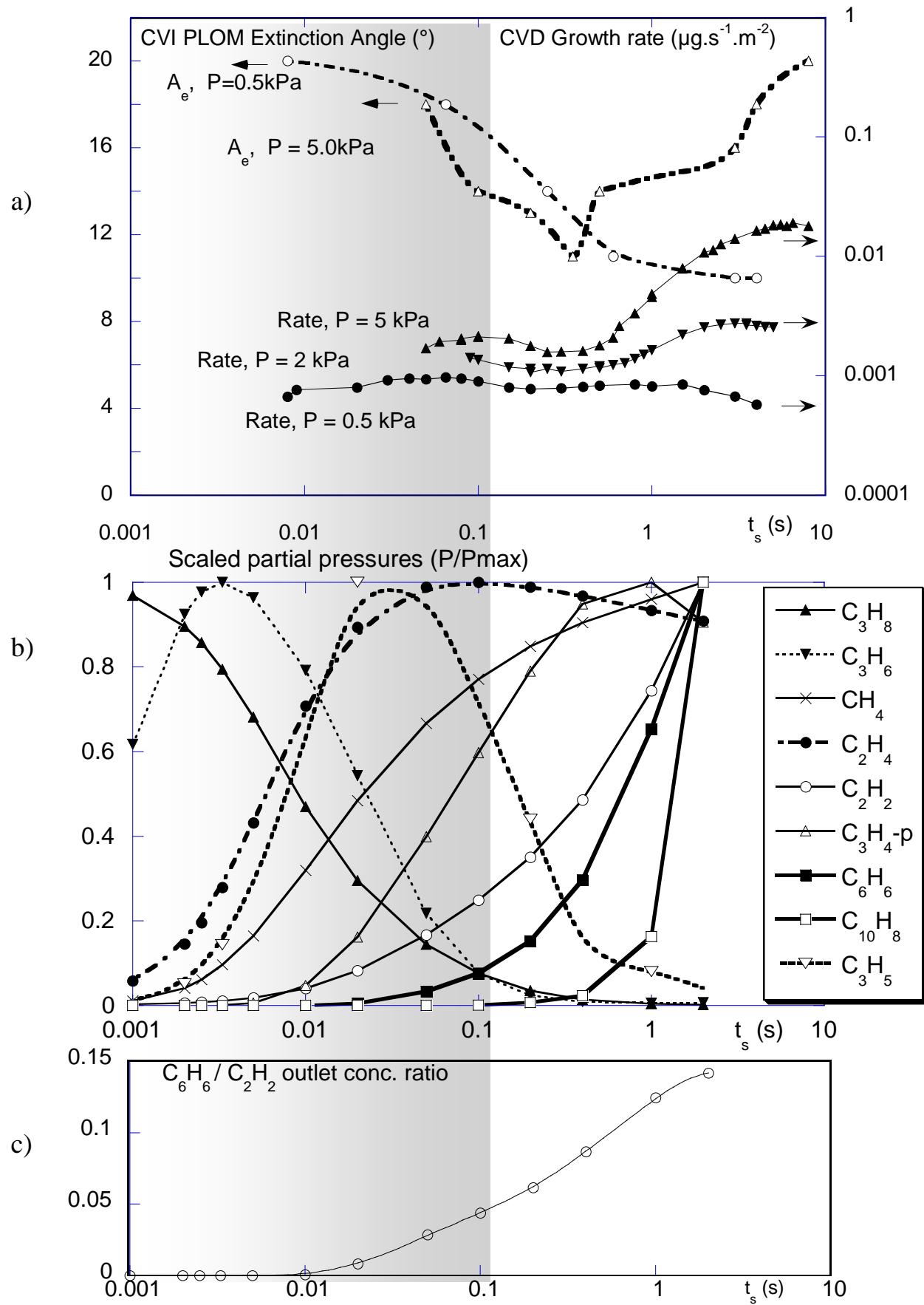


Fig. 1

Gerard L. Vignoles, Francis Langlais, Cédric Descamps, Arnaud Mouchon,  
Hélène Le Poche, Nicolas Reuge and Nathalie Bertrand

Figure 1.

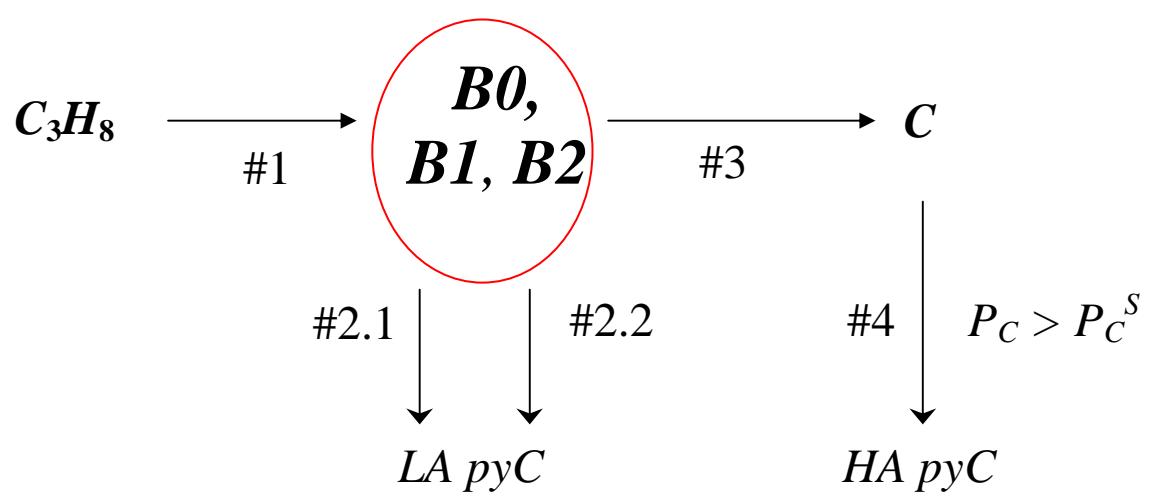


Fig. 2.

Gerard L. Vignoles, Francis Langlais, Cédric Descamps, Arnaud Mouchon,  
Hélène Le Poche, Nicolas Reuge and Nathalie Bertrand

Figure 2.

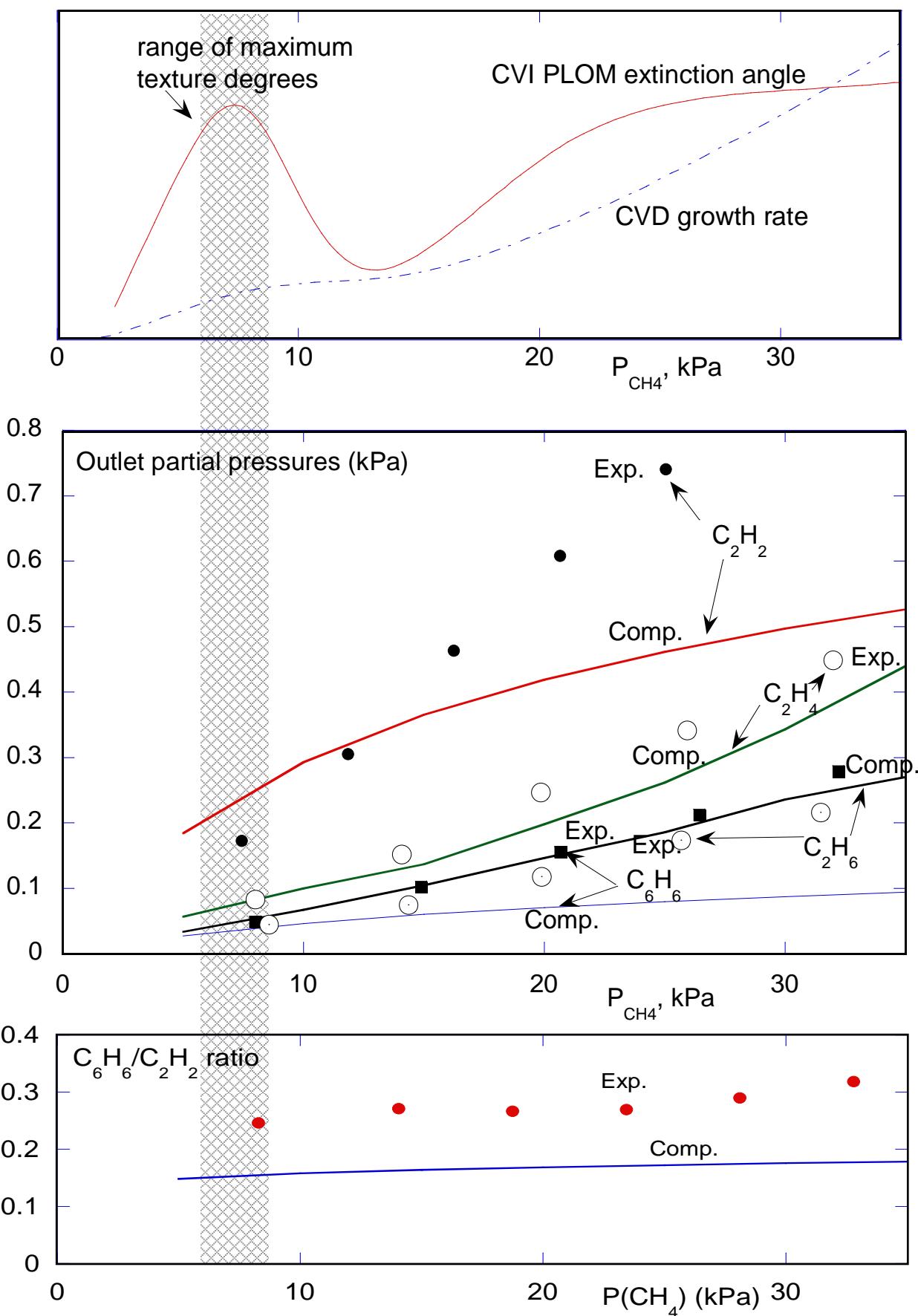


Fig. 3.

Gerard L. Vignoles, Francis Langlais, Cédric Descamps, Arnaud Mouchon,  
Hélène Le Poche, Nicolas Reuge and Nathalie Bertrand

Figure 3.

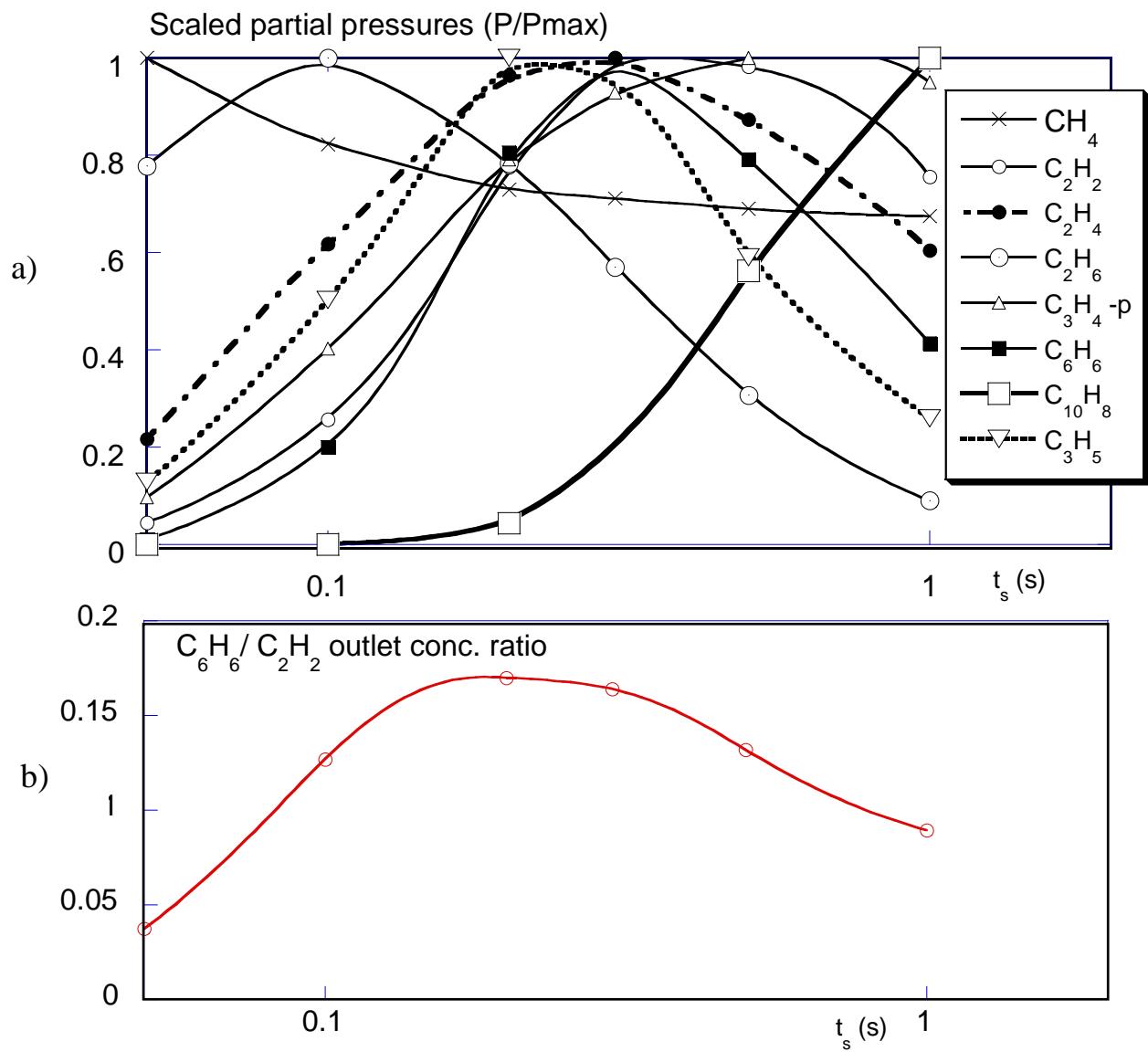


Fig. 4

Gerard L. Vignoles, Francis Langlais, Cédric Descamps, Arnaud Mouchon,  
Hélène Le Poche, Nicolas Reuge and Nathalie Bertrand

Figure 4.

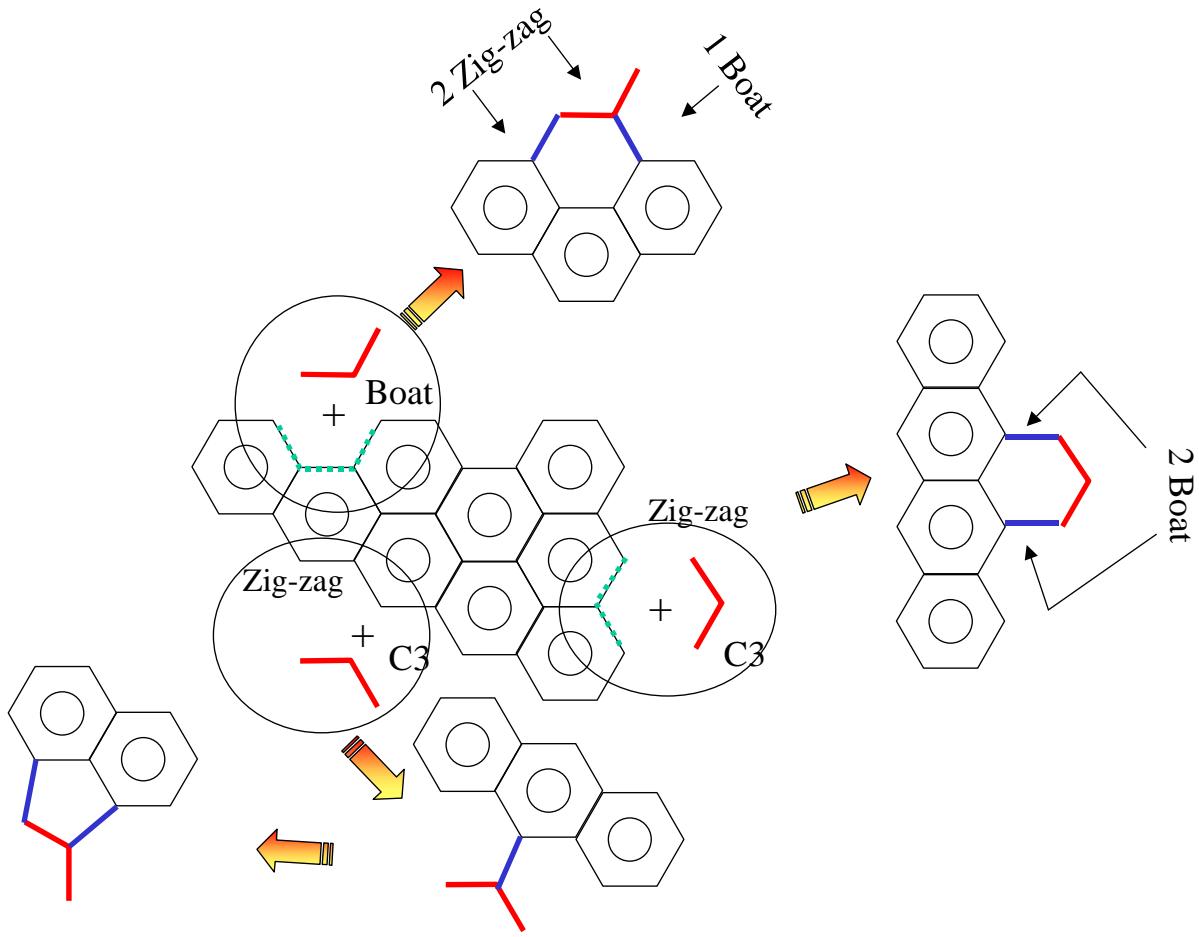


Fig. 5

Gerard L. Vignoles, Francis Langlais, Cédric Descamps, Arnaud Mouchon,  
Hélène Le Poche, Nicolas Reuge and Nathalie Bertrand

Figure 5.

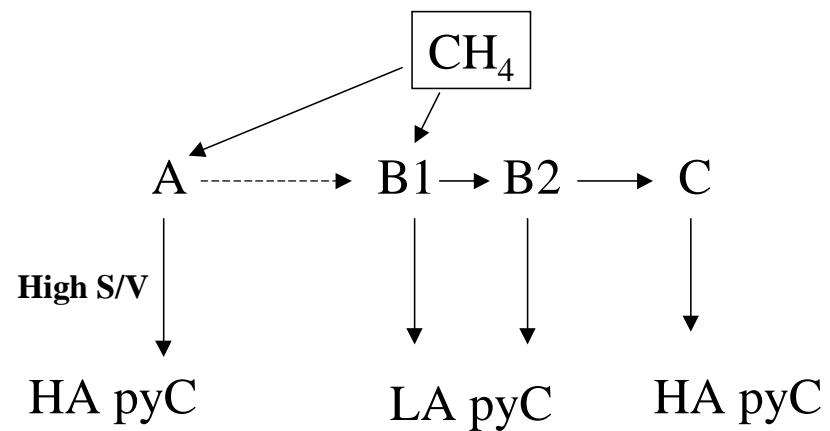
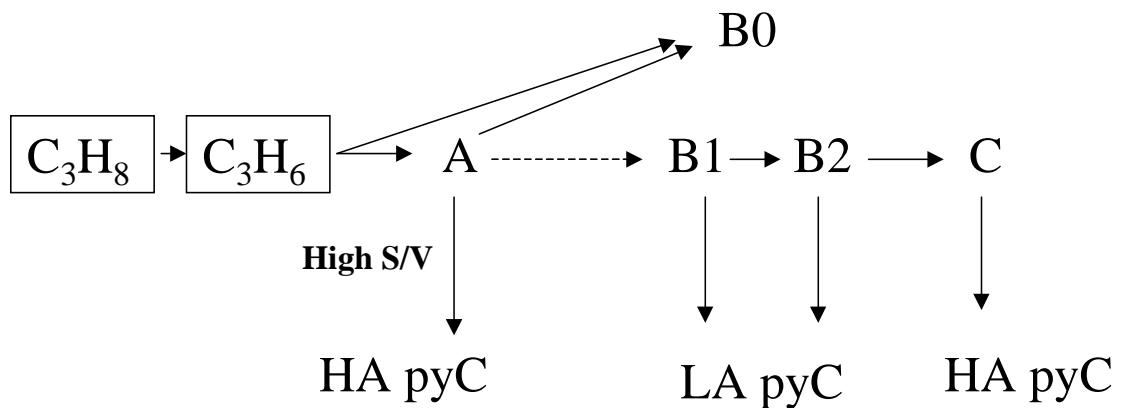


Fig. 6

Gerard L. Vignoles, Francis Langlais, Cédric Descamps, Arnaud Mouchon,  
Hélène Le Poche, Nicolas Reuge and Nathalie Bertrand

Figure 6.



**Résumé.** Une étude des mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures, conduisant au dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI, a été menée suivant une double approche expérimentale/numérique. A partir du précurseur propane, la phase gazeuse a été analysée *in-situ* (spectroscopie IRTF) en cours d'infiltration et en ligne (CPG) en CVD ou CVI : le rôle des espèces en C<sub>2</sub> dans la formation du pyrocarbone dit « faiblement anisotrope » et celui des espèces en C<sub>3</sub> dans celle du pyrocarbone dit « laminaire colonnaire » ont été identifiés. Les caractérisations micro – et nano – texturales (MOLP, MET et spectroscopie Raman) des dépôts réalisés ont permis d'établir des mécanismes de croissance distincts pour chacune des formes de pyrocarbone laminaire. Des mécanismes homogènes détaillés décrivant la pyrolyse du propane et du méthane ont été introduits dans diverses modélisations numériques de réacteurs 0D et 1D. Ils ont été validés par confrontation avec différentes analyses expérimentales de la phase gazeuse. Des corrélations ont été établies entre la composition de la phase gazeuse déterminée par les modèles et le dépôt des microtextures principales. Les précurseurs effectifs à nombre impair de carbone semblent ainsi favoriser l'anisotropie du pyrocarbone, tandis qu'à l'inverse un précurseur effectif à nombre pair de carbone conduit à la formation de défauts et donc à une chute d'anisotropie. Sur cette base, des schémas réactionnels ont été proposés pour décrire la formation des microtextures principales déposées à partir du propane et du méthane.

### Mechanisms of hydrocarbon pyrolysis and pyrocarbon deposition by CVD/CVI.

**Abstract.** A study of the hydrocarbon pyrolysis mechanisms preceding pyrocarbon deposition by CVD/CVI was carried out on the basis of an experimental/numerical double approach. Starting from propane, the resulting gas phase was analysed by *in-situ* FTIR spectroscopy and by on-line GPC in CVD or CVI conditions. These analyses evidenced the role of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> species as effective precursors of respectively « weakly anisotropic » and « columnar laminar » pyrocarbons. Specific growth mechanisms for the main types of pyrocarbon were established with the aid of micro – and nano – textural characterizations (PLOM, TEM and Raman spectroscopy). Detailed homogeneous mechanisms describing methane and propane pyrolysis were introduced in various 0D and 1D numerical models of chemical reactors. These mechanisms were validated by confrontation with experimental gas phase analyses. The computed gas phase composition was correlated to the microtexture of the main pyrocarbons deposited from these hydrocarbon sources. Thus, effective precursors with an odd number of C atoms seem to favor the pyrocarbon anisotropy, while effective precursors with an even number lead to defaults and therefore to a decrease of anisotropy. On this basis, reactional routes were proposed to describe the formation of the main pyrocarbons deposited from propane and methane.

**Mots clés.** Pyrocarbone – Pyrolyse des hydrocarbures – CVD – CVI – Modélisation – Analyse de la phase gazeuse – Processus chimiques – Micro- et nano -texture.

**Discipline.** Sciences Chimiques

**Laboratoire des Composites Thermostructuraux**  
UMR 5801 CNRS-SNECMA-CEA-UB1, Université Bordeaux 1  
3 Allée de la Boëtie, 33600 Pessac, France