

# INTRODUCTION GENERALE

## CONTEXTE DE L'ETUDE : PROGRAMME ARCOCE (ARrières COrps Composites CEramiques)

Diminuer l'impact de l'aviation sur l'environnement en réduisant les émissions atmosphériques et la pollution sonore, réguler le trafic aérien en favorisant des vols directs, sont les objectifs actuels des compagnies aériennes et des constructeurs d'aéronefs. La nouvelle génération d'avions civils se doit de relever ce défi.

Les solutions exploitées passent notamment par l'allègement des structures. L'objectif des motoristes est donc de prendre en compte ce paramètre dans la conception des moteurs du futur, design simplifié et choix de matériaux de plus faible densité.

Snecma Propulsion Solide (SPS), société du groupe Safran, consacre son activité depuis plus de 30 ans au secteur militaire et spatial (tuyères, divergents, mélangeurs, protections thermiques pour véhicules spatiaux, chambres de combustion, turboréacteurs) et souhaite mettre en application sa connaissance des composites thermostructuraux au service de l'aéronautique civile. Le programme ARCOCE, cofinancé par la DGE (Direction Générale des Entreprises) et le Conseil Régional d'Aquitaine est destiné à remplacer des pièces métalliques par des pièces en composite à matrice céramique, pour réaliser l'arrière-corps du moteur LEAPX (Leading Edge Aviation Propulsion), successeur du moteur CFM56.

Cette substitution de matériaux contribue à réduire la consommation en carburant de 15%, directement liée aux émissions de CO<sub>2</sub> (un des principaux gaz à effet de serre dont la réduction fait partie des objectifs du protocole de Kyoto), les émissions de NO<sub>x</sub> de 50% (pour satisfaire à la norme CAEP 6 émise par l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale) et rendre la nouvelle génération de moteurs plus légère et moins bruyante. Sur le programme ARCOCE, SPS travaille en collaboration avec Snecma, CEA, Alphanov et six laboratoires de recherche (LCTS, MATEIS, PROMES, LAUM, LMT et UCCS) pour atteindre les objectifs fixés.

Le laboratoire des composites thermo-structuraux, LCTS, étudie les matériaux composites, à base de carbone et/ou de carbure de silicium, depuis une vingtaine d'années. Les composites à fibres et matrice céramique, SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>, en raison de leur faible densité, de leur excellente réfractarité, et de leur inertie chimique, sont des matériaux de choix pour la réalisation des parties chaudes des moteurs d'avion [Naslain, 2003]. Plus résistants à l'oxydation que les C<sub>f</sub>/C<sub>m</sub>, ils restent cependant des matériaux coûteux à la fabrication et leur tenue pour les très longues durées en service, pour l'aéronautique civile, reste encore à valider. La durée de vie sous atmosphère oxydante, sous contrainte et en température, ainsi que la tolérance aux dommages des composites à matrice céramique, CMC, font parties des thématiques de recherche traitées au LCTS.

Ces travaux de thèse, cofinancés par SPS et le CNRS ont été réalisés au LCTS.

## ENJEUX ET OBJECTIFS DU PROGRAMME ARCOCE

Les turboréacteurs qui servent à la propulsion des avions commerciaux sont conçus à partir de matériaux de haute technologie. Dans les parties les plus chaudes du moteur, telles que les aubes de turbine, les exigences sur la tenue du matériau sont nombreuses (tenue en fatigue, résistance à la corrosion, à l'oxydation et au fluage). De plus, pour augmenter le rendement, le combustible doit brûler à une température aussi élevée que possible et certaines pièces du moteur peuvent être soumises à des températures pouvant atteindre 950°C en service. Actuellement, les superalliages à base nickel, à la mise en forme très complexe, satisfont à ces conditions particulièrement sévères. Pour ces applications à haute température, les composites à matrice céramique (CMC), permettant un gain de masse important, sont les principaux concurrents des superalliages.

Le programme ARCOCE a permis, en 2011, l'élaboration d'un arrière-corps démonstrateur en CMC permettant de remplacer la pièce actuelle en alliage de titane. En phase de tests au banc jusqu'à fin 2011, ces échappements du futur deviendraient considérablement plus performants que les alliages de titane dans le cas où la température des pièces de la zone d'échappement dépasserait 600°C.

Le matériau Cerasep® A40C, sélectionné à l'origine du programme ARCOCE, avait été développé dans le cadre du programme mélangeur CFM56-5B. Des modifications et améliorations, notamment en durée de vie, ont été apportées au cours de ces quatre dernières années de développement. Une nouvelle texture Guipex a été sélectionnée, une matrice voie liquide (CVL) dite inoxydable a été introduite et couplée à une nouvelle matrice auto-cicatrisante voie gazeuse, permettant une diminution des coûts de fabrication. Cet ensemble de modifications apporté au matériau de base a permis la conception d'un plug démonstrateur traité acoustique, moins lourd que son équivalent métallique. Sans traitement acoustique basse fréquence, un gain en masse notable, de 30-40%, est obtenu.

Aujourd'hui, les phases de certification sont en cours et l'utilisation en vol de cette pièce est prévue à l'horizon 2012 sur un avion de ligne commercial. Sa mise en service est prévue pour 2019.

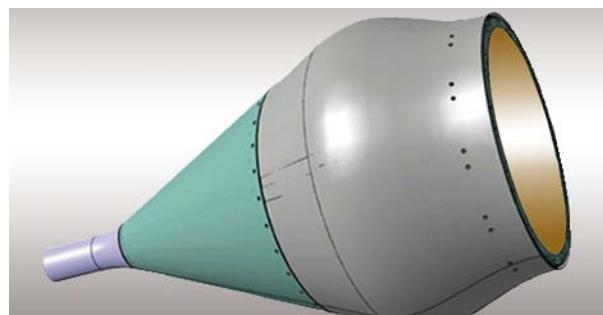


Figure 1. Cône central d'échappement, cône d'éjection, arrière corps en CMC pour LEAPX<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> <http://www.sneecma-propulsion-solide.com/aeronautique/developpements-en-cours/>

## LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE : GENERALITES SUR LES $\text{SiC}_F/\text{SiC}_M$

Les fibres de carbure de silicium sont élaborées à partir d'un précurseur organométallique de type polycarbosilane, PCS, qui subit plusieurs étapes de transformation (filage, réticulation, pyrolyse) dans des conditions de température et d'atmosphère contrôlées [Narisawa, 1999], [Naslain, 2000]. Les procédés d'élaboration sont détaillés dans le *chapitre I*. Les fibres ou monofilaments de SiC sont regroupés pour former des fils ou mèches d'environ 500 monofilaments. Ces fils livrés sous forme de bobine (*Figure 2.*), sont ensuite tissés pour obtenir des textures multidirectionnelles ayant les propriétés mécaniques souhaitées par les industriels pour en faire des renforts fibreux de composite. Une strate 2D est présentée *figure 2.*



Bobine de fibres SiC



Préforme fibreuse, Tissage 2D avant densification



Volets de tuyère sur l'avion de combat Rafale

Figure 2. Présentation de trois stades d'élaboration au cours de la fabrication d'une pièce en composites

La matrice, infiltrée dans la préforme, permet de lier les fibres entre-elles et de répartir les efforts. Elle joue aussi un rôle de protection du renfort fibreux vis-à-vis de l'environnement. La matrice céramique peut être élaborée par voie liquide, par voie gazeuse ou par association de ces deux procédés d'élaboration, appelée voie mixte. (Elle peut aussi être élaborée à partir de poudres par frittage.) C'est l'étape de densification de la préforme. La densification par voie liquide est réalisée à partir de précurseurs organométalliques (par exemple le polycarbosilane pour le dépôt de SiC), ou d'hydrosols (procédé sol-gel). La préforme est d'abord imprégnée par le précurseur liquide, lequel est ensuite converti en céramique par pyrolyse. Plusieurs cycles d'imprégnation-pyrolyse sont nécessaires pour densifier la préforme. Dans le cas d'une élaboration par voie mixte, les porosités laissées par le retrait de la matrice voie liquide lors de la pyrolyse sont remplies en grande partie par le dépôt de matrice par voie gazeuse. Le procédé d'infiltration chimique en phase vapeur ou de dépôt chimique en phase vapeur (CVI Chemical Vapor Infiltration, CVD Chemical Vapor Deposition) utilisé pour l'élaboration de matrices en carbure de silicium sera détaillé dans la *partie II* de cette thèse. Le dépôt de SiC est réalisé par la décomposition thermique du méthyltrichlorosilane (MTS :  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) au sein de la préforme fibreuse.

## OBJECTIFS DE LA THESE

Au cours de ses trente années de vie, un arrière corps devra résister en fonctionnement à des températures comprises entre 600 et 650°C, sous atmosphère oxydante, pendant des durées cumulées relativement courtes (~1 000 heures) correspondant aux étapes de décollage et d'atterrissement. Pendant les phases de vol (~80 000 heures), il sera soumis à de plus basses températures comprises entre 450°C et 500°C.

Ces vingt dernières années, les CMC ont été principalement optimisés pour des applications militaires. Les matrices auto-cicatrisantes (MAC) développées pour protéger le renfort fibreux de l'oxydation entre 600 et 1200°C, présentent l'inconvénient de ne pas être suffisamment protectrices pour des températures inférieures. De plus, les fibres SiC sélectionnées dans les programmes militaires sont le plus souvent des fibres de seconde génération, de type Hi-Nicalon, fabriquées au Japon par la Société Nippon Carbon. Leur coût, ~10 000€/kg, n'est pas compatible avec la fabrication d'un matériau pour l'aéronautique civile, se devant d'être compétitif du point de vue économique vis-à-vis des alliages métalliques.

Des ajustements sont à apporter au matériau initial pour atteindre les objectifs de durée de vie et de coût fixés par les besoins de l'aéronautique civile. Les fibres de première génération, environ dix fois moins chères que les fibres Hi-Nicalon, ont ainsi été sélectionnées comme renfort du matériau ARCOCE. Les voies d'augmentation de la durée de vie des CMC en atmosphère oxydante passent par la protection des fibres vis-à-vis de l'oxydation et l'amélioration des performances de la MAC à plus basse température.

La première partie du mémoire est dédiée à l'étude des différentes fibres SiC de première génération. La microstructure des fibres japonaises, Nicalon et Tyranno, a été caractérisée et une simulation thermodynamique de la phase amorphe Si-C-O a été développée sur le logiciel Gemini II. En parallèle de ces travaux, Stéphane Mazerat [Mazerat, 2011] a étudié et comparé le comportement des fibres SiC de première génération en oxydation sous air ambiant, ainsi qu'en vieillissement sous contrainte à l'échelle du fil dans la gamme de température qui s'étend de 450 à 600°C.

La deuxième partie de mon mémoire concerne l'élaboration d'un revêtement pour la protection contre l'oxydation entre 450 et 650°C. Ce traitement ne doit pas être élaboré à plus de 1100°C pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques des fibres de première génération. Les fibres traitées doivent par la suite pouvoir supporter l'étape de densification à 1000°C sous atmosphère de MTS/H<sub>2</sub>. Il faut aussi être conscient que les solutions proposées doivent pouvoir être transposées à échelle industrielle. Il est donc important de se soucier de la toxicité des traitements chimiques proposés et des précurseurs employés. Il faudra enfin, garder en mémoire l'aspect financier du programme qui consiste à développer des matériaux à coûts compétitifs.

Différents traitements du renfort fibreux ont déjà été envisagés pour augmenter la durée de vie des matériaux. Adrien Delcamp [Delcamp, 2008] et Stéphane Mazerat [Mazerat, 2011] ont travaillé sur la synthèse d'une couche de carbone poreux transformant la surface des fibres par un traitement thermique sous flux de dichlore gazeux. Ce traitement réactif a permis d'augmenter les propriétés mécaniques des fibres en éliminant les défauts de surface [Delcamp, 2010] et peut également servir

d'ancre pour l'élaboration de revêtements céramiques antioxydants. Les revêtements Al-O-N [Chen, 2004a], [Chen, 2004b] et Al-O-N-B ont été étudiés dans le cadre de la thèse d'Adrien Delcamp [Delcamp, 2008].

Une étude publiée par G. Chollon [Chollon, 2000] permet de comparer les vitesses d'oxydation de différentes fibres de SiC. Les essais d'oxydation ont été réalisés sous oxygène pur par analyse thermogravimétrique. Parmi les fibres étudiées, on trouve des fibres de carbure de silicium Si-C, d'oxycarbure de silicium, Si-C-O, Si-C-(O), Si-Ti-C-(O) mais aussi des fibres contenant de l'azote que sont les fibres d'oxycarbonitrure de silicium, Si-C-N-O, Si-C-N-(O) et Si-N-O. Entre 800 et 1200°C, les fibres Si-C-O présentent un régime d'oxydation parabolique limité par la diffusion de l'oxygène dans la couche de silice passivante. Les énergies d'activation apparentes mesurées pour l'oxydation de ces fibres ( $70 < E_a$  (Si-C-O)  $< 110$  kJ.mol<sup>-1</sup>) sont très proches de celles observées pour l'oxydation du carbure de silicium pur ( $90 < E_a$  (SiC)  $< 140$  kJ.mol<sup>-1</sup>). Le régime d'oxydation parabolique des fibres Si-C-O est cependant restreint au dessous d'une température limite qui est inférieure à celle observée dans le cas des fibres stoechiométriques. Dans ces conditions, le rapport O/Si ainsi que la proportion de carbone libre ne semble pas avoir d'influence majeure sur les vitesses d'oxydation. Le comportement vis-à-vis de l'oxygène des systèmes contenant de l'azote (Si-C-N-O et Si-N-O) diffère fortement de Si-C-(O). Les énergies d'activation sont plus élevées et les vitesses d'oxydation sont plus faibles, notamment aux basses températures. ( $E_a = 165, 319$  et  $464$  kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement pour les fibres Si-C-N-O, Si-C-N-(O) et Si-N-O).

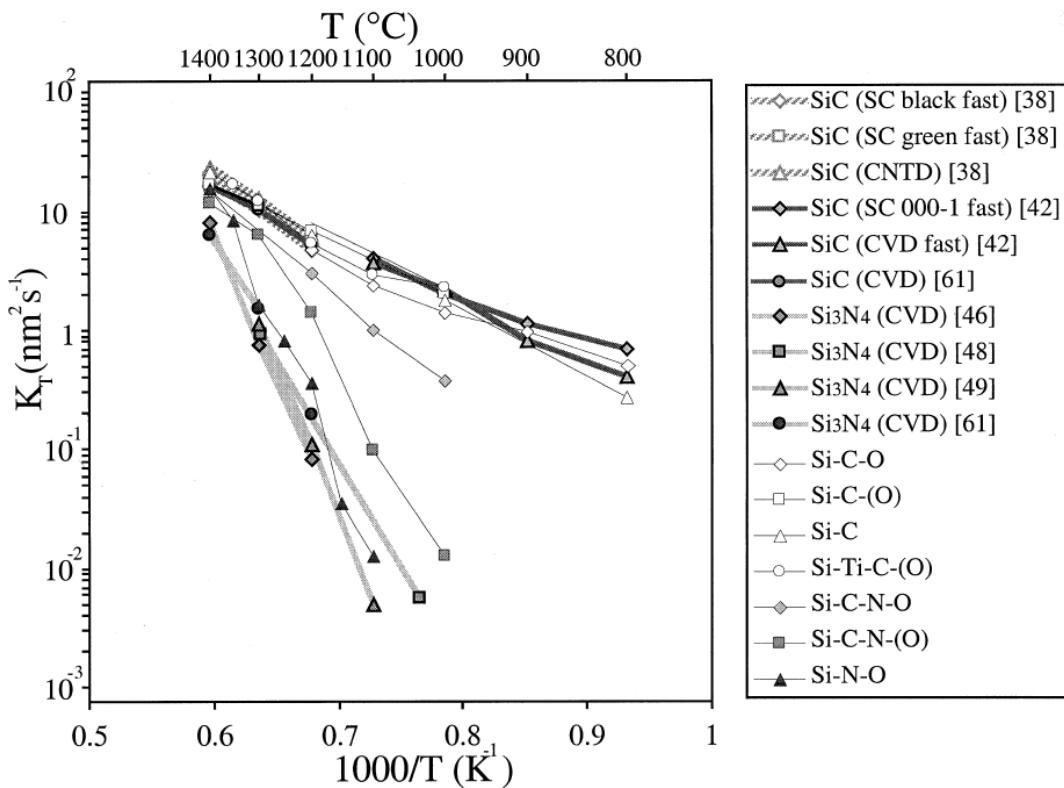


Figure 3. Constante cinétique de l'oxydation en régime parabolique dans l'oxygène pur de fibres Si-C-N-O et des composés cristallisés SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

L'oxydation de SiC et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se traduit par la formation d'une couche de  $\text{SiO}_2(\text{s})$  possédant a priori des caractéristiques microstructurales comparables. Cependant ces différences de vitesses d'oxydation pourraient être liées à la formation d'oxynitrule de silicium,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_{(\text{s})}$  ou  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z(\text{s})$  en sub-surface, lors de l'oxydation des systèmes contenant de l'azote, qui agirait comme une barrière supplémentaire de diffusion de l'oxygène, rendant ces fibres moins sensibles à l'oxydation que les fibres Si-C-O. Riche de ces informations, des tentatives de nitruration de la surface des fibres Si-C-O par l'ammoniac à haute température et sous pression atmosphérique ont été menées au LCTS [Lalanne, 2008].

Afin de simplifier les étapes d'élaboration du composite, nous avons opté pour le développement d'un revêtement combinant les propriétés de protection vis-à-vis de l'oxydation entre 450 et 650°C et d'interphase déviatrice de fissures entre les fibres et la matrice. Des 'solutions solides' de carbonitrule de bore possédant cette double caractéristique ont été élaborées par CVI. La composition, la microstructure ainsi que la résistance à l'oxydation des différents revêtements  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  ont été caractérisées. Par la suite, des microcomposites ont été élaborés avec pour objectif l'évaluation en tant qu'interphase des couches minces de  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  et la caractérisation de leur durée de vie en température et sous air ambiant. Les améliorations apportées ont été évaluées par comparaison aux performances d'une interphase de référence : le pyrocarbone, PyC.

Rapport GRATUIT



## **PARTIE I- LES FIBRES Si-C-O**

<b><i>CHAPITRE I- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE : LES FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM EX-POLYCARBOSILANE</i></b>	<b>P.13</b>
<b><i>CHAPITRE II- CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DES FIBRES Si-C-O DE PREMIERE GENERATION</i></b>	<b>P.39</b>
<b><i>CHAPITRE III- ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA PHASE Si-C-O</i></b>	<b>P.85</b>
<b><i>PARTIE I- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i></b>	<b>P.105</b>

## **PARTIE II- LES INTERPHASES H-B-C-N**

<b><i>CHAPITRE IV- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE : LES INTERPHASES DANS LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE ET LES ‘SOLUTIONS SOLIDES’ DE CARBONITRURE DE BORE</i></b>	<b>P.121</b>
<b><i>CHAPITRE V- MOYEN D’ELABORATION DES DEPOTS DE CARBONITRURE DE BORE HEXAGONAL (B-C-N) – ETUDE DU REACTEUR DE CVD</i></b>	<b>P.161</b>
<b><i>CHAPITRE VI- CARACTERISATION DES REVETEMENTS H-B-C-N ET DE MICROCOMPOSITES A INTERPHASE H-B-C-N</i></b>	<b>P.197</b>
<b><i>PARTIE I- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i></b>	<b>P.273</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>P.288</b>



## ***PARTIE I. LES FIBRES Si-C-O***

---



**CHAPITRE I- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE : LES FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM EX-POLYCARBOSILANE**

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Les fibres de première génération (Si-C-O)</b>	<b>15</b>
2.1	<i>Historique des fibres ex-polymères organosiliciés</i>	15
2.2	<i>Modes d'élaboration des fibres Si-C-O de faible diamètre (<math>\sim 10-14\mu\text{m}</math>)</i>	16
2.2.1	Etape de réticulation par oxydation contrôlée	16
2.2.2	Etape de pyrolyse	17
2.2.3	La famille de fibres Tyranno Si-X-C-O	17
2.3	<i>Microstructure des fibres Si-C-O : la fibre Nicalon</i>	19
<b>3</b>	<b>Limites des fibres Si-C-O et évolutions</b>	<b>22</b>
3.1	<i>Les fibres de 2<sup>ième</sup> génération (Si-C)</i>	22
3.2	<i>Les fibres de 3<sup>ième</sup> génération (SiC)</i>	25
<b>4</b>	<b>Synthèse</b>	<b>27</b>
<b>5</b>	<b>Propriétés mécaniques et comportement en température des fibres SiC</b>	<b>30</b>
5.1	<i>Propriétés mécaniques à température ambiante</i>	30
5.2	<i>Comportement des fibres à haute température sous atmosphère inerte</i>	34
5.3	<i>Comportement des fibres à haute température sous atmosphère oxydante</i>	37
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>37</b>



## ***CHAPITRE I- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE : LES FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM EX-POLYCARBOSILANE***

### ***1 Introduction***

Ce chapitre bibliographique retrace l'évolution du mode d'élaboration de trois générations de fibres SiC. Le passage d'une fibre dite amorphe (1<sup>ère</sup> génération) à une fibre cristalline (3<sup>ème</sup> génération) aura permis d'augmenter la tenue en température et la résistance à l'oxydation, au fluage et à la corrosion de ces matériaux, permettant ainsi la fabrication de composites à matrice céramique toujours plus performants.

### ***2 Les fibres de première génération (Si-C-O)***

Nous nous sommes intéressés tout particulièrement à la famille des fibres SiC de première génération dont le rapport propriétés/coût permettrait de fabriquer des pièces en CMC compétitives, sur le marché de l'aéronautique civile, face aux alliages de titane et aux superalliages. Une étude comparative approfondie de la microstructure des différentes fibres, Nicalon et Tyranno, a été menée. Elle permet de compléter la base de données sur les différents renforts fibreux susceptibles d'être sélectionnés pour la fabrication de pièces en CMC, dans le cadre du programme de recherche Arcoce.

#### ***2.1 Historique des fibres ex-polymères organosiliciés***

Les caractéristiques des céramiques, matériaux fragiles, irréguliers et contenant un grand nombre de défauts participant à la dispersion élevée de leurs propriétés mécaniques, semblent être incompatibles avec l'élaboration de fibres fines et flexibles ayant des diamètres de l'ordre de 10-20 $\mu\text{m}$ . Les recherches, initiés par Yajima et al. [Yajima, 1975], [Yajima, 1978] dans les années 1970, ont pourtant été le point de départ du développement de trois générations de fibres SiC, et sont à l'origine des travaux sur les composites thermo-structuraux SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>. Aujourd'hui, des composites à matrice en carbure de silicium (Cerasep®) sont produits avec ces fibres par la société française Snecma Propulsion Solide (SPS) du groupe Safran [Okamura, 2006], [Cavalier, 2009].

Les toute premières fibres en carbure de silicium, envisagées comme renfort de composites à matrice métallique, ont été élaborées dans les années 1960 par dépôt chimique en phase vapeur (à partir de chlorosilanes) sur une âme de tungstène (fibres produites par Sigma puis BP, ayant un diamètre de 100 $\mu\text{m}$ ) ou de carbone (fibres SCS-6 du fabricant Textron de 140 $\mu\text{m}$ ) chauffée par effet Joule. Ces fibres possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, cependant leurs diamètres compris entre 100 et 140 $\mu\text{m}$  est la raison de leur manque de flexibilité, et a limité leur utilisation au renfort unidirectionnel de métaux tels les alliages d'aluminium, de titane ou les intermétalliques [Ishikawa, 2005].

Par un procédé inspiré de la fabrication des fibres de carbone, qui sont élaborées depuis les années 1950-1960 par filage et carbonisation de précurseurs, polyacrylonitrile (PAN), des chercheurs ont développé des fibres SiC, par filage d'un précurseur organo-silicié à l'état fondu, le polycarbosilane (PCS) [Yajima, 1975], [Hasegawa, 1986] (**Figure I-1.**). Le PCS est lui-même obtenu par

déchloruration du diméthyldichlorosilane en présence de sodium, puis réarrangement dit de Kumada du diméthylpolysilane obtenu, en présence d'un catalyseur ou sous pression. Ce procédé permet d'élaborer des fibres homogènes en composition, à la surface lisse, permettant d'atteindre des contraintes à la rupture voisines de 3GPa. Elles sont de plus stables à haute température et dans un environnement oxydant. A l'échelle industrielle, la société japonaise Nippon Carbon Co. Ltd. a fabriqué et commercialisé, dès les années 1980, des fibres Si-C-O ex-PCS, ayant un diamètre inférieur à 15µm, sous le nom de Nicalon. En parallèle, la société japonaise Ube Industries Ltd., a travaillé au développement des fibres Si-Ti-C-O, de diamètre plus faible (8,5µm en moyenne) et de section plus uniforme [Fischbach, 1988], commercialisées sous le nom de Tyranno LoxM. Ces fibres sont obtenues à partir du polytitanocarbosilane (PTC) (PCS modifié par ajout d'alcoxyde de titane  $Ti(OR)_4$  avec  $R=C_nH_{2n+1}$ , [Yamamura, 1988], [Ishikawa, 1992] (Figure I-2.)) qui est plus facile à filer du fait de sa masse moléculaire plus élevée. L'introduction en très faible quantité d'éléments métalliques, de l'ordre de quelques pourcents atomiques, tel le titane, est une particularité de toutes les fibres de la marque Tyranno.

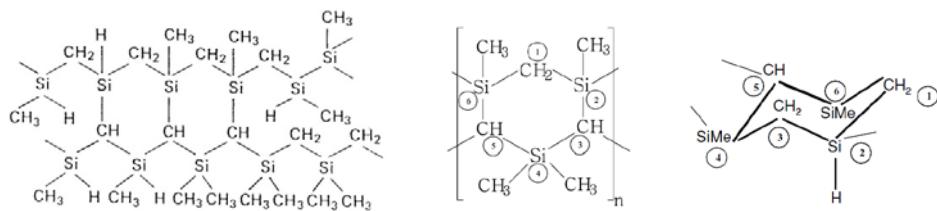


Figure I-1. Modèle de la structure chimique du polycarbosilane (PCS). Molécule composée de deux unités  $-\text{SiH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$  et  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2-$  [Narisawa, 1999], [Okamura, 2006], [Bunsell, 2006]

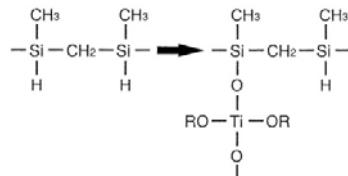


Figure I-2. Modèle de la structure chimique du polytitanocarbosilane (PTC) [Narisawa, 1999]

## 2.2 Modes d'élaboration des fibres Si-C-O de faible diamètre (~10-14µm)

### 2.2.1 Etape de réticulation par oxydation contrôlée

Avant que les fibres de PCS ne soient transformées en fibres inorganiques Si-C-O, par pyrolyse à ~1200°C sous gaz inerte, une étape de réticulation par oxydation ménagée du polymère à environ 100-200°C sous air (les groupements Si-H des chaînes moléculaires sont alors remplacés par des ponts siloxanes entre deux chaînes polymères (Figure I-3.)) est nécessaire pour réticuler les fibres « crues » et leur permettre de conserver leur forme lors de la pyrolyse [Shimoo, 1991]. Cette étape d'oxydation rend la fibre infusible mais présente l'inconvénient d'introduire dans la structure, de l'oxygène fortement lié qui demeure présent après l'étape de pyrolyse. [Yajima, 1975], [Ichikawa, 1986], [Okamura, 1987].

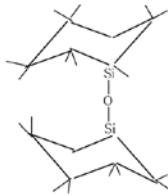


Figure I-3. Réticulation du PCS par oxydation, formation de ponts Si-O-Si [Bunsell, 2006]

### 2.2.2 *Etape de pyrolyse*

La pyrolyse entre 550°C et 800°C, du PCS réticulé sous air, entraîne la volatilisation sous forme de CH<sub>4</sub>(g) et H<sub>2</sub>(g) des groupements de faible masse moléculaire, présents en bout de chaînes. Des analyses FTIR et RMN ont confirmé ce résultat en mettant en évidence la diminution du nombre de liaisons Si-CH<sub>3</sub> et Si-H du matériau polymère qui évolue vers un matériau inorganique [Hasegawa, 1980], [Hasegawa, 1983], [Hasegawa, 1989]. Pendant la pyrolyse entre 800°C et 1000°C, le départ de H<sub>2</sub>(g) est observé et associé à la décomposition des nombreuses liaisons C-H restantes dans le PCS.

Au-dessus de 1000°C, des cristallites de SiC<sub>β</sub> commencent à croître dans une matrice amorphe Si-C-O. La présence de cristallites de SiC<sub>β</sub>, quand ils sont suffisamment petits, contribuent à l'augmentation à la fois de la densité, la rigidité et de la résistance mécanique des fibres. A plus haute température, la croissance du SiC<sub>β</sub> s'accompagne du départ de SiO et CO gazeux, provenant de la décomposition de la phase amorphe Si-C-O, ce qui diminue la densité de la fibre et crée des défauts de surface de taille micrométrique. Cette évolution structurale, étroitement liée au pourcentage d'oxygène de la fibre et activée par la température et le temps de pyrolyse, tend à diminuer les propriétés mécaniques des fibres Si-C-O [Mah, 1984], [Pysher, 1989], [Laffon, 1989], [Hasegawa, 1990].

Quand la température de pyrolyse dépasse les 1000°C, des précipités de carbone libre apparaissent également. Ils ont été mis en évidence par microscopie électronique en transmission (MET) et sont nommés unité structurales de bases (USB) [LeCoustumer, 1993]. Le carbone libre provient de la condensation des groupements méthyles présents dans le polymère précurseur. De manière générale, les fibres Tyranno contiennent plus de carbone libre que les fibres Nicalon. Ceci est lié à la présence de groupements alkyles dans le PTC [Berger, 1999]. Il a été observé que ces USB se concentrent autour des cristallites de carbure de silicium [Bouillon, 1991] et que leur structure évolue vers celle du graphite avec l'augmentation de la température de traitement thermique. De plus, on prête au carbone libre un rôle stabilisateur de la structure par limitation du réarrangement de la phase SiC<sub>β</sub> [Mah 1984].

### 2.2.3 *La famille de fibres Tyranno Si-X-C-O*

Dans le cas des fibres Tyranno LoxM, l'étape de réticulation par oxydation après filage est réalisée à 180°C. L'étape de pyrolyse est faite sous diazote au-dessus de 1000°C (1100°C [Suzuya, 1992]). Un suivi par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) de la pyrolyse du polytitanocarbosilane (PTC) a montré que les liaisons Ti-O du précurseur sont stables jusqu'à 700°C. A plus haute température, les liaisons stables sont les liaisons Ti-C. Les analyses suggèrent que comme le silicium, le titane est localisé dans la phase amorphe SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, dans un environnement mixte de type TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> [Sorarù, 1990].

La fibre qui en résulte contient environ 2% en masse de titane qui, selon les fabricants, permet d'offrir une meilleure résistance à l'oxydation du carbone par la formation de liaisons Ti-C et de retarder la cristallisation et la croissance des grains, ce qui permet de conserver une contrainte à rupture élevée à plus haute température. L'évolution de la taille des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  de la Tyranno LoxM a été observée après traitement thermique de 5h (suffisamment long pour atteindre un état stable) sous air à différentes températures jusqu'à 1500°C et comparée à la Nicalon NLM202 [Hochet, 1997], [Berger, 1999]. Les auteurs ont montré que la croissance des cristallites est plus rapide dans la fibre Tyranno LoxM que dans la fibre Nicalon NLM202. Ils expliquent que ce phénomène résulte de la dégradation plus rapide de la phase intergranulaire Si-Ti-C-O, probablement moins dense dans la fibre Tyranno LoxM que la phase Si-C-O dans la fibre Nicalon NLM202, facilitant ainsi l'évacuation des gaz de décomposition. De plus, la croissance des cristallites de TiC est plus rapide que celle de  $\text{SiC}_\beta$ . Des observations MET de fibres traitées à 1200°C pendant 5h confirment ce résultat [Hochet, 1997]. Après un traitement thermique de 5h sous argon à 1350°C et 1400°C et de 2h à 1500°C, Vahlas et al. ont montré que la fibre LoxM est stable jusqu'à 1350°C. Entre 1350 et 1400°C ils observent une croissance « abrupte » des cristaux de  $\text{SiC}_\beta$  de 2nm à 60nm, qui est également associée à l'oxydation du carbone libre et à la décomposition de la phase amorphe Si-C-O [Vahlas, 1993]. La dégradation thermochimique des fibres Nicalon et Tyranno LoxM est expliquée par une simulation thermodynamique du mélange SiC,  $\text{SiO}_2$  et C [Vahlas, 1994], [Vahlas, 1995a], [Vahlas, 1995b]. De plus, la Tyranno LoxM présente un mauvais comportement en milieu alcalin. Des traitements thermiques, sous air à 1000°C, après une immersion dans une solution aqueuse contenant NaCl (2% mass.), ont révélé une surface corrodée et une chute de plus de 95% de la valeur initiale de sa contrainte à la rupture [Kumagawa, 1997].

Remarque : Les fibres LoxM ont été utilisées pour fabriquer « un matériau composite » unidirectionnel avec un pourcentage de fibre très élevé et sans infiltration de matrice (Tyranno Hex). Cette « fibre composite » est fabriquée à partir d'un fil de Tyranno LoxM, pré-oxydé, pour que chaque fibre se recouvre d'une couche de silice superficielle, avant qu'une étape de pressage ne permette l'obtention d'un arrangement compact. La section des fibres prend ainsi une forme hexagonale et les porosités sont comblées par la silice et des particules de TiC. La contrainte à la rupture (mesurée par essais de flexion) est stable jusqu'à 1400°C sous air [Bunsell, 2000], [Ishikawa, 1995].

En 1996, Ube Industrie a mis sur le marché deux nouvelles fibres SiC, réticulées par oxydation et contenant du zirconium en faible proportion (1% massique de Zr en substitution contre 2% massique de Ti dans les fibres Si-Ti-C-O) : les fibres Tyranno ZM (~7,6% at. d'oxygène) et ZMI (~10% at. d'oxygène) [Yamamura, 1996], [Kumagawa, 1998], [Ishikawa, 1998a], [Kumagawa, 2000], [Kumagawa, 2001]. Une troisième fibre, la fibre ZX, est préparée par polymérisation du précurseur de la Tyranno ZM, avec un additif de zircon, lui-même préparé par voie sol-gel, puis pyrolysée à 1500°C sous diazote [Kumagawa, 2000], [Kumagawa, 2001]. Cette fibre présenterait une meilleure résistance à l'oxydation sous air sec et sous air humide à 1000-1500°C que les fibres Tyranno ZMI et Hi-Nicalon. Cependant, elle serait moins performante que ces dernières en résistance au fluage. Le polymère précurseur appelé polyzirconocarbosilane (PZC) a été élaboré par réaction, sous diazote au-dessus de 200°C, entre le PCS et un complexe à base de zirconium (le tétra-acétylacétonate de zirconium [Ishikawa, 1998a]) [Kumagawa, 1997]. La réaction de condensation entre les liaisons Si-H du PCS et les ligands du complexe de zirconium est à l'origine de la formation de liaisons Si-Zr dans le précurseur PZC alors que le PTC contient des liaisons Si-O-Ti (**Figure I-4.**).

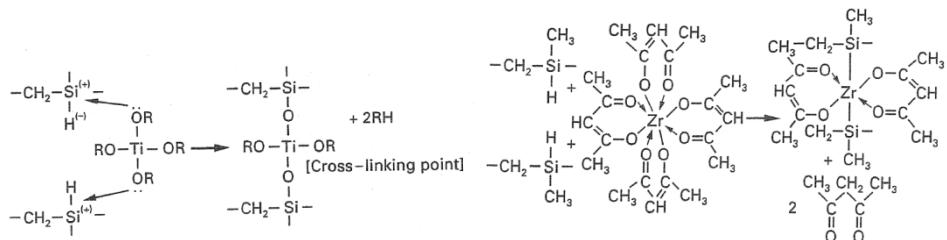


Figure I-4. Insertion de titane et de zirconium dans le PCS [Ishikawa, 1998a]

Les fibres sont ensuite comme pour les autres fibres réticulées sous air avec une augmentation progressive de la température jusqu'à 200°C, avant d'être pyrolyses sous diazote jusqu'à 1600°C (Tyranno ZM). Le zirconium a été introduit afin d'augmenter la stabilité des fibres SiC à plus hautes température [Yamaoka, 1999] et leur résistance à la corrosion, et pour prévenir de la diminution brutale des propriétés mécaniques tel que observé dans le cas de la Tyranno LoxM. Il a été démontré que les fibres produites à partir de PZC présentent une meilleure résistance en milieu alcalin que la fibre Tyranno LoxM contenant du titane [Kumagawa, 1997], ainsi qu'une meilleure résistance à l'oxydation [Yamaoka, 2001], [Ube Industries Ltd.].

A la même période, Ube Industries a produit, à partir de polyaluminocarbosilane (PAC), une fibre contenant un faible pourcentage d'aluminium Si-Al-C-O : la fibre Tyranno AM. Cette fibre est un intermédiaire dans le procédé de fabrication de la fibre Tyranno SA, qui est une fibre quasi-stoechiométrique de troisième génération. Le polyaluminocarbosilane est préparé à 300°C sous diazote par réaction de condensation des liaisons Si-H du PCS et des ligands de l'acétylacétonate d'aluminium(III) (Al(OR)<sub>3</sub>) [Yamamura, 1992]. Cette réaction permet d'augmenter la masse moléculaire du polymère et de former des liaisons Si-Al-Si. Le polymère est fondu et filé à 220°C, puis réticulé sous air à 160°C, avant d'être pyrolyisé sous atmosphère inerte à 1300°C pour former la fibre Si-Al-C-O, Tyranno AM [Ishikawa, 2005]. Les propriétés des fibres Si-(X)-C-O (avec X=Ti, Zr, Al) et de la Tyranno SA (3<sup>ième</sup> génération) ont été comparées après immersion dans une solution aqueuse de NaCl concentrée (26% mass.), suivie d'un traitement thermique de 2h sous air à 1000°C. Seules les fibres Tyranno AM et SA qui contiennent de l'aluminium ont conservé des propriétés mécaniques raisonnables. Une forte rugosité de surface induite par de la corrosion a été observée sur les fibres ZMI et Nicalon alors que les fibres contenant de l'aluminium conservent une surface lisse. Dans des conditions moins extrêmes (1-2% mass. NaCl), la fibre ZMI présente un meilleur comportement en résistance à la corrosion que la LoxM [Kumagawa, 1998].

Il apparaît ainsi, d'après l'ensemble des auteurs, que l'ajout d'hétéroéléments, même en très faible quantité, dans le polymère précurseur des fibres Si-C-O a une influence notable sur leurs propriétés mécaniques et leur réactivité chimique.

### 2.3 Microstructure des fibres Si-C-O : la fibre Nicalon

A l'échelle microscopique, des disparités existent entre les fibres provenant d'un même fil de Nicalon tant sur leur composition chimique [Simon, 1984a] que sur leur diamètre. Le lot de fibres Nicalon NLM202 étudié par M.-H. Berger [Berger, 1999] présente un diamètre moyen de 15,3µm avec un

écart type de  $2,5\mu\text{m}$ . Le diamètre des fibres Nicalon, qui varie également le long d'une même fibre, n'est pas parfaitement maîtrisé par les fabricants. Les fibres Tyranno ont généralement un diamètre plus régulier. Cette particularité rend les préformes Nicalon plus faciles à densifier que les préformes Tyranno. Les fils de ces dernières doivent être préalablement traités, pour écarter légèrement les fibres les unes des autres, afin de pouvoir procéder à une bonne infiltration de la phase gazeuse au cœur des fils et de la préforme.

Les fibres SiC de première génération étant en partie amorphes, il est impossible de caractériser leur microstructure, en ayant uniquement recours à la microscopie en transmission (MET) et à la diffraction des rayons X (DRX). La RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^{13}\text{C}$  permet d'obtenir des informations quantitatives sur la nature et la proportion des différents environnements chimiques du silicium ou du carbone. La microstructure de la fibre Nicalon série NL200 a été caractérisée en détail, à l'aide des informations obtenues par des techniques de caractérisation citées précédemment couplées avec les résultats obtenus par photoabsorption X (EXAFS) au seuil K du silicium. Une structure modèle du matériau a pu ainsi être proposée. [Laffon, 1989]

La microstructure de la toute première fibre étudiée, la fibre Nicalon NLP101 commercialisée en 1982 (environ 16% mass. en oxygène), est décrite comme un mélange de carbure de silicium amorphe contenant un excès de carbone libre (clusters de l'ordre de 2nm) et de la silice. La fibre Nicalon NLM102, également élaborée à cette période, est microcristalline et la taille moyenne de ses cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  est évaluée à 1,7nm. Cette dernière fibre était sensée contenir de la silice d'après certains auteurs et deux fois plus de carbone libre que la Nicalon NLP101 [Simon, 1984a].

Quatre ans plus tard, la série NL100 est remplacée par la série NL200. La fibre Nicalon NLM202, moins riche en oxygène (environ 12% mass.), a suscité la curiosité de nombreux chercheurs [Laffon, 1989], [Porte, 1989], [Le Coustumer, 1993]. A la fin des années 80, les fibres NLP101, NLM102 et NLM202 sont caractérisées par MET [Guigon, 1988], [Maniette, 1989]. Les auteurs concluent que l'ensemble de ces fibres présente une phase de carbure de silicium microcristallisé. La taille des domaines diffractants varie de 0,6 à 5nm selon la fibre. Certaines fibres présentent des ségrégations de carbone soit amorphe, soit turbostratique. Dès 1989, des travaux par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont révélé qu'une large proportion des atomes d'oxygène est présente dans la fibre sous forme d'une phase d'oxycarbure de silicium,  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  avec  $x+y=4$  (seulement une petite fraction de l'oxygène est présente dans la fibre sous forme de silice amorphe) [Porte, 1989]. Cette phase quasi-binaire, intermédiaire entre le  $\text{SiC}$  et  $\text{SiO}_2$ , et présente en grande proportion, est alors pressentie avoir une grande influence sur les propriétés des fibres. La phase oxycarbure de silicium est notée  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$  ou  $\text{SiO}_x\text{C}_{1-x/2}$  avec  $x'=2(1-x)$  avec  $0 < x < 1$  et  $0 < x' < 2$  [Bodet, 1996]. Cette expression représente l'évolution en composition de la silice au carbure de silicium en insérant du carbone dans le réseau tétraédrique de la silice amorphe. Par conséquent, les environnements chimiques possibles du silicium dans la fibre sont les suivants :  $\text{SiC}_4$ ,  $\text{SiC}_3\text{O}$ ,  $\text{SiC}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SiCO}_3$  et  $\text{SiO}_4$ .

La structure de la fibre Nicalon, commune à l'ensemble des fibres de première génération, est composée de trois phases :

- une phase cristalline constituée de nano-cristaux de SiC, de taille moyenne comprise entre 1 et 3 nm,

- une phase intergranulaire formée de tétraèdres  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ , avec  $X+Y=4$  constituant une phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ . L'ensemble des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  et de la phase  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  constitue ce qu'on appelle le continuum Si-C-O car il y a continuité chimique et de l'environnement tétraédrique du silicium entre la phase cristallisée de carbure de silicium et la phase amorphe intergranulaire,
- du carbone libre [Sasaki, 1987] (unités structurales de base, USB [LeCoustumer, 1993]) en pourcentage non négligeable, intercalé entre les tétraèdres du continuum Si-O-C. La fibre Nicalon présente un réseau de plans de graphène non continu associés en empilements de faible épaisseur (de l'ordre du nanomètre).

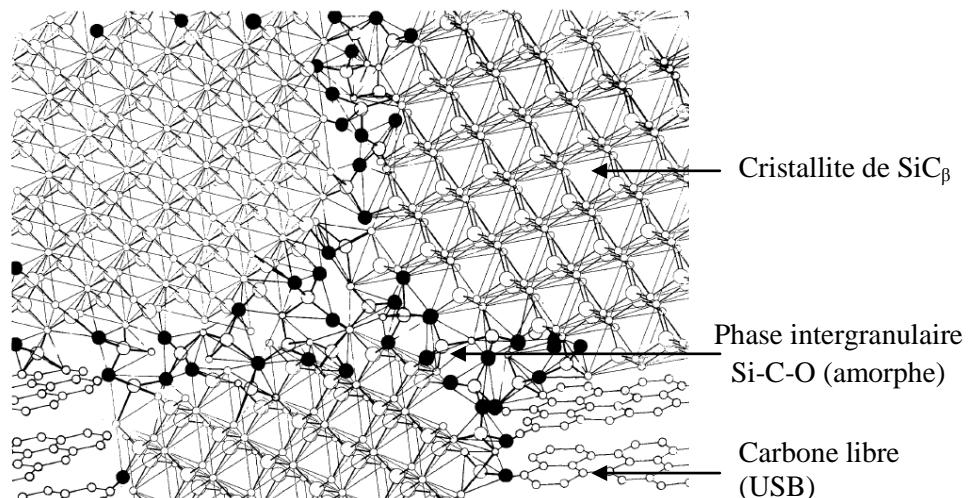


Figure I-5. Représentation schématique de la fibre Nicalon NL200 [Laffon, 1989]. Les cercles vides de gros diamètre représentent les atomes de silicium, les cercles vides de petit diamètre représentent les atomes de carbone et les cercles pleins les atomes d'oxygène.

Le modèle (**Figure I-5.**) montre que les cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  et le carbone libre peuvent tous les deux être liés à la phase intergranulaire Si-C-O. La microstructure de la fibre Nicalon NLM202 est décrite comme un « microcomposite » par P. LeCoustumer et al. qui s'appuient notamment sur les travaux de C. Laffon [Laffon, 1989]. P. LeCoustumer a cherché à quantifier la proportion de chaque phase, à évaluer leur densité et à déterminer la stoechiométrie de la phase amorphe Si-C-O. Selon ses calculs, la fibre Nicalon est un matériau triphasé constitué de 55% mass. de cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  de 1,6nm de diamètre moyen et de densité  $3,2\text{g.cm}^{-3}$ , de 40% mass. d'une phase intergranulaire  $\text{SiO}_{1,15}\text{C}_{0,85}$  de densité  $2,2\text{g.cm}^{-3}$  et de 5% mass. de carbone libre de densité  $2,26\text{g.cm}^{-3}$ . Le carbone libre est composé d'entités aromatiques isolées (2-3 plans de graphène empilés et présentant un désordre turbostratique), et mesure moins d'un nanomètre de diamètre ( $<0,8\text{nm}$  d'après les clichés MET en fond noir sur la  $d_{002}$  du carbone – limite de résolution du microscope en fond noir de 0,5nm) [LeCoustumer, 1993].

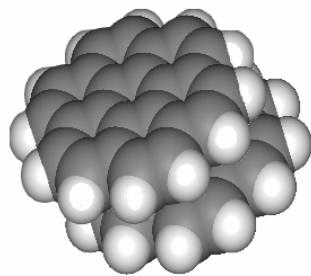


Figure I-6. Association possible de 2 molécules de coronène [LeCoustumer, 1993]. La dimension d'une molécule de dicoronène est de 0,74nm et le rapport du pourcentage atomique en hydrogène de bord de plan (atomes représentés en blanc) sur le pourcentage atomique en carbone (atomes représentés en gris) est égal à 0,5.

Connaissant le taux d'hydrogène de la fibre Nicalon (3,7% at.), LeCoustumer et al. ont calculé le taux de carbone libre (7,4% at. équivalent à 5% mass.), en supposant un modèle de carbone libre en dicoronène, c'est-à-dire présentant des structures planes de sept cycles polyaromatiques associés de formule  $C_{24}H_{12}$ . (**Figure I-6.**) Ils posent également comme hypothèse que l'ensemble de l'hydrogène réalise les terminaisons des plans de graphène [LeCoustumer, 1993]. Les auteurs citent des travaux de RMN pour valider leur modèle [Hommel, 1990]. Par conséquent, ce modèle implique que les USB ne soient pas liées chimiquement au continuum Si-C-O car les bords de plans sont saturés d'atomes d'hydrogène.

### 3 Limites des fibres Si-C-O et évolutions

#### 3.1 Les fibres de 2<sup>ième</sup> génération (Si-C)

L'oxygène, introduit dans les fibres de première génération pendant l'étape de réticulation sous air, n'est pas éliminé lors de la pyrolyse. Or sa présence limite la stabilité chimique et mécanique des fibres à haute température [Pysher, 1989], [Kim, 1991], [LeCoustumer, 1993], [Villeneuve, 1993]. La recherche de fibres, toujours plus performantes à plus haute température, a ainsi mené les chercheurs à développer une nouvelle méthode de réticulation pour réduire le pourcentage d'oxygène. Le mode de réticulation proposé, alors déjà bien connu en chimie des polymères, consiste à irradier le polymère précurseur par des particules (électrons) ou un rayonnement (rayons gamma) de haute énergie. Les groupements périphériques des macromolécules bombardées sont alors arrachés ce qui permet la formation de radicaux et la recombinaison entre les chaînes du polymère. Ce procédé génère le pontage de différentes chaînes sans introduction d'oxygène (**Figure I-7.**). Il permet ainsi d'accroître la stabilité thermique des fibres SiC.

En 1992, la société Nippon Carbon a produit la fibre Hi-Nicalon, avec un taux d'oxygène fortement réduit égal à 0,6% at. [Takeda, 1993], [Okamura, 1992], [Ishikawa, 1994], [Ichikawa, 1995] par réticulation par bombardement électronique sous balayage d'hélium, suivi d'un traitement thermique de 30min entre 300 et 500°C pour diminuer le nombre de radicaux libres présents dans la fibre de PCS

irradiée [Takeda, 1991], [Sugimoto, 1995], [Ichikawa, 2006]. La pyrolyse est réalisée jusqu'à 1300°C sous argon [Ichikawa, 2006].

La société Ube Industrie a élaboré par un procédé de réticulation similaire la Tyranno LoxE présentant un pourcentage en oxygène plus élevé (5,8-6,6%at.) que la Hi-Nicalon [Kakimoto, 1995]. Ce résultat est lié à la présence d'oxygène en moins grande quantité dans le PCS que dans le PTC (greffage de tétralkoxyde de titane  $Ti(OR)_4$  avec  $R=C_nH_{2n+1}$  au PCS) [Yamamura, 1988], [Fischbach, 1988], [Ishikawa, 1992], [Kakimoto, 1994].

Quelques années plus tard, la fibre Tyranno ZE a été élaborée à partir du précurseur PZC filé et réticulé par bombardement électronique. Le tétra-acétylacétonate de zirconium moins riche en oxygène que l'alcoxyde de titane a permis de développer des fibres de deuxième génération contenant environ 2%at. d'oxygène et 0,2%at. de zirconium. La fibre Tyranno ZE présente une bien meilleure résistance à l'oxydation que la fibre Tyranno LoxE. Mais le taux d'oxygène n'est pas leur seul paramètre à prendre en compte car il est à noter que la fibre ZM (7,6%at. en oxygène) est également plus résistante à l'oxydation que la LoxE [Kumagawa, 1997].

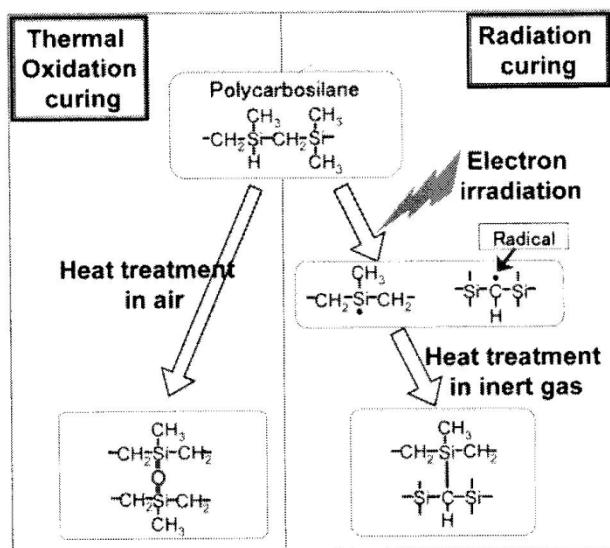


Figure I-7. Modèle de Réticulation [Okamura, 2006] Si-O-Si et Si-O-C ou Si-C. Des liaisons Si-H et C-H sont rompues et les radicaux des chaînes adjacentes se recombinent pour former des ponts Si-Si ou Si-C [Takeda, 1994].

Le procédé de réticulation par bombardement électronique, en diminuant la teneur en oxygène des fibres, est à l'origine d'une légère augmentation de la taille des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  par rapport aux fibres de première génération. Les cristaux de  $\text{SiC}_\beta$  sont de 2-5nm et présentent des fautes d'empilement, dans le cas de la Hi-Nicalon, et ils sont de 2nm en moyenne pour la LoxE et peuvent aller jusqu'à 5nm et 3-4nm pour la ZE [Berger, 1995]. La RMN du silicium a montré que la faible quantité d'oxygène présente dans la fibre Hi-Nicalon s'intègre majoritairement à des tétraèdres  $\text{SiC}_3\text{O}$  [Chollon, 1995]. Le pourcentage en oxygène, encore élevé dans la Tyranno LoxE, correspond bien à une faible taille de cristallites de  $\text{SiC}_\beta$ , bien que l'étape de réticulation ait été réalisée par bombardement électronique. De la même façon que dans la fibre Tyranno LoxM de première

génération, aucune phase cristallisée contenant du titane n'a pu être observée dans la Tyranno LoxE après élaboration. Le titane est probablement intégré au continuum amorphe, Si-Ti-O-C, dans lequel il se substitue partiellement aux atomes de silicium [Chollon, 1995]. En revanche, par traitement thermique, des précipités de TiC d'environ 20nm ont été observés dans la fibre LoxE. Des cristallites de zircone tétraédrique de taille semblable ont également été observés aux interfaces entre des grains de  $\text{SiC}_\beta$  et d'une couche de silice de surface dans la fibre ZE [Berger, 1998].

Un des points faibles des fibres de deuxième génération est qu'elles contiennent souvent plus de carbone libre que les fibres de première génération élaborées avec le même précurseur. En effet, la présence d'oxygène dans les fibres issues de la réticulation par oxydation, génère la volatilisation d'oxydes de carbone en début de pyrolyse, à environ 400-600°C, ce qui permet de réduire le pourcentage final en carbone dans la fibre céramique Si-C-O. Par exemple, les fibres Hi-Nicalon présentent un pourcentage de carbone libre de l'ordre de 21,7%at. [Bodet, 1995], [Bunsell 2005], [Bunsell, 2006] qui s'organise autour des cristallites de carbure de silicium (**Figure I-8.**). Il se compose d'un empilement de 4 à 10 plans de graphène, sa structure est de type turbostratique et sa taille moyenne est de l'ordre de 2nm. Des USB de 5nm ont été observés [Berger, 1999].

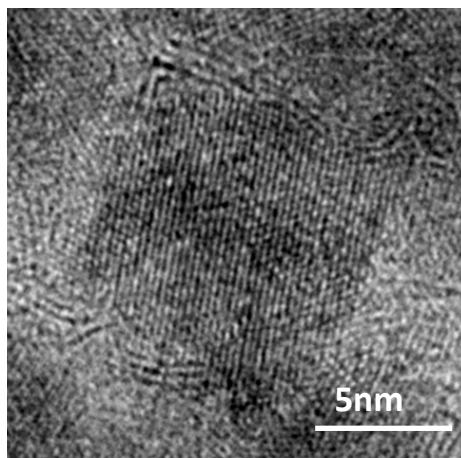


Figure I-8. Cliché MET en haute résolution de la fibre Hi-Nicalon présentant un cristallite de  $\text{SiC}_\beta$  entouré par une « cage » de graphène. Ces cristallites ont des tailles moyennes de 5nm (mais ils peuvent atteindre la taille de 20nm) et présentent des défauts d'empilement [Puyoo, 2012].

Le comportement en fluage des deux premières générations de fibres a été comparé. Le fluage des fibres de première génération [Jia, 1993] et de la Tyranno LoxE, contenant environ 6%at. d'oxygène, est contrôlé par la phase d'oxycarbure de silicium. Ces fibres sont sensibles au fluage, au-dessus de 1000°C, au-delà d'un certain seuil en contrainte [Simon, 1984b]. Aucune croissance de cristallite n'est observée lors des essais de fluage. La fibre Tyranno ZE (2%at. d'oxygène) qui contient moins d'oxygène que la Tyranno LoxE présente un meilleur comportement de résistance au fluage [Berger, 1998]. La fibre Hi-Nicalon, qui est constituée de plus gros grains (environ 5nm en moyenne) est encore plus résistante au fluage et un traitement thermique à l'origine de la croissance de ses cristallites permet d'augmenter encore ses propriétés. Le mécanisme de fluage proposé pour la Hi-Nicalon est un mécanisme de déformation par glissement aux joints de grains. Les plans de graphène entourant les cristallites jouent donc un rôle important dans le processus de fluage. Pour améliorer

encore la résistance au fluage, certaines équipes de chercheurs ont élaboré des fibres dont la composition chimique est proche de la stœchiométrie SiC.

### 3.2 *Les fibres de 3<sup>ième</sup> génération (SiC)*

Les fibres de troisième génération, qui sont constituées de SiC quasiment pur, sont stables chimiquement, résistantes au fluage et à l'oxydation. Ces fibres ont en commun leur densité élevée ( $\sim 3\text{g.cm}^{-3}$ ), leur module de Young élevé ( $\sim 400\text{GPa}$ ), une contrainte à la rupture comprise entre 2800 et 3200MPa, et une déformation à la rupture plutôt faible ( $\sim 0,7\%$ ) (la densité et le module de Young du SiC cristallisé sont respectivement de  $3,15\text{g/cm}^3$  et  $400\text{GPa}$  [Bunsell, 2006]).

Des fibres proches du SiC pur ont été développées au Japon : la fibre Hi-Nicalon S, de la société Nippon Carbon [Takeda, 1994], [Takeda, 1995], [Takeda, 1996], [Ishikawa, 1998b], [Ishikawa, 1998c] et la fibre Tyranno SA, de la société Ube Industries [Yamamura, 1996], [Kumagawa, 1998], [Ishikawa, 1998b], [Ishikawa, 1998c], [Nakayasu, 1999], et aux Etats-Unis : la fibre Sylramic, de la société Dow Corning [Lipowitz, 1995], [Lipowitz, 1997], [Yun, 1999] et enfin la fibre de SiCa Carborundum, de la société Carborundum Co [Frechette, 1991], [Biernacki, 1997].

La fibre Hi-Nicalon S est obtenue selon un procédé assez similaire à celui de la fibre Hi-Nicalon. Le polymère précurseur, le PCS, est réticulé par bombardement électronique sous hélium, puis, à la différence des fibres Hi-Nicalon, les fibres sont pyrolysées à une température proche de  $1600^\circ\text{C}$  sous atmosphère décarburante de dihydrogène [Takeda, 1994], [Ishikawa, 1995], [Ishikawa, 2000]. Ichikawa et al. précisent le mode d'élaboration et expliquent que le rapport C/Si est contrôlé en alternant pyrolyse sous  $\text{H}_2$  et pyrolyse sous Ar [Ishikawa, 2006]. Cette fibre, quasiment pure, contient environ 1%at. d'oxygène et environ 2%at. de carbone libre seulement avec une taille de cristallites comprise entre 50 et 150nm. Il est intéressant de noter que la présence de carbone libre en faible quantité aux points triples entre grains dans les fibres de troisième génération permet de ralentir la croissance des grains à haute température [Berger, 1998] et permet de conserver une forte ténacité. La fibre Hi-Nicalon S possède une excellente résistance au fluage et à l'oxydation et reste stable jusqu'à  $1600^\circ\text{C}$ .

La fibre Sylramic, dopée au bore à partir d'une phase gazeuse [Lipowitz, 1995], [Lipowitz, 1997], [Ishikawa, 2005], est « très probablement » obtenue à partir de la fibre de première génération, Tyranno LoxM (Si-Ti-C-O). Le bore est un agent de frittage qui permet la densification de la fibre pendant la réduction carbothermique et l'élimination de SiO et CO. Il évite ainsi la trop grande croissance des cristallites et la formation de porosités. Ce traitement, réalisé vers  $1600^\circ\text{C}$ , permet donc d'éliminer à la fois le carbone libre et l'oxygène et ainsi obtenir une fibre polycristalline proche de la stœchiométrie. La taille des grains de SiC est comprise entre 0,1 et  $0,5\mu\text{m}$  et ceux-ci sont associés à des petits cristallites de  $\text{TiB}_2$  et  $\text{B}_4\text{C}$ . La composition et la microstructure des fibres ne sont cependant pas homogènes en section. Les fibres peuvent contenir jusqu'à 0,5%at. d'oxygène et 5%at. de carbone libre à cœur [Dong, 2001].

La fibre Tyranno SA est deux fois moins chère que la fibre Hi-Nicalon S, en raison de son procédé de réticulation sous air, plus économique que le procédé de réticulation par bombardement électronique [Kumagawa, 1998], [Koyama, 2000], [Ishikawa, 2005]. Comme la fibre Sylramic, à partir d'une fibre

Si-Ti-C-O, elle est obtenue à partir de la fibre de première génération Tyranno AM, une fibre Si-C-O élaborée à partir de PCS dopé à l'aluminium, et contenant environ 14%at. d'oxygène et un excès de carbone libre [Ishikawa, 1998b], [Ishikawa, 1998c]. La pyrolyse est poursuivie entre 1500 et 1700°C sous argon [Shibuya, 1999], ce qui entraîne le dégagement des gaz de décomposition (SiO, CO) avant l'étape de frittage qui s'opère à une température supérieure à 1800°C [Ishikawa, 1998b], [Ishikawa, 1998c] (**Figure I-9.**). Comme le bore dans la fibre Sylramic, l'aluminium (0,5%at.) joue le rôle d'agent de frittage. La fibre Tyranno SA aurait, d'après Ube Industrie, une excellente résistance au fluege à très haute température [Ishikawa, 2005] et une meilleure résistance à la corrosion en milieu alcalin [Parthasarathy, 1995], grâce notamment à la présence d'aluminium. Cependant, la fibre Tyranno SA (taille de grains de 100-300nm), telle la fibre Sylramic, n'est pas homogène en composition et en microstructure dans sa section et peut contenir jusqu'à 0,5%at. en oxygène et 15%at. en carbone libre à cœur [Dong, 2001]. Sous argon, la valeur de sa contrainte à la rupture est conservée jusqu'à 2000°C et une légère perte de masse est observée à 2200°C [Ishikawa, 2005]. La stabilité thermique de la fibre Tyranno SA est probablement liée à l'absence de phase oxycarbure de silicium instable.

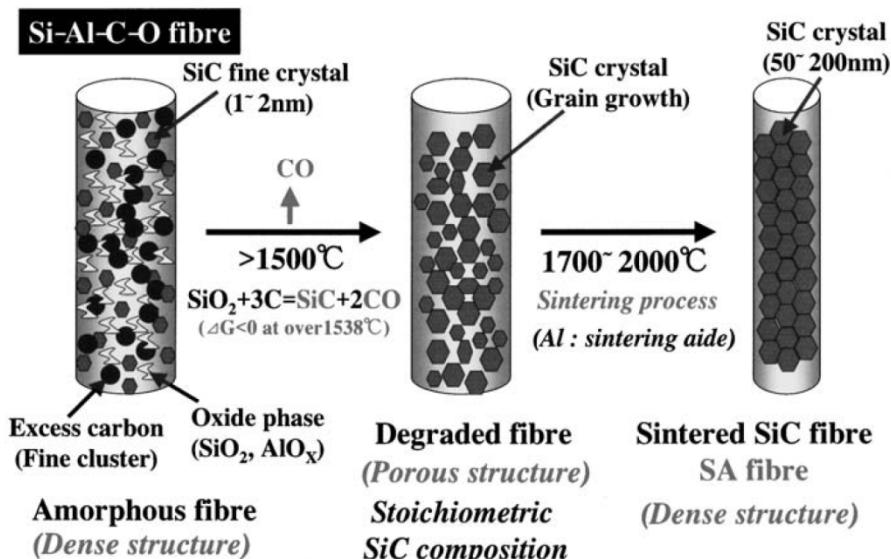


Figure I-9. Schéma représentant les transitions structurales d'une fibre Si-Al-C-O (Tyranno AM) à la fibre Tyranno SA [Ishikawa, 2005]

La fibre Carborundum est une fibre frittée à plus de 2000°C, qui est élaborée par extrusion d'un mélange de poudres submicrométriques de SiC et d'ajouts de frittage (B et C) additionné d'un polymère liant adapté. Cette fibre, bien qu'ayant des propriétés de résistance au fluege supérieures aux autres fibres de troisième génération, n'est pas tissable (du fait de son module de Young élevé et surtout de son diamètre élevé) et a une contrainte à rupture faible (environ 1000 MPa). Ceci a compromis sa commercialisation.

Les fibres de troisième génération ont une cinétique d'oxydation proche de celle du carbure de silicium monolithique et présentent l'avantage d'être bien plus résistantes à l'oxydation que les fibres de première génération à haute température ( $T \geq 1000^\circ\text{C}$ ). La fibre Hi-Nicalon S présente une meilleure

résistance au fluage que les fibres Sylramic et Tyranno SA, et conserve ses propriétés mécaniques jusqu'à 1400°C. Les hétéroéléments (Al, B et Ti) ont probablement une influence sur l'accroissement de la vitesse de fluage, par augmentation des vitesses de diffusion aux joints de grains. Cependant, cette génération de fibres reste très coûteuse et le meilleur rapport coût-performances dans la gamme de température 450-650°C revient bien évidemment aux fibres Si-C-O.

Remarque : Les fibres commerciales ou monofilaments base SiC sont assemblées en fils contenant entre 250 et 1600 monofilaments. Le fil est ensimé pour éviter qu'il ne foisonne pendant les manipulations. L'ensimage est une fine couche de polymère (PVA pour les Tyranno, PEA pour les Nicalon) qui peut être éliminée par combustion sous air (650°C pendant 10min). Ce traitement engendre généralement une légère oxydation de la surface des fibres. La couche de silice ainsi formée peut être dissoute par un traitement à l'acide fluorhydrique (bain de 4 min dans l'acide dilué à 10% puis bains de rinçage à l'eau distillée). Les fibres Nicalon NLM202 et NLM207 ne diffèrent que par leur ensimage.

#### 4 Synthèse

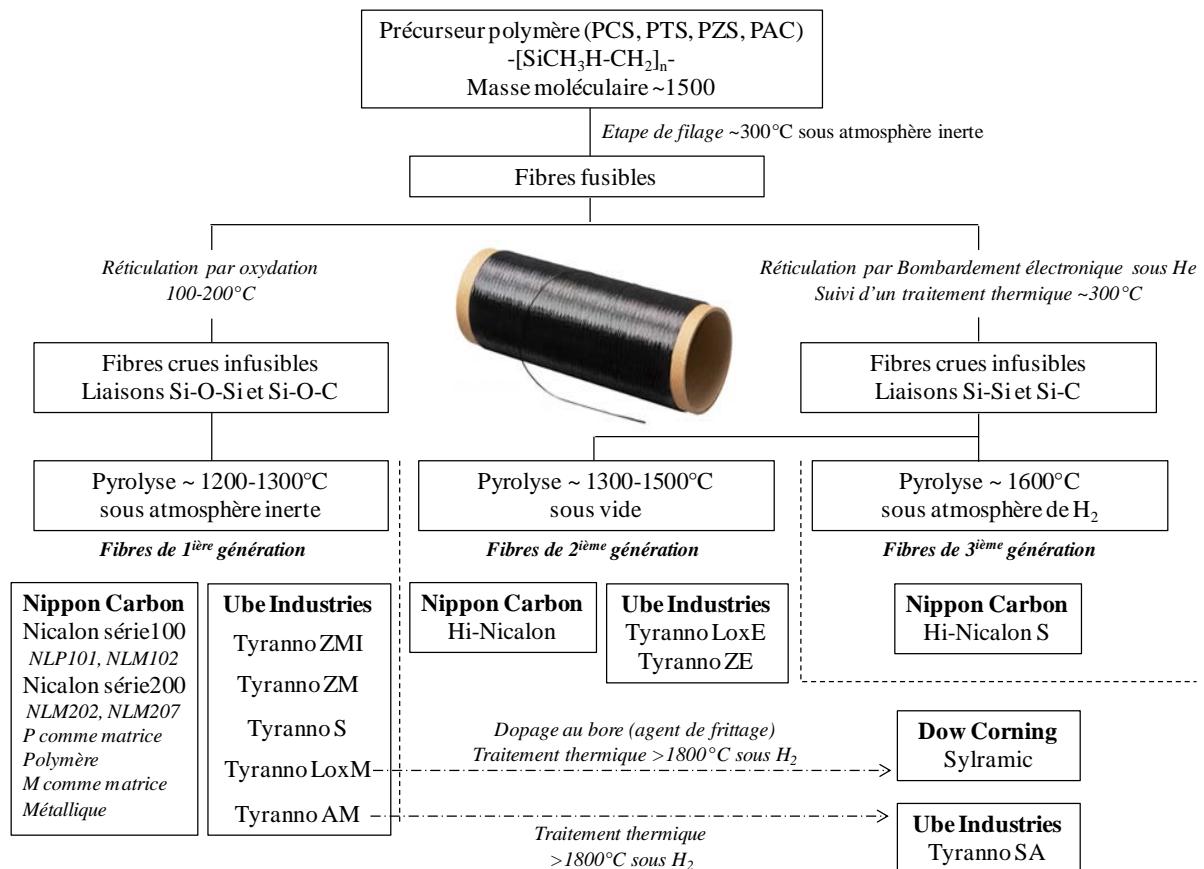


Figure I-10. Représentation des différents modes d'élaboration des principales fibres SiC ex-polymère.

Tableau I-1. Synthèse bibliographique du mode d'élaboration et des propriétés chimiques et structurales des trois générations de fibres SiC

Fibre	Fab.	Coût	Polym.	Rét.	T <sub>pyrolyse/frittage</sub> (°C)	Diam. (µm)	Fibre /fils	Densité	SiC $\beta$ (nm)	Composition chimique (%mass.)			
										Si	C	O	HE
<i>Fibres Si-C-O de première génération</i>													
Nicalon NLP101	NP	-	PCS	ox	~1200				1,1 <sup>32</sup>	58,3 60	30,4 27	11,1 <sup>19</sup> 13 <sup>10</sup>	-
Nicalon NLM102	NP	-	PCS	ox	~1200				1,7 <sup>32</sup>	54	34	12 <sup>10</sup>	-
Nicalon série NL200 (201, 202, 207)	NP	2000\$ <sup>10</sup> 1350€	PCS	ox	~1200 <sup>10</sup>	12 <sup>19</sup> 15,3±2,5 <sup>4</sup> 14 <sup>COI 3 5 6 7 16 17 19 21 22 23 29 31 33 34</sup> 15 <sup>15 18 26</sup>	250 <sup>19</sup> 500 <sup>COI 4 5 16 17 18 19 21 22 23 31 33 34</sup>	2,55 <sup>COI 4 5 6 7 9 10 15 16 17 18 19 21 22 23 29 31 33 34</sup> 2,56 <sup>12</sup> 2,6 <sup>26</sup>	~1 <sup>19 30</sup> 3 <sup>27 30</sup> 1,7 <sup>3 12</sup> 1,8 <sup>11</sup> ~2 <sup>9 21 27 35</sup> 2,2 <sup>17 29 33 34</sup> 1,6 <sup>18 25</sup>	57,2 57 56,6 54 58	32,7 32 31,7 37 30	10,1 <sup>22 23 31</sup> 12 <sup>COI 2 3</sup> 11,7 <sup>4 5 6 7 10 15 16 17 33 34</sup> 9 <sup>10</sup> 12 <sup>2 3</sup>	-
Tyranno LoxM	Ube	1250 <sup>10</sup> 775€	PTC	ox	~1200 <sup>10</sup> ~1300 <sup>8</sup>	8,5 <sup>6 7 15</sup> 8,5±1,2 <sup>4</sup> 11 <sup>UBE 29 22 23 31</sup> 8&11 <sup>21</sup> 12 <sup>26</sup>	1600 <sup>4</sup> 800 <sup>UBE 22 23 31</sup>	2,48 <sup>UBE 21 22 23 29 31</sup> 2,37 <sup>4 6 7 9 10 15 2,4<sup>26</sup></sup>	1,4 <sup>23 23 31 2<sup>4</sup></sup>	55,4 55 54	32,4 32 31,6	10,2 <sup>22 23</sup> 11 <sup>UBE</sup> 12,4 <sup>4 6 7 9 10 15</sup>	2(Ti) <sup>31</sup>
Tyranno ZMI	Ube	920€	PZC	ox	~1300	11 <sup>UBE 6 22 23 24 29 31</sup> 8&11 <sup>21</sup>	800 <sup>UBE 22 23 24 31</sup>	2,48 <sup>6 21 22 23 24 29 31</sup>	2 <sup>23 31</sup>	56,6 56	34,8 34	7,6 <sup>22 23</sup> 9 <sup>UBE 24</sup>	1(Zr)
Tyranno ZM	Ube	1500\$ <sup>10</sup>	PZC	ox	~1300 <sup>10</sup>	11 <sup>10 22</sup>	800 <sup>22</sup>	2,48 <sup>9 10 22</sup>	2 <sup>23</sup>	55,3 57	33,9 34,5	9,8 <sup>22</sup> 7,5 <sup>10 23</sup>	1(Zr)
Tyranno ZX-1 Tyranno ZX-2	Ube	-	PZC	ox	1500 <sup>24</sup>	11 <sup>24</sup>	800 <sup>24</sup>	2,48 <sup>24</sup> 2,42 <sup>24</sup>	~2 <sup>24</sup>	56,5 53,6	35 34,8	7,9 <sup>24</sup> 10,6 <sup>24</sup>	1(Zr) Zircon (6&25)
Tyranno S	Ube	590€	PTC	ox		8,5 <sup>UBE</sup>	1600 <sup>UBE</sup>	2,35 <sup>UBE</sup>		50	30	18 <sup>UBE</sup>	2(Ti)
Tyranno AM	Ube	-	PAC	ox	1500 <sup>31</sup>	11 <sup>23 31</sup>	800 <sup>23 31</sup>	2,42 <sup>23 31</sup>	1,8 <sup>23 31</sup>	53,4	33,8	12 <sup>31</sup>	<2(Al)

Fibres Si-C-(O) de deuxième génération														
Hi-Nicalon	NP	8000\$ <sup>10</sup>	PCS	e-	1500 <sup>8</sup> 1300 <sup>10</sup>	14 <sup>NC COI 1 5 6 7 14 16 17 21 24 26 29 33 34</sup>	500 <sup>NC COI 1 4 5 16 17 24 33 34</sup>	2,74 <sup>NC COI 1 2 4 5 6 7 10 14 15 16 17 21 29 33</sup>	5 <sup>8 12- 17 12</sup>	62	37	0,5 <sup>NC COI 2 3 4 5 6 7 10 14 15 16 17 19 24 33 34</sup>	-	
Tyranno LoxE (TE)	Ube	-	PTC	e-	1300 <sup>8 10</sup>	11,8±1,7 <sup>4</sup> 11 <sup>3 6 10 15 22</sup>	500 <sup>13</sup> 400 <sup>4 22</sup>	2,37 <sup>12</sup> 2,55 <sup>22</sup> 2,39 <sup>3 4 6 7 9 10 15</sup>	2 <sup>3</sup> 2-5 <sup>4</sup> 2-3 <sup>13</sup> 3-4 <sup>12</sup> 1,2 <sup>12</sup>	54,8 55 55,4 54,5 55	37,5 37,5 37,6 38,6 38	5,8 <sup>4 6 7 15</sup> 5,5 <sup>10</sup> 5 <sup>3 22 23</sup> 4,7 <sup>12</sup> 5 <sup>UBE 12</sup>	1,9(Ti) <sup>4 6 15</sup> 2(Ti) 2,3(Ti) <sup>12</sup> 2,0 <sup>UBE 12</sup>	
Tyranno ZE	Ube	-	PZC	e-	1300 <sup>10</sup>	11 <sup>6 10 21 22</sup> 13 <sup>3</sup>	400 <sup>22</sup>	2,55 <sup>3 6 10 21 22</sup>	3,5 <sup>3</sup>	58,5 58,9	38,5 38,4	2 <sup>3 9 10</sup> 1,7 <sup>6 22</sup>	1(Zr)	
Fibres SiC quasi-stæchiométriques de troisième génération														
Hi-Nicalon S	NP	13000\$ <sup>10</sup>	PCS	e-	>1500 <sup>10</sup>	12 <sup>13 7 14 10 14 16 17 21 29 33 34</sup>	500 <sup>16 17 33 34</sup>	3,0 <sup>7 14 16 17 21 29 33 34</sup> 3,10 <sup>9 10</sup>	10,9 <sup>17 29 33</sup> 20 <sup>4</sup> 50 <sup>8 9</sup>	68,9	30,9	0,2 <sup>9 16 10 14 16 17 33 34</sup>	-	
Tyranno SA	Ube	(SA3) 5000\$ <sup>10</sup>	PAC	ox	1800 <sup>23</sup> >1700 <sup>10</sup>	10 <sup>3 7 14 22 26 31</sup> ; 7,5 <sup>UBE 29</sup> ; 11(SA1) ; 7,5(SA3) <sup>10</sup> ; 8&10 <sup>21</sup>	800 <sup>23 31</sup> ; 1600 <sup>UBE</sup>	3,0 <sup>7</sup> 3,10 <sup>UBE 29</sup> 3,02 <sup>3 9 14 22 31</sup> <sub>SA1</sub> ; 3,1 <sub>SA3</sub>	38 <sup>29 23 31</sup> 38 ; 100- 300 <sup>3 9 23</sup> 200 <sup>3</sup> 100-400 <sup>4</sup>	67 67,8 68	31 31,3 32	<1 <sup>UBE</sup> ~0,3 <sup>14 23 31</sup> 0 <sup>3 9 10</sup>	<2(Al) 0,6 <sup>10</sup>	
Sylramic	DC	10000\$ <sup>10</sup>	PTC	ox	>1700°C	10,4 <sup>14</sup> 10 <sup>7 10 21 26 29</sup>	500 <sup>26</sup>	3,06 <sup>14</sup> 3,1 <sup>7 26 29</sup> 3,05 <sup>9 10</sup>	40-60 <sup>29</sup> 60-90 <sup>26</sup> 200 <sup>9</sup> 100- 500 <sup>26</sup>	67 66,6	29 28,5	0,8 <sup>9 10</sup> 0,8 <sup>14</sup>	(2,1Ti- 2,3B-0,4N)	
Carborundum	Carb. Co.					30 <sup>14</sup>								

## Références bibliographiques :

- |                        |                     |                    |                     |
|------------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 1 [Bansal, 1998]       | 6 [Bunsell, 1999]   | 11 [Chauvet, 1992] | 16 [Ichikawa, 2000] |
| 2 [Berger, 1995]       | 7 [Bunsell, 2000]   | 12 [Chollon, 1995] | 17 [Ichikawa, 2006] |
| 3 [Berger, 1998]       | 8 [Bunsell, 2002]   | 13 [Chollon, 1998] | 18 [Ishikawa, 1987] |
| 4 [Berger, 1999]       | 9 [Bunsell, 2005]   | 14 [Dong, 2001]    | 19 [Ishikawa, 1994] |
| 5 [Bodet, 1995]        | 10 [Bunsell, 2006]  | 15 [Hochet, 1997]  | 20 [Ishikawa, 1998] |
|                        |                     |                    |                     |
| 21 [Ishikawa, 2005]    | 26 [Lipowitz, 1995] | 31 [Shibuya, 1999] |                     |
| 22 [Kumagawa, 1997]    | 27 [Maniette, 1989] | 32 [Simon, 1984a]  |                     |
| 23 [Kumagawa, 1998]    | 28 [Mazerat, 2012]  | 33 [Takeda, 1995]  |                     |
| 24 [Kumagawa, 2000]    | 29 [Okamura, 2006]  | 34 [Takeda, 1996]  |                     |
| 25 [LeCoustumer, 1993] | 30 [Sasaki, 1987]   | 35 [Vahlas, 1994]  |                     |

Avec \$ pour US\$/kg, € pour €/kg, HE Hétéroéléments, NP Nippon Carbon Ltd. (Japon), Ube Ube Industries Ltd. (Japon), DC Dow Corning Ltd. (USA), Carb. Co. Carborundum Co., COI COI Ceramics, Inc., SGDZ sol-gel-derived zircone

## 5 Propriétés mécaniques et comportement en température des fibres SiC

### 5.1 Propriétés mécaniques à température ambiante

Les trois générations de fibres SiC présentent un comportement mécanique linéaire-fragile. Les faciès de rupture sont de type vitreux dans le cas des fibres Nicalon et Hi-Nicalon. Des petits grains sont observés sur les faciès de rupture de la Hi-Nicalon de Type S (**Figure I-11.**). Leur contrainte à la rupture est comprise entre 1500 et 3500MPa, leur pourcentage de déformation à la rupture est très faible et compris entre 0,6 et 1,9% et leur module de Young varie entre 150 et 450GPa.

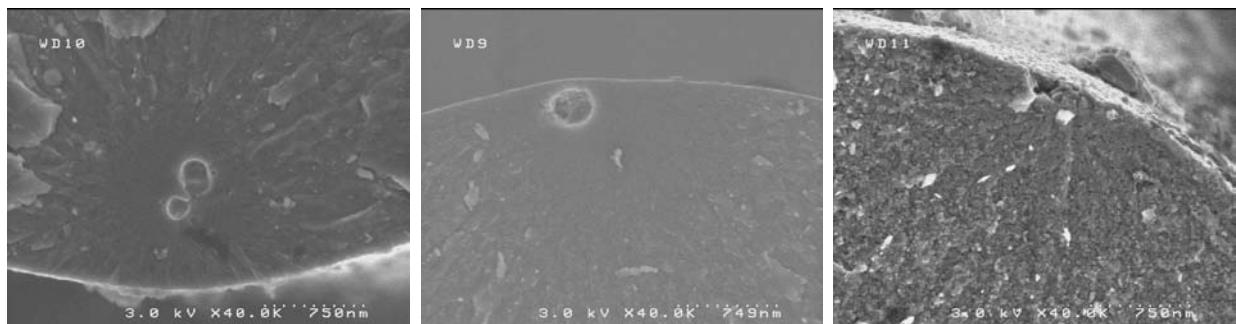


Figure I-11. Faciès de rupture des trois générations de fibres Nippon Carbon Ltd. (Grossissement 40kx)

Tableau I-2. Comparaison des propriétés des fibres de Nippon Carbon Ltd. [Ichikawa, 2000]

+++ excellent ++ bon + moyen	Nicalon Si-C-O	Hi-Nicalon Si-C	Hi-Nicalon S SiC
C/Si	1,31	1,39	1,05
O (% mass.)	12	0,5	0,2
$\sigma^R$ (GPa)	3,0	2,8	2,6
E (GPa)	200	270	420
$\varepsilon$ (%)	1,3	1,0	0,6
Stabilité thermique (°C)	1200	1800	1800
Résistance à l'oxydation	+	+	++
Résistance au fluege	+	++	+++

La recherche d'une fibre ayant une stabilité thermique accrue a mené les fabricants à diminuer de manière significative la concentration en oxygène (résultant de la formation d'une phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  instable au-dessus de 1100°C) et en carbone libre (sensé être plus sensible à l'oxydation et au fluege). Ces recherches ont abouti au développement de fibres SiC quasiment pures plus rigides. Ceci se traduit par une augmentation de leur module de Young et une diminution de leur déformation à la rupture. Dans le but d'obtenir un bon compris entre rigidité et contrainte à la rupture, les fabricants figent la microstructure des fibres dans un état métastable qui est par conséquent susceptible d'évoluer lors de traitements thermiques [Berger, 1998], [Berger, 1999].

Tableau I-3. Synthèse bibliographique des propriétés physiques et mécaniques des trois générations de fibres SiC

Fibre	$\sigma^R$ (GPa)	E (GPa)	$\varepsilon^R$ (%)	CTE ( $10^{-6}/K$ )	Résistivité spécifique ( $\Omega.cm$ )	Conductivité thermique (W/m.K)		Chaleur spécifique (J/g.K)		Stabilité thermique ( $^{\circ}C$ )
						25°C	500°C	25°C	500°C	
<i>Fibres Si-C-O de première génération</i>										
Nicalon NLP101	2,2 <sup>28</sup> 1,84 <sup>32</sup>	180 <sup>28</sup> 134 <sup>32</sup>	1,2 <sup>28</sup>							1000 <sup>COI</sup> 1200 <sup>36</sup>
Nicalon NLM102	2,6 <sup>28</sup> 1,49 <sup>32</sup>	180 <sup>28</sup> 144 <sup>32</sup>	1,4 <sup>28</sup>							1000 <sup>COI</sup> 1200 <sup>36</sup>
Nicalon série NL200 (201, 202, 207)	2,0 $\pm$ 0,7 <sup>4</sup> 2,0 <sup>6 7</sup> 2,7 <sup>18</sup> 2,9 <sup>22 23 26 31</sup> 2,8 <sup>28</sup> 3 <sup>COI 5 9 10 16 17 19 21 29 33 34</sup>	190 <sup>4 6 7 26</sup> 205 <sup>22 23 31</sup> 210 <sup>COI 28</sup> 220 <sup>5 9 16 17 19 21 29 33 34</sup> 200 <sup>10 18</sup>	1,1 $\pm$ 0,4 <sup>4</sup> 1,05 <sup>6 7</sup> 1 <sup>9</sup> 1,3 <sup>28</sup> 1,4 <sup>5 9 16 17 19 21 22 23 29 31 33 34</sup> 1,5 <sup>26</sup>	3,1 <sup>18 19</sup> 3,9(ppm/ $^{\circ}C$ ) <sup>COI</sup> 3,2 <sup>(25-500°C) 10 16 21 29</sup>	$10^3$ - $10^{4/5 16 17 19 21}$ 29 33 34 $10^3$ <sup>COI</sup>	2000 <sup>22</sup> 2,97 <sup>COI 16 17 21 29</sup> 3 <sup>10</sup>	1,45 <sup>23 31</sup> 2,20 <sup>COI 16 17 21 29</sup>	0,71 <sup>COI 16 17</sup> 0,732 <sup>23 31</sup>	1,17 <sup>COI 16 17</sup>	1300 <sup>23</sup> 1200 <sup>16 17 18</sup> 1000 <sup>COI</sup>
Tyranno LoxM	2,5 $\pm$ 0,8 <sup>4</sup> 2,5 <sup>6 7 9</sup> 3 <sup>28</sup> 3,3 <sup>UBE 10 21 22 23 29 31</sup> 3,2 <sup>26</sup>	180 <sup>4 6 7 26</sup> 200 <sup>28</sup> 187 <sup>UBE 9 21 22 23 29 31</sup> 185 <sup>10</sup>	1,4 $\pm$ 0,5 <sup>4</sup> 1,4 <sup>6 7</sup> 1,5 <sup>28</sup> 1,8 <sup>UBE 21 22 23 26 29 31</sup>	3,1(ppm/ $^{\circ}C$ ) <sup>10 21</sup>	30 <sup>21 22</sup>		1,35 <sup>23 31</sup> 1,5 <sup>10</sup> 1,4 <sup>UBE 29</sup>	0,735 <sup>23 31</sup>		1300 <sup>23</sup> 1000 <sup>COI</sup>
Tyranno ZMI	3,1 <sup>28</sup> 3,4 <sup>UBE 6 21 22 23 24 29</sup>	200 <sup>UBE 6 21 22 23 24 29</sup>	1,5 <sup>28</sup> 1,7 <sup>UBE 6 21 22 23 24 29</sup>	4 <sup>TA-1000°C, 21 24 29</sup>	2 <sup>21 22</sup>	2,52 <sup>21 23 24 31</sup> 2,5 <sup>UBE 29</sup>	0,709 <sup>23 24</sup> 31		1000 <sup>COI</sup>	
Tyranno ZM	3,3 <sup>22</sup> 3,4 <sup>10 28</sup>	192 <sup>22</sup> 220 <sup>28</sup> 200 <sup>10</sup>	1,7 <sup>22</sup> 1,6 <sup>28</sup>	4,0 <sup>(TA-1000°C, UBE)</sup>	10 <sup>22</sup>	2,5 <sup>10</sup>			1000 <sup>COI</sup>	
Tyranno ZX-1 Tyranno ZX-2	3 <sup>24</sup>	195 <sup>24</sup> 180 <sup>24</sup>	1,5 <sup>24</sup> 1,7 <sup>24</sup>							
Tyranno S	3,3 <sup>UBE</sup>	180 <sup>28</sup> 170 <sup>UBE</sup>	1,8 <sup>28</sup> 1,9 <sup>UBE</sup>	3,1 <sup>(TA-500°C, UBE)</sup>		1,0 <sup>UBE</sup>			1000 <sup>COI</sup>	
Tyranno AM	2,8 <sup>28 23 31</sup>	180 <sup>28 23 31</sup>	1,6 <sup>28 23 31</sup>						1300-1700 <sup>23</sup> 1000 <sup>COI</sup>	

Fibres Si-C-(O) de deuxième génération										
Hi-Nicalon	2,6 <sup>±0,4</sup> <sup>4</sup> 2,6 <sup>6</sup> <sup>7</sup> 2,85 <sup>2</sup> 2,8 <sup>NC COI 1 5 9 10 14 16 17 21</sup> <sup>24 26 29 33 34</sup>	260 <sup>4</sup> 263 <sup>6</sup> <sup>7</sup> 269 <sup>NC 1</sup> 300 <sup>2 28</sup> 270 <sup>COI 5 9 10 14 16</sup> <sup>17 21 24 26 29 33 34</sup>	1,0 <sup>±0,1</sup> <sup>4</sup> 0,95 <sup>2</sup> 1,0 <sup>NC 5 6 7 9 16 17</sup> <sup>21 24 26 28 29 33 34</sup> 1,04 <sup>14</sup>	3,5 <sup>25-500°C, NC 1 10 16</sup> <sup>17 21 24</sup>	1,4 <sup>NC COI 5 16 17 21</sup> <sup>29 33 34</sup>	8 <sup>10</sup> 7,77 <sup>NC COI 16</sup> <sup>17 21 24 29</sup>	10,1 <sup>NC COI</sup> <sup>16 17 21 29</sup>	0,67 <sup>COI 1</sup> <sup>16 17 24</sup>	1,17 <sup>NC COI</sup> <sup>1 16 17</sup>	1200 <sup>NC</sup> 1800 <sup>16 17</sup>
Tyranno LoxE (TE)	2,9 <sup>±0,6</sup> <sup>4</sup> 3 <sup>28</sup> 2,9 <sup>6 7 9 10</sup> 3,4 <sup>22</sup>	199 <sup>6</sup> <sup>7</sup> 200 <sup>4 9 10 28</sup> 206 <sup>22</sup>	1,5 <sup>±0,3</sup> <sup>4</sup> 1,45 <sup>6</sup> <sup>7</sup> 1,5 <sup>28</sup> 1,7 <sup>22</sup>		0,8 <sup>22</sup>					1300 <sup>13</sup>
Tyranno ZE	3,3 <sup>28</sup> 3,5 <sup>6 10 21 22</sup>	230 <sup>28</sup> 233 <sup>6 10 21 22</sup>	1,4 <sup>28</sup> 1,5 <sup>6 21 22</sup>		0,3 <sup>21 22</sup>					
Fibres SiC quasi-stœchiométriques de troisième génération										
Hi-Nicalon S	2,5 <sup>7 9 14</sup> 2,6 <sup>16 17 21 29 33 34</sup>	408 <sup>14</sup> 375 <sup>7</sup> 400 <sup>9</sup> 470 <sup>28</sup> 420 <sup>16 17 29 33 34</sup> 410 <sup>21</sup>	0,63 <sup>14</sup> 0,65 <sup>7</sup> 0,6 <sup>9 16 17 21 28 29</sup> <sup>33 34</sup>	5,1 <sup>17</sup>	0,1 <sup>16 17 21 33 34</sup>	18,4 <sup>16 21 29</sup> 18 <sup>10</sup> 24,1 <sup>17</sup>	16,3 <sup>16 21 29</sup> 17,6 <sup>17</sup>	0,70 <sup>16 17</sup>	1,15 <sup>16 17</sup>	1800 <sup>16 17</sup>
Tyranno SA	2,5 <sup>7</sup> 2,8 <sup>UBE (SA1-10) 9 21 23 29 31</sup> 2,9 <sup>(SA3-10)</sup> 2,8-3,0 <sup>23</sup> 2,84 <sup>14</sup>	330 <sup>7</sup> 375 <sup>9 10</sup> 380 <sup>UBE 29</sup> 420 <sup>23 31</sup> 410 <sup>21</sup>	0,75 <sup>7</sup> 1,45 <sup>9</sup> 0,7 <sup>UBE 21 23 29 31</sup>	4,5 <sup>(TA-1000°C, UBE 21</sup> <sup>29)</sup>		64,6 <sup>21 23 31</sup> 65 <sup>UBE 10</sup> 64 <sup>23</sup>	0,669 <sup>23 31</sup>			1800 <sup>UBE 23</sup>
Sylramic	3 <sup>7 21</sup> 2,8 <sup>26 29</sup> 3,2 <sup>9 10</sup>	303 <sup>14</sup> 390 <sup>7</sup> 400 <sup>9 10 29</sup> 420 <sup>21</sup> 400-430 <sup>26</sup>	0,94 <sup>14</sup> 0,75 <sup>7</sup> 0,8 <sup>9</sup> 0,7 <sup>21 26 29</sup>	5,4 <sup>(TA-1000°C, 10 29)</sup>		40-45 <sup>21 29</sup> 46 <sup>10</sup>				
Carborundum	1,25 <sup>14</sup>									
SiC (CVD)	0,2	450 <sup>26</sup> 400-450	-	4,5						

TA Température Ambiante

## 5.2 Comportement des fibres à haute température sous atmosphère inerte

La contrainte à la rupture des fibres de première génération décroît progressivement avec l'augmentation de la température, dès que la température de traitement dépasse 1000-1100°C. Ce phénomène est associé à la croissance des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  et au départ de  $\text{CO(g)}$  et  $\text{SiO(g)}$ , formés par la décomposition de l'oxycarbure. Ce phénomène provoque la formation de défauts de taille d'autant plus larges que le taux d'oxygène et que la température de traitement sont élevées. C'est la présence de ces défauts qui est responsable de la chute de la contrainte à la rupture dans ces matériaux fragiles (**Figure I-15.**) [Mah, 1984], [Simon, 1984a], [Clark, 1985], [Luthra, 1986], [Vahlas, 1994], [Nagamori, 1995], [Vahlas, 1995a], [Vahlas, 1995b], [Hochet, 1997], [Bunsell, 2006].

Les mesures de P. LeCoustumer et al. (**Figure I-12.**) montrent qu'entre 1000°C et 1400°C, la taille des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  de la fibre Nicalon augmente légèrement de 1,6nm à environ 3nm, après 5h de traitement thermique sous argon. Vers 1200°C, les USB isolées s'organisent en un réseau de carbone libre interconnecté formant des parois autour des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  (la taille des USB et le nombre d'empilements augmente). Cette organisation s'accompagne d'une élimination de dihydrogène provenant des liaisons C-H des bords de plans de graphène. A partir de 1400°C, les cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  grossissent très rapidement et les USB sont consommées par oxydation, on assiste au départ de  $\text{SiO(g)}$  et de  $\text{CO(g)}$  associé à une diminution du taux d'oxygène dans la fibre.

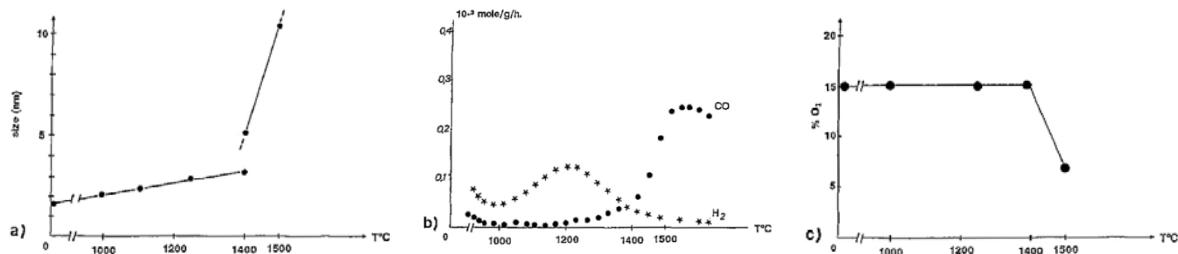


Figure I-12. a) Taille moyenne des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$ , b) départ de dihydrogène et de monoxyde de carbone quantifiée par spectrométrie de masse, c) pourcentage en oxygène en fonction de la température de traitement thermique (5h sous argon) [LeCoustumer, 1993]

Au cours de ces travaux de thèse, des traitements thermiques d'une heure sous argon à 1300°C et à 1400°C ont été réalisés sur les fibres Nicalon NLP101, NLM207, Tyranno S, ZMI, LoxM et AM. La morphologie des fibres de première génération a été observée par microscopie électronique à balayage et leur composition chimique a été mesurée par Microsonde à spectrométrie de rayons X (Cameca SX 100) sur des sections polies (les fibres Si-C-O sont homogènes en composition suivant la section). Un faisceau de fibres est maintenu par un système de clips métalliques et enrobé dans de la résine. Après polissage, la surface du plot de résine non conductrice est recouverte de laque d'argent pour assurer le contact entre les fibres et le porte échantillon et permettre ainsi l'évacuation des charges lors de l'analyse par microsonde.

Suite à un traitement thermique d'une heure sous argon à 1300°C, les fibres Si-C-O étudiées conservent une composition chimique et un aspect au MEB similaire à celui des fibres non traitées. Après une heure à 1400°C, sous argon, les fibres sont fortement dégradées (**Figures I-13 et 14.**). La

composition chimique, déterminée par microsonde, révèle une perte quasi-totale de l'oxygène et la structure évolue vers un matériau biphasé composé d'une phase de carbure de silicium et d'une phase de carbone libre de type graphitique.

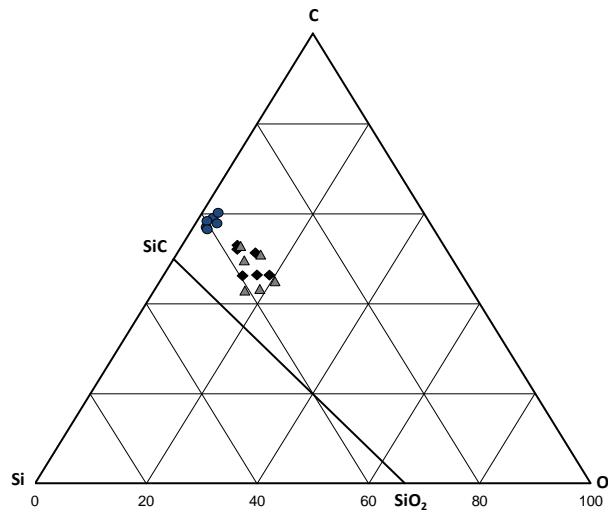


Figure I-13. Diagramme de composition Si-C-O des fibres Nicalon NLP101, NLM207 et Tyranno ZMI, LoxM, S et AM avant (losanges noirs) et après traitement thermique à 1300°C (triangles gris) et 1400°C (cercles bleus)

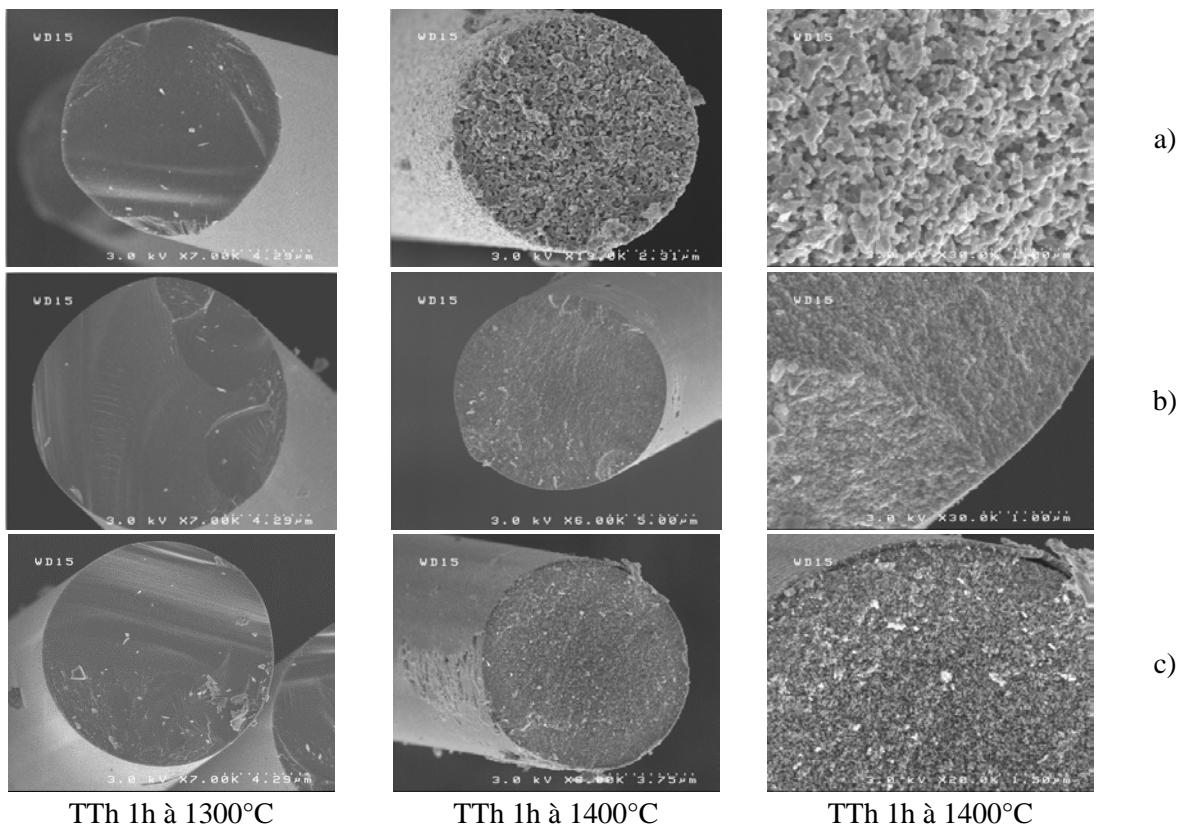


Figure I-14. Représentation MEB des fibres a) Tyranno S et b) Tyranno ZMI c) Tyranno AM

La dégradation, associée à la croissance des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  se développe de la surface vers le cœur des fibres. Un gradient de taille de cristallites est observé par Mah et al. [Mah, 1984] entre la surface et le cœur de la fibre Nicalon. Après traitement thermique, les fibres les plus riches en oxygène, Nicalon NLP101, NLM207 et Tyranno S ont un aspect poreux lié au dégagement des espèces gazeuses issues de la décomposition des fibres, alors que les fibres Tyranno AM, ZMI et LoxM, qui contiennent initialement moins d'oxygène, conservent un aspect plus dense. Cette évolution de la microstructure est fortement corrélée à la diminution des propriétés mécaniques. En effet, on remarque que plus la fibre contient d'oxygène, et donc d'oxycarbure de silicium instable, plus ses propriétés mécaniques chutent rapidement avec l'augmentation de la température.

La fibre Tyranno S (~18% mass. en O) est par conséquent moins stable en température que les fibres Tyranno LoxM, AM et Nicalon NL200 (~10-12% mass. en O) ainsi que les fibres Tyranno contenant du zirconium ZX, ZMI (8-9% mass. en O) et ZM (7-10% mass. en O) (**Figure I-15.**). De plus, il semblerait que le zirconium introduit dans le polymère précurseur participe à une stabilisation accrue des fibres ZMI et ZM.

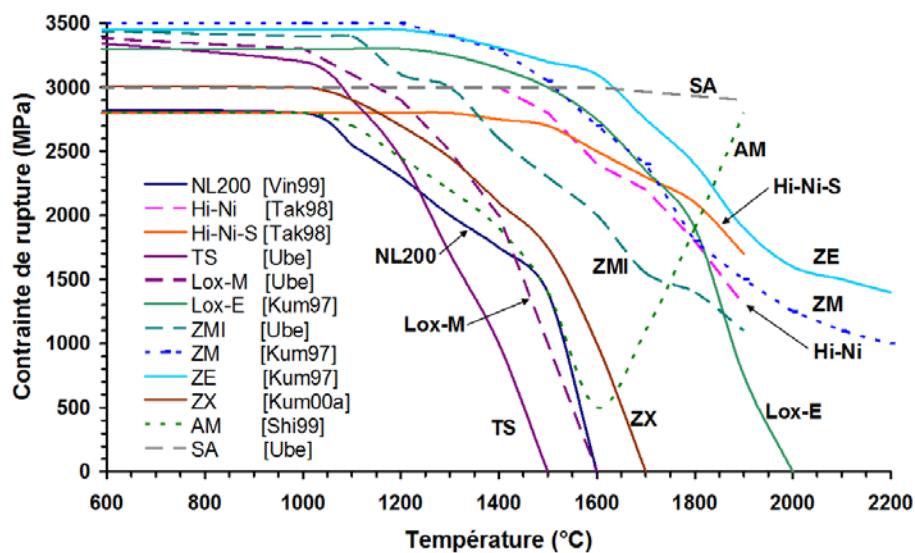
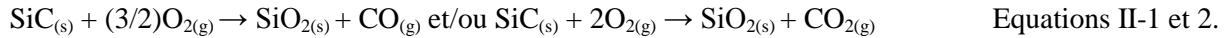


Figure I-15. Synthèse bibliographique de l'évolution de la contrainte à la rupture à température ambiante des fibres en fonction de la température de traitement (1h sous argon) [Mazerat 2012]

Les fibres de seconde et troisième génération, qui contiennent un pourcentage en oxygène quasi-nul, conservent une part élevée de leurs propriétés initiales jusqu'à 1400-1500°C pour les fibres Hi-Nicalon et Hi-Nicalon S et jusqu'à 1800-2000°C pour la fibre frittée Tyranno SA (**Figure I-15.**). On remarque cependant que la fibre de deuxième génération LoxE, réticulée par bombardement électronique et contenant ~5% mass. d'oxygène est logiquement moins stable que la fibres Hi-Nicalon qui ne contient que ~0,5% mass. d'oxygène. Cependant, la fibre Tyranno ZE, également réticulée par bombardement électronique, qui contient 1-2% mass en oxygène, est plus stable thermiquement que la fibre Hi-Nicalon. Comme dans les fibres de première génération (ZMI, ZM), le zirconium joue probablement un rôle de stabilisateur de la phase Si-Zr-C-O. Il pourrait permettre ainsi de limiter la croissance des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$ , ce qui ne semble pas être le cas du titane dans le cas des fibres.

### 5.3 Comportement des fibres à haute température sous atmosphère oxydante

Les fibres de carbure de silicium peuvent également présenter une phase de carbone libre et une phase amorphe d'oxycarbure de silicium, rendant le phénomène d'oxydation plus complexe que celui de carbure de silicium seul. Les équations d'oxydation du SiC sont les suivantes :



La surface des fibres s'oxydent en silice vitreuse dès les basses températures (au-dessous de 1000°C). Ce phénomène s'accompagne d'une diminution des propriétés mécaniques [Simon, 1984a], [Kumagawa, 1997], [Takeda, 1998], [Bunsell, 2002] et peut être expliqué par l'oxydation du carbone libre ou bien par la présence de défauts dans la couche d'oxyde formée.

Les cinétiques d'oxydation à basse température se caractérisent par un régime linéaire limité par la réaction chimique à l'interface entre la fibre et l'atmosphère oxydante dépendant, par conséquent, de la nature de la fibre. Un régime d'oxydation parabolique, limité par la diffusion de  $\text{O}_{2(g)}$  au travers de  $\text{SiO}_{2(s)}$  peut-être observé, quand l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente et devient passivante. La formation d'une couche de silice passivante suffisamment épaisse permet de retarder la décomposition de la phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  [Shimoo, 1993], [Shimoo, 1999], [Shimoo, 2000], [Shimoo, 2003], et limite ainsi le départ de  $\text{CO}_{(g)}$  et  $\text{SiO}_{(g)}$  en confinant la fibre. Au-delà de 1300°C, la cristobalite $\alpha$  est formée et au refroidissement, la couche d'oxyde s'éaille à cause du changement de volume induit par le changement de phase et des différences de coefficient de dilatation.

Les énergies d'activations respectives de l'oxydation des fibres SA, ZMI, LoxM et Nicalon NLM201 entre 1000 et 1300°C sont 118kJ/mol, 61kJ/mol, 37kJ/mol et 40kJ/mol [Kumagawa, 1997]. La ZMI présente la meilleure résistance à l'oxydation des fibres Si-(X)-C-O étudiées par Kumagawa. Ce résultat peuvent être corrélé à la fois au faible pourcentage en oxygène et à la présence de zirconium dans le continuum. Les fibres de première génération (ZMI, LoxM, et Nicalon NLM201) présentent une augmentation significative de leur vitesse d'oxydation au-dessus de 1400°C sous air sec. Les auteurs mentionnent que le comportement de l'amorphe vis-à-vis de l'oxydation change au-dessus de 1400°C. Dans le cas de la Tyranno SA, aucun changement n'est observé entre 1000 et 1600°C.

## 6 Conclusion

En termes de stabilité chimique, thermique, et de résistance à l'oxydation et au fluage, les fibres de troisième génération sont incontestablement les meilleures. Cependant, actuellement leur coût élevé ne permet pas aux industriels de fabriquer un matériau composite pour l'aéronautique civile économiquement compétitif vis-à-vis des alliages métalliques. Un regain d'intérêt est alors porté aux fibres de première génération dont le rapport performances (par exemple en durée de vie dans une gamme de température de 450-650°C [Delcamp, 2008], [Mazerat, 2012])/coût est raisonnable. Leur stabilité en température en atmosphère inerte ou oxydante est fortement dépendante de l'arrangement atomique, de la quantité de phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ , de carbone libre et de la présence d'hétéroéléments (N, Ti, Al, Zr). En atmosphère alcaline, les fibres contenant de l'aluminium sont largement plus performantes. Le contrôle de chacun de ces paramètres est nécessaire pour la fabrication à faible coût

de fibres fiables. Sept fibres Si-(X)-C-O (commercialisées Nicalon NLM207, Tyranno S, LoxM, ZMI ou non Nicalon NLP101 et Tyranno AM) ont été étudiées grâce à un ensemble de caractérisations croisées qui ont permis de comparer l'organisation et la quantité de chaque phase composant les différents renforts fibreux de première génération. Les similitudes et les différences de microstructures de ces fibres sont mises en évidence dans le chapitre II de la partie I de ce mémoire.

<b>1</b>	<b>Introduction : matériaux de l'étude</b>	<b>41</b>
1.1	<i>Composition déterminée par analyse chimique</i>	41
1.2	<i>Détermination de la densité par pycnométrie à Hélium</i>	43
<b>2</b>	<b>Le carbone libre</b>	<b>44</b>
2.1	<i>Calcul théorique de la quantité de carbone libre</i>	44
2.2	<i>Détermination expérimentale du pourcentage de carbone libre par RMN du <math>^{13}\text{C}</math></i>	46
2.2.1	<i>Analyses par RMN du <math>^{13}\text{C}</math> en détection directe</i>	46
2.2.2	<i>Analyses par RMN du <math>^{13}\text{C}</math> en polarisation croisée</i>	49
2.3	<i>Quantification de l'hydrogène dans les fibres par analyse sonde ionique (SIMS)</i>	52
2.3.1	<i>Préparation des échantillons</i>	52
2.3.2	<i>La technique SIMS</i>	53
2.3.3	<i>Résultats</i>	53
2.4	<i>Etude structurale du carbone libre par spectroscopie Raman</i>	55
2.5	<i>Etude de la conductivité électrique des fibres Si-C-O</i>	59
2.5.1	<i>Rappels bibliographiques</i>	59
2.5.2	<i>Résultats</i>	60
<b>3</b>	<b>Les cristallites de SiC<math>\beta</math></b>	<b>63</b>
3.1	<i>Identification et caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)</i>	63
3.2	<i>Etude par microscopie électronique en transmission (MET)</i>	68
3.2.1	<i>Préparation des échantillons pour une analyse en section transverse</i>	68
3.2.2	<i>Analyses par microscopie électronique en transmission (MET)</i>	70
<b>4</b>	<b>La phase amorphe Si-C-O</b>	<b>74</b>
4.1	<i>Caractérisation de la phase Si-C-O par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)</i>	74
4.2	<i>Caractérisation de la phase Si-C-O par RMN du solide du <math>^{29}\text{Si}</math></i>	77
4.3	<i>Phase intergranulaire Si-C-O et modèle de joint de grains</i>	80
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>83</b>



## ***CHAPITRE II- CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE DES FIBRES SI-C-O DE PREMIERE GENERATION***

### ***1 Introduction : matériaux de l'étude***

Les fibres de première génération étudiées sont les fibres Nicalon NLP101, NLM202 et 207 et les fibres Tyranno S, ZMI, LoxM et AM. Les fibres susceptibles d'être utilisées pour la fabrication de CMC dans le cadre d'Arcoce sont les fibres Nicalon NLM207, Tyranno S, LoxM et ZMI. Les fibres Tyranno AM et Nicalon NLP101 ne sont pas commercialisées mais leur caractérisation à titre comparatif présente un intérêt scientifique. Les fibres de première génération Nicalon NLM102 et Tyranno ZM et les fibres de deuxième génération Hi-Nicalon, Tyranno LoxE et Tyranno ZE apparaissent aussi dans ce travail pour les mêmes raisons. L'extension de l'étude à l'ensemble de ces fibres, de composition et de structure différentes, a permis d'aider à interpréter les résultats des différentes analyses.

#### ***1.1 Composition déterminée par analyse chimique***

Ces analyses ont été réalisées au Service Central d'Analyses du CNRS, Solaize. Les hétéroéléments sont dosés par ICP AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy). Le silicium est également dosé par ICP après décomposition de l'échantillon par fusion alcaline.

Le carbone est dosé par transformation quantitative en dioxyde de carbone. L'échantillon (1-20mg) est placé dans un creuset en céramique dans un four à induction et oxydé sous un courant d'oxygène purifié. Les gaz de combustion traversent des pièges à poussière et à vapeur d'eau et le dioxyde de carbone est ensuite quantifié par passage dans des cellules infrarouges (Analyseur de la société Rosemount de la série CSA 2003). L'étalonnage s'effectue à l'aide de fibres de carbone (C% = 99,99%) et la précision du dosage est évaluée à 2% mass. relatif.

L'oxygène est dosé par transformation quantitative en monoxyde de carbone et l'azote en azote moléculaire avec une précision de 2% mass. relatif. L'échantillon (entre 1 et 10mg) est placé dans un creuset en graphite préalablement dégazé et introduit dans le four d'extraction. La décomposition de l'échantillon libère de l'hydrogène, de l'azote et du monoxyde de carbone (formé par l'oxygène de l'échantillon et le carbone du creuset). La concentration en monoxyde de carbone est quantifiée par un détecteur infrarouge et l'azote moléculaire dans une cellule à conductibilité thermique (Analyseur de la société Rosemount de la série NOA 2003). L'étalonnage de l'oxygène est réalisé sur de la silice ayant une pureté de O% = 54,99% mass. et celui de l'azote est réalisé à partir du nitrate de silicium avec N% = 39,50%.

L'hydrogène est dosé par transformation quantitative en eau. La quantité d'eau formée est mesurée par passage dans une cellule infrarouge, cet analyseur ayant été conçu et réalisé par le Service Central d'Analyse du CNRS. La masse d'échantillon nécessaire est comprise entre 1 et 10mg, la précision est de 0,3% mass. relatif avec une limite de détection de 0,2% mass. L'analyse chimique élémentaire n'a pu mettre en évidence la présence d'hydrogène que dans les fibres Nicalon NLM202, Tyranno S et ZMI. Sa teneur est de l'ordre de 0,3% mass. dans les trois fibres ce qui correspond à une concentration

atomique de 5%at. Le taux d'hydrogène pouvant avoir un lien avec la stabilité chimique des fibres vis-à-vis de l'oxygène [Mazerat, 2012], des analyses complémentaires par sonde ionique SIMS ont été réalisées pour le quantifier précisément.

Tableau II-1. Composition chimique des fibres déterminée en %mass. par analyse chimique élémentaire et calculée en %at.

Fibres	Composition chimique (%mass.) par Analyse Chimique (AC)					
	Si	O	C	H	N	Hétéroélément
NICALON						
Nicalon NLP101	54,7	14,3	30,1	<0,30	<0,10	-
Nicalon NLM102	52,4	15,2	32,3	<0,10	<0,10	-
Nicalon NLM202	55,8	12,9	29,2	<b>0,31</b>	0,14	-
Nicalon NLM207	55,9	12,0	29,5	<0,30	0,10	-
Hi-Nicalon	62,7	0,8	36,6	<0,30	<0,10	-
Hi-Nicalon S	68,8	0,8	31,0	<0,30	<0,10	-
TYRANNO						
Tyranno S	47,4	16,5	30,5	<b>0,34</b>	<0,10	1,91 (Ti)
Tyranno AM	49,9	12,3	34,1	<0,30	<0,10	0,63 (Al)
Tyranno LoxM	52,9	8,9	34,1	<0,30	<0,10	2,25 (Ti)
Tyranno LoxE	54,9	5,8	37,5			1,84(Ti)
Tyranno ZMI	53,1	8,6	34,8	<b>0,33</b>	<0,10	1,07 (Zr)
Tyranno ZM	54,2	7,6	37,6	<0,20	<0,10	1,09 (Zr)
Tyranno ZE	56,4	1,6	41,1	<0,20	<0,10	0,66 (Zr)

Fibres	Composition chimique (%at.) par Analyse Chimique (AC)			
	Si	O	C	Hétéroélément
NICALON				
Nicalon NLP101	36,4	16,7	46,9	-
Nicalon NLM102	33,9	17,3	48,8	-
Nicalon NLM202	38,0	15,4	46,6	-
Nicalon NLM207	38,4	14,4	47,3	-
Hi-Nicalon	41,9	0,9	57,2	-
Hi-Nicalon S	48,2	1,0	50,8	-
TYRANNO				
Tyranno S	31,8	19,5	48,0	0,75 (Ti)
Tyranno AM	32,9	14,2	52,5	0,43 (Al)
Tyranno LoxM	35,4	10,4	53,3	0,88 (Ti)
Tyranno LoxE	35,7	6,6	57,0	0,7(Ti)
Tyranno ZMI	35,4	10,0	54,4	0,22 (Zr)
Tyranno ZM	34,8	8,6	56,5	0,21 (Zr)
Tyranno ZE	36,3	1,8	61,8	0,13 (Zr)

Les fibres Tyranno S, Nicalon NLP101 et NLM102 sont les plus riches en oxygène, avec respectivement des pourcentages atomiques en oxygène respectifs de 19,5%at., 16,7%at. et 17,3%at.

Au contraire, les fibres Tyranno LoxM et ZMI sont les fibres de première génération étudiées les plus pauvres en oxygène, avec des pourcentages d'oxygène respectifs de 10,4% at. et 10,0% at.

Les hétéroéléments métalliques (Ti, Zr et Al) dans les fibres Tyranno sont présents en faible quantité, inférieure au pourcent atomique. Les fibres élaborées à partir de PTC (Tyranno S, LoxM et LoxE), présentent des concentrations atomiques en titane bien supérieures aux concentrations en zirconium ou en aluminium dans les autres fibres.

## 1.2 *Détermination de la densité par pycnométrie à Hélium*

La densité de chaque fibre a été mesurée par pycnométrie à l'hélium (Micromeritics, AccuPyc II 1300, gas pycnometer). Une masse de fibre d'environ 300mg a été nécessaire pour réaliser chaque mesure.

Les densités mesurées sont probablement inférieures aux densités réelles vraisemblablement en raison de porosités résiduelles fermées dans les fibres. Ces porosités de taille nanométrique peuvent être générées au cours de l'étape de pyrolyse par les gaz évacués du polymère précurseur durant sa transformation en céramique [Lipowitz, 1990]

Tableau II-2. Densités mesurées par pycnométrie He (2 cycles de 10 acquisitions sur deux échantillons de fibres issus d'une même bobine ont été réalisés)

	Densité mesurée
Nicalon NLP101	2,46 ( $\pm 0,01$ )
Nicalon NLM207	2,56 ( $\pm 0,01$ )
Tyranno LoxM	2,46 ( $\pm 0,01$ )
Tyranno S	2,35 ( $\pm 0,01$ )
Tyranno ZMI	2,44 ( $\pm 0,02$ )
Tyranno AM	2,45 ( $\pm 0,01$ )

La fibre Tyranno S, la plus riche en oxygène, est celle qui contient la plus grande proportion de phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$ . Or, cette phase est moins dense que le  $\text{SiC}_\beta$  et a probablement une densité comprise entre celle de  $\text{SiC}_\beta$  ( $d=3,2$ ) et celle de la silice amorphe ( $d=2,2$ ). Elle pourrait ainsi expliquer pourquoi la fibre Tyranno S possède la densité la plus faible. Cependant, les fibres LoxM et ZMI, les moins riches en oxygène (~10% at.) sont pourtant moins denses que la fibre Nicalon NLP101 (16,7% at.) et la fibre Nicalon NLM207 (14,4% at.). Cela indique que la phase Si-(X)-C-O, avec X=Ti, Zr, Al qui compose les fibres Tyranno pourrait être moins dense que la phase Si-C-O amorphe des fibres Nicalon. De plus, les fibres Tyranno contiennent un pourcentage de carbone libre plus élevé (**Tableau II-3.**) que les fibres Nicalon, ce qui pourrait également contribuer à abaisser la densité de la fibre ( $d_{\text{Cturb}}=1,7$ ). Les fibres Tyranno pourraient aussi contenir un plus grand nombre de porosités en raison de leur mode de fabrication.

## 2 Le carbone libre

### 2.1 Calcul théorique de la quantité de carbone libre

Il est possible de calculer le pourcentage atomique théorique de carbone libre à partir de la composition chimique des fibres Si-C-O, en posant comme hypothèse que les seules liaisons existantes au sein du continuum (cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  et oxycarbure de silicium  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$  amorphe) sont de type Si-C et Si-O, avec un environnement tétraédrique du silicium : $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$  ( $0 \leq x \leq 4$ ) et du carbone  $\text{CSi}_4$ , et une coordinance égale à deux de l'oxygène : $\text{OSi}_2$  [Laffon, 1991]. La liaison C-O, instable, est exclue. La deuxième hypothèse de calcul est que le carbone libre,  $\text{Csp}^2$  (liaisons C-C) n'est pas lié chimiquement au continuum Si-C-O (pas de liaison possible C-Si dans les plans hexagonaux, bords de plans saturés en hydrogène [LeCoustumer, 1993], et seuls les environnements  $\text{CSi}_4(\text{sp}^3)$  et  $\text{CC}_3(\text{Sp}^2)$  sont détectés par RMN du  $^{13}\text{C}$  [Chollon, 1995]).

Considérons 100 atomes de fibre et  $n_{\text{Si}}$ ,  $n_{\text{O}}$  et  $n_{\text{C total}}$ , les pourcentages atomiques de Si, O et C ( $n_{\text{Si}}+n_{\text{O}}+n_{\text{C total}}=100$ ). Dans le continuum d'oxycarbure de silicium, le nombre de valence d'un atome de silicium ( $v_{\text{Si}}$ ) est égal à 4, le nombre total de valence du silicium pour 100 atomes est donc,  $v_{\text{Si}} = 4n_{\text{Si}}$ . Le pourcentage atomique en carbone libre (non lié au continuum) peut être calculé en considérant que tous les atomes d'oxygène sont liés à des atomes de silicium. Le nombre total de valences de l'oxygène pour 100 atomes est donc de  $v_{\text{O}} = 2n_{\text{O}}$ . Ainsi pour 100 atomes de fibre, le nombre de valences du silicium liées au carbone du continuum est égal à  $v_{\text{C du continuum}} = 4n_{\text{Si}} - 2n_{\text{O}}$ . Les atomes de carbone restants appartiennent donc à la phase dite de carbone libre.

$$n_{\text{C libre}} = n_{\text{C total}} - n_{\text{C du continuum}} \quad \text{Equation II-1.}$$

$$n_{\text{C libre}} = n_{\text{C total}} - n_{\text{Si}} + \frac{n_{\text{O}}}{2} \quad \text{Equation II-2.}$$

Dans le cas des fibres Tyranno, les hétéroéléments, localisés dans la phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$ , sont aussi à prendre en compte dans le calcul du carbone libre. Le titane et le zirconium sont tous les deux tétravalents et ont par conséquent la même coordinance tétraédrique et le même environnement possible que le silicium dans l'oxycarbure. Le calcul se complique très légèrement dans le cas de l'aluminium qui est un élément trivalent. On suppose que l'aluminium est présent dans l'oxycarbure dans un environnement oxydé. On peut alors écrire selon que l'hétéroélément est le Ti, le Zr ou l'Al :

$$n_{\text{C libre}} = n_{\text{C total}} - (n_{\text{Si}} + n_{\text{Ti ou Zr}}) + \frac{n_{\text{O}}}{2} \quad \text{Equation II-3.}$$

$$n_{\text{C libre}} = n_{\text{C total}} - n_{\text{Si}} - \frac{3}{4}n_{\text{Al}} + \frac{n_{\text{O}}}{2} \quad \text{Equation II-4.}$$

Tableau II-3. Tableau regroupant les proportions de carbone libre déterminées par le calcul à partir de la composition chimique des fibres évaluée par analyse chimique (AC)

Fibres	Calcul du pourcentage de carbone libre à partir de la composition chimique (AC)				
	Sans prendre en compte les hétéroéléments dans le calcul		En considérant les Hétéroéléments dans le calcul		Hétéro-élément
	Clibre (% at.)	Clibre (% mass.)	Clibre (% at.)	Clibre (% mass.)	
NICALON					
NLP101	18,8	12,2	-	-	-
NLM102	23,6	15,6	-	-	-
NLM202	16,3	10,4	-	-	-
NLM207	16,1	10,3	-	-	-
Hi-Ni.	15,8	10,1	-	-	-
Hi-Ni. S	3,1	1,9	-	-	-
TYRANNO					
Tyr. S	25,8	17,4	25,1	16,6	Ti
Tyr. AM	26,7	18,3	26,4	17,7	Al
Tyr. LoxM	23,1	15,4	22,2	14,5	Ti
Tyr. LoxE	24,6	16,5	23,9	15,7	Ti
Tyr. ZMI	23,9	15,9	23,7	15,6	Zr
Tyr. ZM	26,0	17,4	25,8	17,1	Zr
Tyr. ZE	26,4	17,7	26,3	17,5	Zr

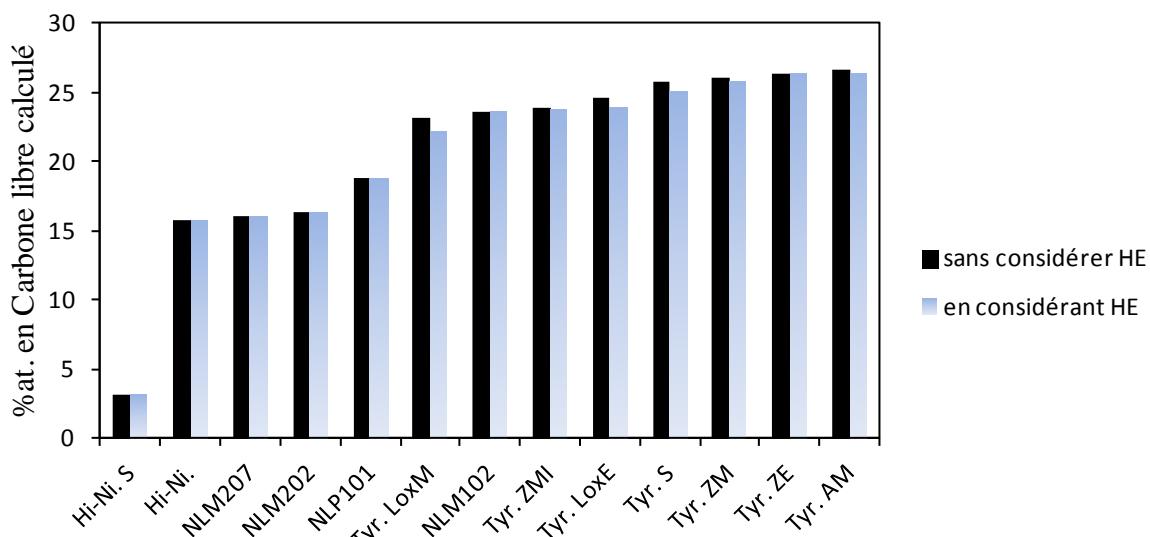


Figure II-1. Pourcentage atomique calculé de carbone libre avec et sans les hétéroéléments (HE). Les fibres sont classées de la plus pauvre à la plus riche en carbone libre d'après le calcul.

Excepté la fibre Nicalon NLM102, les fibres de Nippon Carbon Ltd. possèdent moins de carbone libre que les fibres Tyranno d'Ube Industries Ltd. Les polymères précurseurs des fibres Tyranno (PTC, PAC, PZC) sont à l'origine de ce taux élevé en carbone libre (*Chapitre I-Partie I*)

Des analyses quantitatives par RMN du solide du carbone ( $^{13}\text{C}$ ), avec rotation à l'angle magique et en détection directe ont été réalisées sur les fibres brutes de première génération. Elles ont permis

d'obtenir une mesure expérimentale du pourcentage en carbone libre qui a pu être comparée aux calculs théoriques.

## 2.2 *Détermination expérimentale du pourcentage de carbone libre par RMN du $^{13}\text{C}$*

Les fibres Si-C-O de l'étude, Nicalon NLP101, NLM207 et Tyranno S, AM, LoxM et ZMI, après désensimage et traitement dans l'HF, sont réduites à l'état de poudre par broyage dans des bols en zircone (les éventuelles pollutions par l'oxyde de zirconium sont inactives en RMN du solide). Le protocole de broyage est court et peu énergétique (25Hz et 1min).

Les analyses ont été réalisées à Bordeaux, au Centre d'Etude Structurale et d'Analyse des Molécules Organiques (CESAMO) par J. M. Lasnier et N. Pinaud en collaboration avec F. Babonneau. Le spectromètre RMN employé est un appareil Bruker DPX400 (9,39 Tesla) opérant à 100,6MHz pour le  $^{13}\text{C}$  (abondance naturelle 1,1% et spin  $\frac{1}{2}$ ). La sonde utilisée est une sonde Bruker CP-MAS utilisant des rotors en zircone de 4mm pouvant accepter environ 300mg de poudre Si-C-O. Les expériences ont été réalisées en rotation à l'angle magique (vitesse de 10kHz), afin de réduire l'élargissement des raies dû essentiellement à l'anisotropie de déplacement chimique. La gamme de déplacement chimique a été calibrée par rapport au TMS ( $\delta(^{13}\text{C})=0\text{ppm}$ ).

### 2.2.1 *Analyses par RMN du $^{13}\text{C}$ en détection directe*

L'ensemble des spectres RMN MAS  $^{13}\text{C}$  présente deux composantes larges centrées vers  $\sim 19\text{ppm}$  et  $119\text{ppm}$ . La composante à  $\sim 19\text{ppm}$  correspond à des sites de carbone hybridés sp<sub>3</sub> inclus dans le SiC et est donc attribuée à l'environnement tétraédrique  $\text{CSi}_4$  [Hartman, 1987]. La composante à  $119\text{ppm}$  correspond à des sites de carbone hybridé sp<sub>2</sub> et donc aux USB de carbone turbostratique. En évaluant la surface relative des raies, il est possible de déterminer la proportion de carbone libre si, toutefois, les acquisitions sont réalisées dans des conditions permettant une analyse quantitative.

L'obtention de données quantitatives requiert l'optimisation du temps de recyclage choisi entre deux acquisitions, ce temps dépendant lui-même de la durée d'impulsion utilisée et des temps de relaxation T<sub>1</sub> des noyaux considérés. Quatre analyses ont été réalisées sur la poudre de Tyranno LoxM avec des temps de recyclage de 2s, 20s, 40s et 60s avec un angle d'impulsion de 45° et en réalisant 900 acquisitions (**Figure II-2.**). Les spectres obtenus ont ensuite été simulés pour déterminer la proportion apparente en carbone sp<sub>2</sub> par rapport au carbone sp<sub>3</sub>.

Dans des conditions d'acquisition quantitatives, si  $A_{sp2}$  et  $A_{sp3}$  sont les aires des deux bandes à 119 et 19 ppm :

$$\frac{A_{sp2}}{A_{sp3}} = \frac{nC_{libre}(\%at.)}{nC_{continuum}(\%at.)} = \frac{nC_{libre}}{nC_{total} - nC_{libre}} \quad \text{Equation II-5.}$$

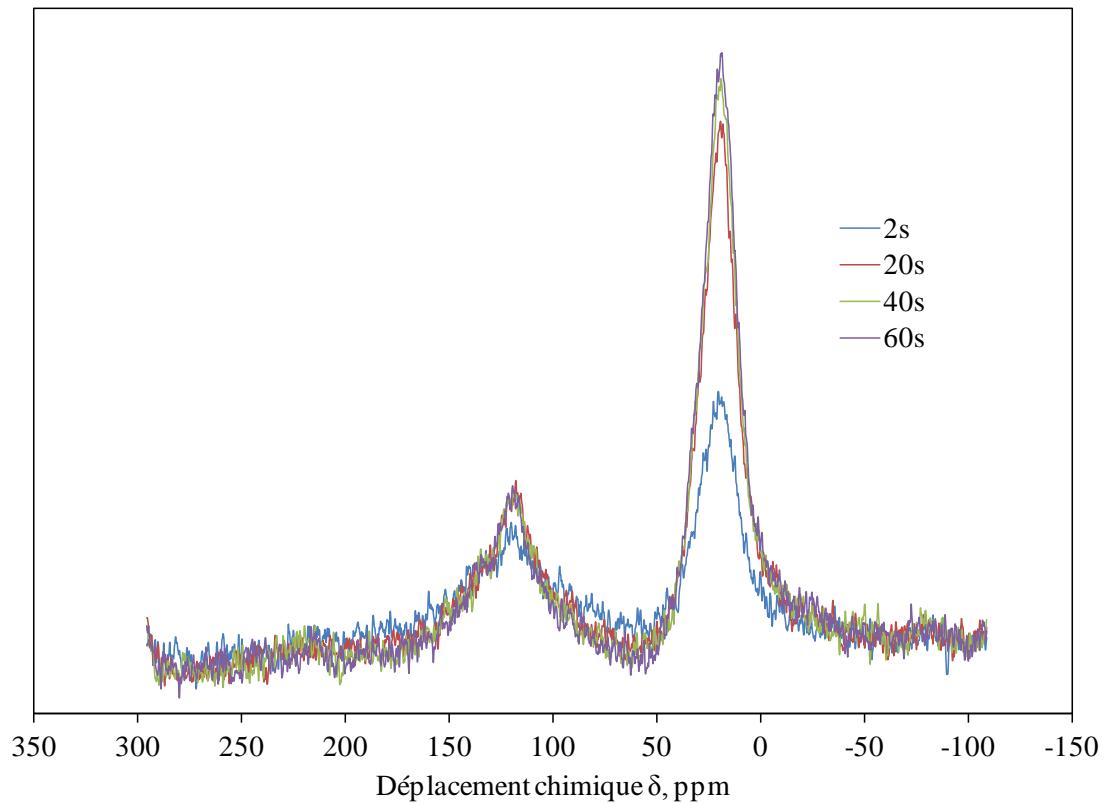


Figure II-2. Spectres RMN MAS  $^{13}\text{C}$  obtenus sur la Tyranno LoxM en fonction du temps de recyclage (angle d'impulsion :  $45^\circ$ ). La composante à  $\sim 19$  ppm correspond au carbone hybridé sp<sub>3</sub> ( $\text{CSi}_4$ ) et la composante à  $119$  ppm est associée au carbone libre (aromatique, hybridé sp<sub>2</sub>)

Temps de recyclage (s)	$\frac{A_{sp2}}{A_{sp3}}$ Rapport d'aire entre composantes à 119 et à 19 ppm
2	0,91
20	0,59
40	0,53
60	0,52

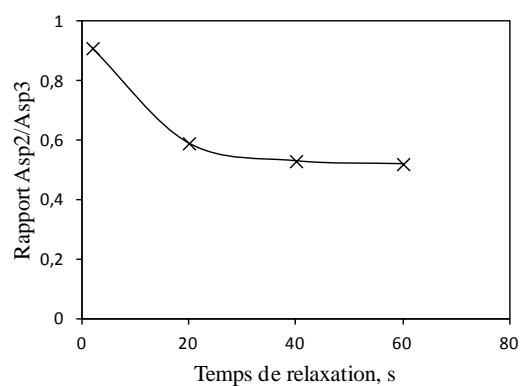


Figure II-3. Rapport des aires de pics en fonction du temps de recyclage fixé pour l'acquisition en RMN du solide du  $^{13}\text{C}$

Le signal relatif au carbone dans un environnement sp3 augmente avec le temps de recyclage. Cela se traduit par une diminution du rapport  $\frac{A_{sp2}}{A_{sp3}}$ . Pour un temps de recyclage supérieur à 40s, le rapport d'aire se stabilise vers 0,52. Ceci montre que le temps de relaxation  $T_1$  des C sp3 est plus long que celui des C sp2. Ce phénomène pourrait être dû à la présence de radicaux libres dans la phase de C libre qui auraient pour conséquence d'aider à la relaxation des C sp2. Le rapport  $\frac{\%at. C libre}{\%at. C cont.}$  calculé à partir de la composition chimique élémentaire déterminée par analyse chimique est compris entre 0,72, si le pourcentage atomique en titane est intégré dans les calculs, et 0,77 dans le cas contraire. Ce résultat signifie que, dans le cas de la Tyranno LoxM, le pourcentage en carbone libre est surestimé par le calcul à partir de la composition chimique, ou bien, que la détection de certains sites de C (dans le carbone libre) est limitée, par exemple à cause de la présence de radicaux [Hommel, 1990]

Cette série d'analyses met en évidence l'importance de la prise en compte du temps de recyclage pour une durée d'impulsion donnée sur la quantitativité des résultats. Les résultats convergent pour des temps de recyclage supérieurs à 40s pour la Tyranno LoxM. Compte tenu de ce résultat, le temps de recyclage a été fixé à 60s avec un angle d'impulsion de 45° et un nombre d'accumulations de 900 pour l'acquisition des spectres RMN MAS  $^{13}\text{C}$  de l'ensemble des échantillons (fibres Si-C-O élaborées dans des conditions voisines) (**Figure II-5.**). Idéalement, le temps de recyclage devrait être évalué pour chacune des fibres caractérisées car le taux de radicaux présents pourrait influencer les  $T_1$  et donc le temps de recyclage nécessaire à la Tyranno LoxM pourrait ne pas être suffisant pour obtenir un résultat quantitatif lors de l'analyse des autres fibres.

On remarque un élargissement de la raie caractéristique de l'environnement  $\text{CSi}_4$  (sp3), et un léger décalage vers les déplacements chimiques élevés, notamment dans le cas de la fibre Tyranno S (**Tableau II-4.** et **Figure II-5.**). Ceci s'explique vraisemblablement par le caractère amorphe plus marqué de cette fibre (très petite taille de grains, phase  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  abondante, liée à la présence d'un plus grand nombre d'environnements oxydés). La raie du carbone libre est désommée par deux composantes (dont la valeur de la position la plus élevée est proche de 140ppm), ce qui traduit la grande diversité des environnements au sein des USB (probablement la contribution des liaisons C-H aromatiques, modèle de LeCoustumer et al. [LeCoustumer, 1993]). Le pic à 140ppm est particulièrement intense dans les fibres Tyranno S et Nicalon NLP101, les plus riches en oxygène, présentant les domaines cristallisés ( $\text{SiC}\beta$  et USB (**paragraphe 3.**)) de plus petite taille et un taux élevé d'hydrogène (**paragraphe 2.3.2.**).

Tableau II-4. Positions des composantes des raies caractéristiques des environnements sp3 (un pic) et sp2 (deux pics) déterminées par lissage sur DMFIT et largeurs à mi-hauteur (FWHM) des raies caractéristiques des environnements sp3 et sp2.

Fibre	Position Csp2 (ppm)	Position Csp3 (ppm)	FWHM sp3	FWHM sp2
Nicalon NLP101	24	121/138	23,6	31,9
Nicalon NLM207	23	121/139	20,6	29,4
Tyranno LoxM	19	119/137	19,6	28,5
Tyranno ZMI	22	119/144	17,8	35,3
Tyranno AM	22	119/142	19,7	38,4
Tyranno S	29	122/138	27,6	35,3

Fibre	$\frac{A_{sp2}}{A_{sp3}}$ (RMN)	$\frac{C_{libre} (\%at.)}{C_{cont.} (\%at.)}$ (AC)
Nicalon NLP101	0,59	0,7
Nicalon NLM207	0,51	0,52
Tyranno LoxM	0,52	0,72-0,77
Tyranno ZMI	0,71	0,77-0,85
Tyranno AM	0,86	1,00-1,04
Tyranno S	0,91	1,10-1,17

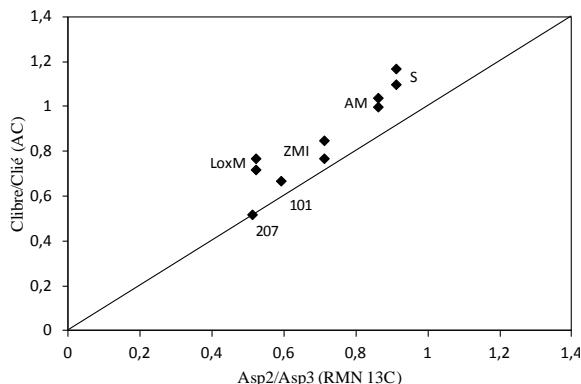


Figure II-4. Comparaison entre les proportions de carbone libre déterminées par analyse élémentaire et expérimentalement par RMN MAS  $^{13}\text{C}$  (Les deux points pour les fibres Tyranno correspondent au calcul du carbone libre avec et sans les hétéroéléments)

Les rapports d'aire de pics expérimentaux, déterminés par RMN, ont été comparés avec les rapports  $\text{C}_{libre}/(\text{C}_{total}-\text{C}_{libre})$ , déterminés directement à partir de la composition élémentaire (**Tableau II-1. et Tableau II-3.**)

Si l'on prend pour référence quantitative du pourcentage en carbone libre, les mesures par RMN du solide, on observe qu'à l'exception de la Tyranno LoxM, pour laquelle l'écart avec la valeur calculée est élevé, la hiérarchie est la même suivant les deux méthodes. Les fibres Tyranno sont bien plus riches en carbone libre que les fibres Nicalon, la plus riche étant la fibre Tyranno S et la plus pauvre la fibre Nicalon NLM207. La proportion en carbone libre obtenue par le calcul est probablement surestimée (en particulier dans le cas des fibres Tyranno).

## 2.2.2 Analyses par RMN du $^{13}\text{C}$ en polarisation croisée

L'acquisition d'un spectre RMN  $^{13}\text{C}$ , en utilisant la séquence de polarisation croisée dite CP pour cross-polarization, repose sur un transfert de polarisation d'un système de spins abondants (les protons) vers un système de spins rares, ici les carbones-13. Ceci permet d'augmenter le signal détecté dans un rapport égal aux rapports des fréquences de résonance (ici 4 dans le cas du  $^{13}\text{C}$ ), et également d'utiliser des temps de recyclage plus courts, puisque l'expérience est pilotée par les temps de relaxation  $T_1$  des protons et non plus de  $^{13}\text{C}$ , et que ces temps sont généralement beaucoup plus courts. Cette technique doit donc permettre d'obtenir des spectres avec un meilleur rapport signal/bruit à condition d'avoir suffisamment de protons dans l'environnement des sites C détectés. Les conditions d'acquisition choisies sont un temps d'acquisition court de 3s et un angle d'impulsion de 90°.

La comparaison entre les résultats obtenus en RMN MAS par détection directe ou par CP permet de discriminer les environnements chimiques les plus riches en atome d'hydrogène. Cependant lorsque les sites diffèrent seulement au niveau de la seconde sphère de coordination, les spectres MAS et CP/MAS sont en général très similaires [Gerardin, 1992]. Comme en détection directe, les raies observées sont très larges. Cela est caractéristique du fait que les raies observées sont, elles-mêmes,

composées de plusieurs raies dont les largeurs sont supérieures à la différence des déplacements chimiques des différents signaux qui la composent [Gerardin, 1992]. L'auteur suggère de plus que les sites sp<sub>3</sub> existant dans les carbures de silicium ex-PCS sont essentiellement du type C-H<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>C<sub>z</sub> avec x+y+z=4 avec :

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}-\text{H}_3\text{Si})=0\text{ppm}$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}-\text{Si}_4)=20\text{ppm} \text{ (moyenné sur les polytypes du SiC)}$$

$$\delta^{13}\text{C}(\text{C}-\text{C}_4)=28\text{ppm} \text{ (dans CMe}_4)$$

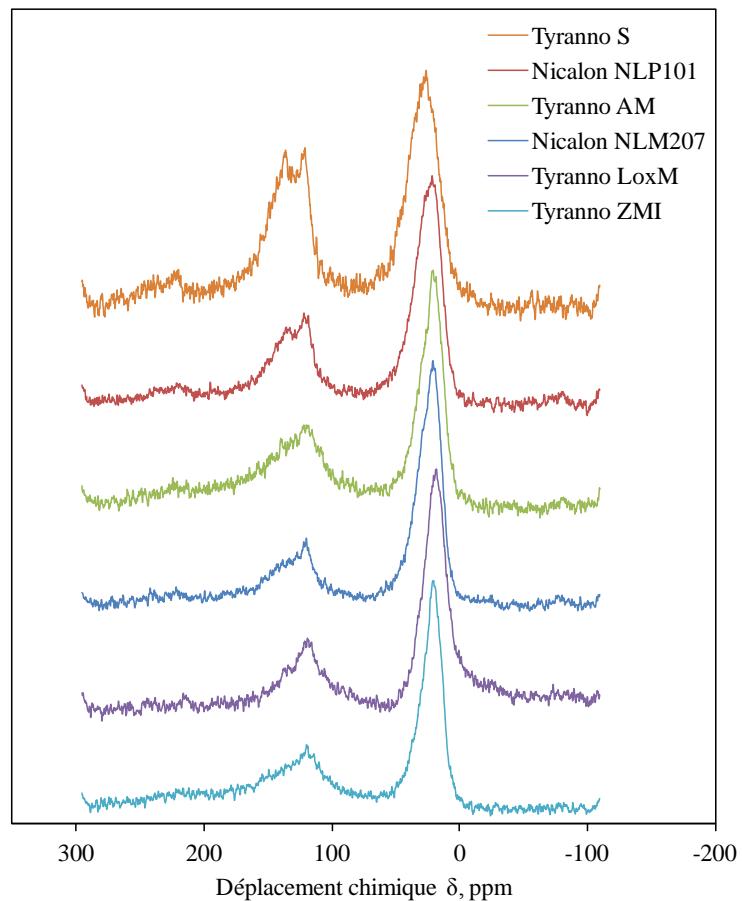


Figure II-5. Spectres de RMN MAS <sup>13</sup>C

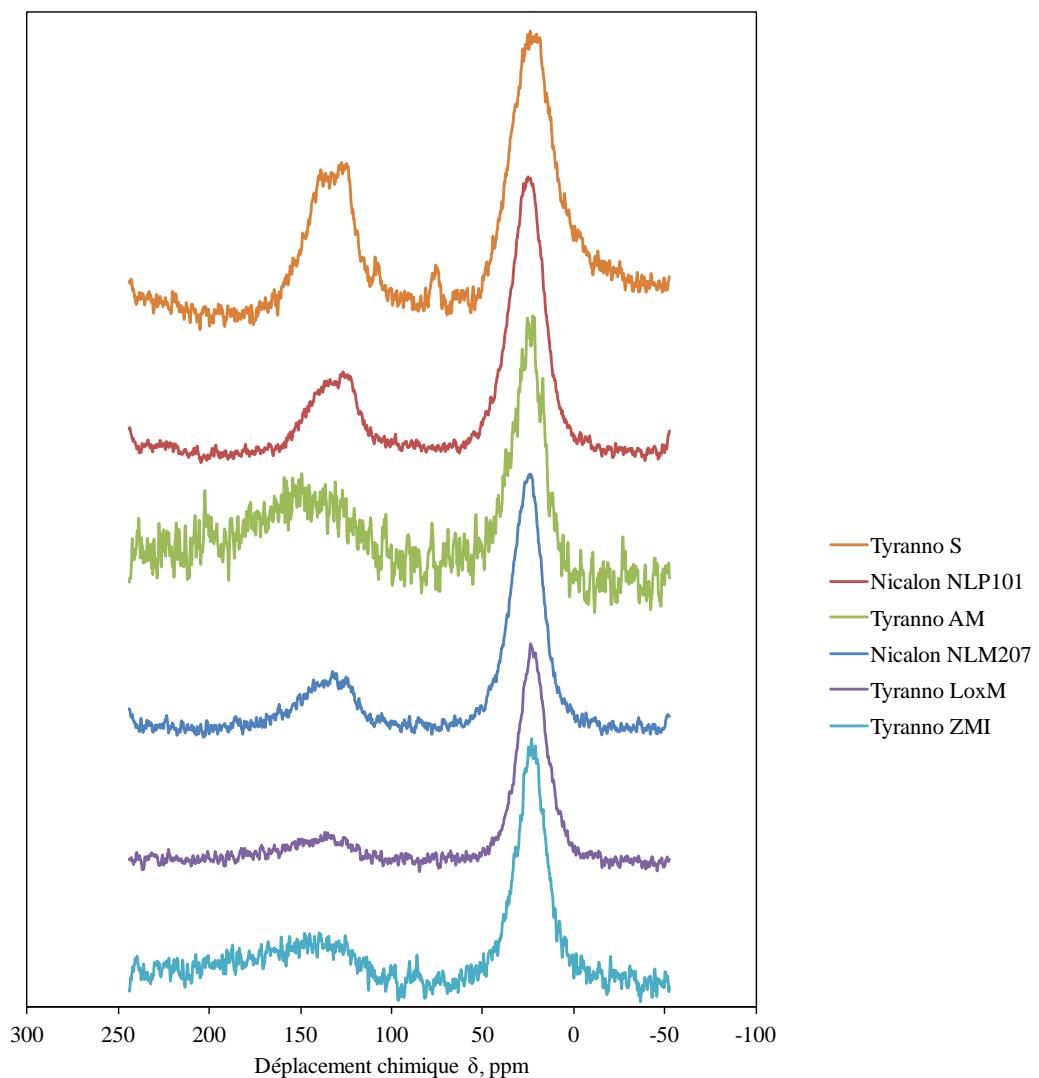


Figure II-6. Spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  en utilisant la séquence de polarisation croisée dite CP (temps d'acquisition court de 3s et angle d'impulsion de  $90^\circ$ )

Tableau II-5. Pourcentages de carbone libre calculés, d'hydrogène (*Analyse par SIMS voir Chapitre II, Paragraph 2.3*) dans les fibres et résolution des spectres de RMN du solide du  $^{13}\text{C}$  en CP/MAS

	Clibre (% at.)	%H (% at.)	H/Clibre	(Signal/Bruit)/Nb de scans en RMN
Nicalon NLP101	18,8	6,3	0,34	$1,5.10^{-3}$
Nicalon NLM207	16,1	6,7	0,42	$0,99.10^{-3}$
Tyranno LoxM	22,2	8,5	0,38	$0,84.10^{-3}$
Tyranno S	25,3	8,9	0,35	$0,74.10^{-3}$
Tyranno ZMI	23,7	4,2	0,18	$0,54.10^{-3}$
Tyranno AM	26,3	2,7	0,10	$0,15.10^{-3}$

La qualité des spectres obtenus par transfert d'aimantation du proton vers le  $^{13}\text{C}$  est faible (**Figure II-6.**). Cela est en parfait accord avec le faible taux de protonation de ces fibres (en particulier la Tyranno AM et ZMI qui ont les rapports S/B les plus faibles). Il est aussi intéressant de remarquer que les intensités relatives des pics sp<sub>2</sub> et sp<sub>3</sub> ne sont pas drastiquement modifiées par la détection CP ce qui suggère une répartition assez homogène des protons.

Le carbone libre des fibres Si-C-O, défini dans la littérature comme un empilement de deux ou trois plans de graphène à peu près parallèles mais turbostratique (désordre rotationnel), a été modélisé par P. LeCoutumer et al. [LeCoustumer, 1993]. Il a représenté les USB de graphène sous la forme d'un empilement de deux molécules de coronène saturées par de l'hydrogène en bord de plan. P. LeCoustumer et al. ont caractérisé la fibre Nicalon de la série NL200 et ont montré par MET en fond noir du carbone que les domaines carbonés sont de taille inférieure au nanomètre (comprise entre 0,7 et 0,8nm). Le modèle des USB en dicoronène convient pour cette taille de cristallite ainsi que pour un rapport %at.H/%at.C proche de 0,5. Quand la température de pyrolyse ou de traitement thermique augmente, un dégagement de dihydrogène est observé autour de 1200°C et les USB ont tendance à s'orienter côte à côte et à coalescer pour former des plans de graphène plus larges avant d'aboutir à un réseau interconnecté.

Les rapports %at.H/%at.Clibre calculés (**Tableau II-5.**) sont inférieurs à 0,5 ce qui signifie que les unités USB des fibres étudiées sont probablement plus larges que les structures polyaromatiques des coronènes ou bien que les bords de plans de graphène ne sont pas forcément saturés par des liaisons C-H. L'existence de liaisons pendantes en bordure des domaines aromatiques, et/ou de liaisons C-Csp<sub>2</sub> ou sp<sub>3</sub> tordues a été proposée par G. Chollon [Chollon, 1995]. Les fibres Tyranno ZMI et Tyranno AM ont les rapports H/Clibre les plus faibles, caractéristiques de domaines carbonés plus étendus. Leur organisation peut résulter du procédé d'élaboration, de températures de pyrolyse légèrement supérieures ou de temps de pyrolyse plus longs.

### 2.3 *Quantification de l'hydrogène dans les fibres par analyse sonde ionique (SIMS)*

Le taux en hydrogène des fibres étudiées dans le cadre de cette thèse a été quantifié avec précision par analyse SIMS sur une fibre de chaque lot étudié.

#### 2.3.1 *Préparation des échantillons*

La surface à analyser doit être solide, plane, polie et électriquement conductrice ou semi conductrice. Au laboratoire, la technique usuelle de polissage des fibres sur leur section consiste en un enrobage préliminaire dans une résine non conductrice qui est ensuite recouverte de laque d'argent pour rendre la surface conductrice si nécessaire. Un nouveau protocole de préparation des échantillons a été imaginé sous la forme d'un « composite à matrice métallique ». Les fibres sont positionnées sur une plaque en acier inoxydable dans des entailles préalablement creusées à l'aide une lame coupante. Elles sont ensuite maintenues dans les entailles par collage à la laque d'argent aux deux extrémités. Une brasure d'argent sous la forme d'un feuillard (dont les surfaces étaient préalablement enduites d'un fondant spécifique) est ensuite disposée au-dessus des fibres puis recouvert par une seconde plaque en acier. Pour finir, l'ensemble est assemblé par pressage à chaud (720°C). Le « composite » (sandwich de fibres entre les deux plaques métalliques) est découpé perpendiculairement à l'axe des fibres et

ensuite poli (finition avec une poudre diamantée de  $1\mu\text{m}$ ) jusqu'à ce que les sections des fibres ne présentent plus de rayure visible au microscope optique.

### 2.3.2 *La technique SIMS*

Les analyses ont été réalisées à l'Université de Montpellier II sur un appareil IMS4F de la société Cameca. L'échantillon est érodé en cours d'analyse et les ions (extraits puis guidés par des champs électrostatiques ou magnétiques) sont collectés dans un système de comptage, permettant d'enregistrer l'intensité ionique en fonction du temps et de la profondeur de décapage. Pour la détection d'éléments légers tel l'hydrogène, l'analyse est réalisée sous ultravide pour permettre au système de comptage de fonctionner avec un bruit de fond très faible. L'instrument enregistre une intensité ionique en coups par seconde en fonction du temps que l'on compare à la même mesure réalisée sur un échantillon de référence : du silicium dans lequel ont été implantés  $3.10^{20}$  atomes d'hydrogène par  $\text{cm}^3$ , soit 0,6%at. d'hydrogène. Le comptage obtenu pour cet échantillon est de 8600 coups par seconde pour l'hydrogène, et de  $6,94.10^6$ cp/s pour le silicium.

Si l'intensité ionique pour l'hydrogène est directement proportionnelle à un %at.H, les rapports d'intensité des différents ions ne sont pas égaux aux rapports des concentrations mais liés à eux par une constante x :

$$\frac{\frac{Cp}{s(Si)}}{\frac{Cp}{s(H)}} = x * \frac{\%at.Si}{\%at.H} \quad \text{Equation II-6.}$$

Le pourcentage d'hydrogène peut donc être calculé à partir des intensités ioniques de l'hydrogène et du silicium et de la concentration atomique de silicium :

$$\%at.H = 4,85 * \frac{Cp/s(H)}{Cp/s(Si)} * \%at.Si \quad \text{Equation II-7.}$$

### 2.3.3 *Résultats*

Cette technique a mis en évidence la présence d'hydrogène avec une concentration constante au sein des différentes fibres.

Tableau II-6. Concentration en hydrogène (%at. et %.mass) évaluée par SIMS

	%at. H	%mass. H
Nicalon NLP101	6,3	0,3
Nicalon NLM102	9,2	0,5
Nicalon NLM202	7,1	0,4
Nicalon NLM207	6,7	0,4
Hi-Nicalon	2,7	0,1
Tyranno AM	2,7	0,1
Tyranno Lox M	8,5	0,5
Tyranno ZMI	4,2	0,2
Tyranno S	8,9	0,5
Tyranno ZM	2,3	0,1
Tyranno ZE	3,3	0,2

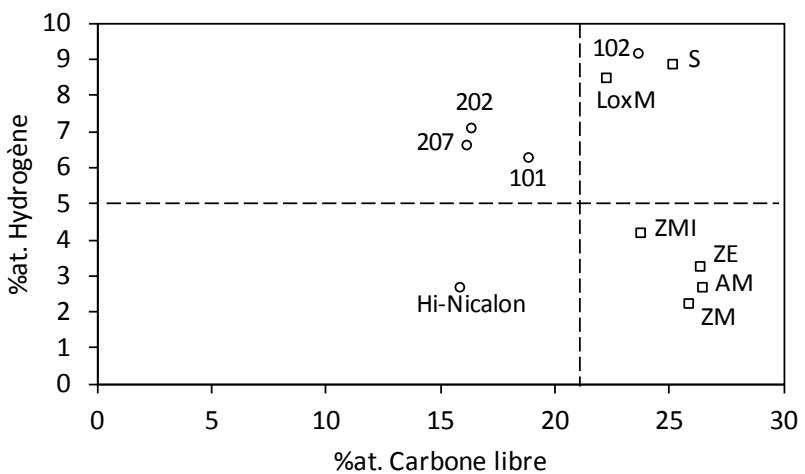


Figure II-7. Pourcentage atomique en hydrogène (SIMS) en fonction du pourcentage en carbone libre, calculé à partir de la composition élémentaire.

La **figure II-7.** met de nouveau en évidence que les fibres Nicalon comportent peu de carbone libre (<20%at.) (Nicalon NLM102 exceptée) par comparaison avec les fibres Tyranno (>20%at.). Trois familles de fibres Si-C-O peuvent être distinguées. La première regroupe les fibres Nicalon NLP101, NLM 102, 202 et 207, qui ont un pourcentage atomique d'hydrogène supérieur à 5%at. pour un pourcentage de carbone libre inférieur à 20%at. Les deux autres appartiennent à la même famille des fibres Tyranno, les fibres LoxM et S, ayant un pourcentage d'hydrogène supérieur à 5%at., et les fibres ZMI, ZM et AM, ayant un pourcentage d'hydrogène inférieur à 5%at. Comme attendu, les fibres de deuxième génération, Hi-Nicalon et ZE, ont toutes les deux un faible pourcentage atomique d'hydrogène.

## 2.4 Etude structurale du carbone libre par spectroscopie Raman

Les USB de carbone ne donnant pas de signal suffisamment intense en DRX **Figure II-15 et 16**, la spectroscopie Raman est bien adaptée à l'étude structurale des carbones, et même dans le cas de matériaux très désorganisés [Sasaki, 1987]. Les mesures ont été réalisées sur plusieurs sections perpendiculaires à l'axe longitudinal des fibres sur des surfaces polies mécaniquement. Les spectres obtenus se caractérisent par deux larges bandes centrées sur  $1330\text{cm}^{-1}$  et  $1575\text{cm}^{-1}$ . Le mode de symétrie  $E_{2g}$  (noté G en Raman), dont la bande est observée à  $1575\text{cm}^{-1}$ , est caractéristique de la structure graphitique et correspond aux vibrations des atomes de carbone dans le plan. Le mode D (pour carbone Désordonné) est identifié à environ  $1330\text{cm}^{-1}$  et met en évidence les imperfections dans la structure hexagonale des plans de graphène [Tuinstra, 1970].

L'acquisition des spectres est réalisée avec un spectromètre Raman Jobin Yvon Horiba, LabRAM HR équipé d'un laser He/Ne de longueur d'onde  $632,8\text{nm}$ . La résolution latérale du spot est de l'ordre du micromètre. Tous les spectres ont été obtenus dans les mêmes conditions d'analyse et plusieurs mesures ont été faites pour chaque fibre. Dans ces conditions, la comparaison des intensités peut refléter, de façon qualitative, la proportion de carbone libre. L'intensité globale du spectre Raman (mesurée par l'aire totale sous le spectre, une fois la ligne de base soustraite) de chaque fibre est reportée dans la **figure II-8** en fonction de la largeur de la bande D caractérisant le désordre intraplan [Vallerot, 2004]. Plus la bande D est large (plus  $wD$  est grand), plus les USB présentent de défauts structuraux intraplan, par rapport à la structure idéale du graphite.

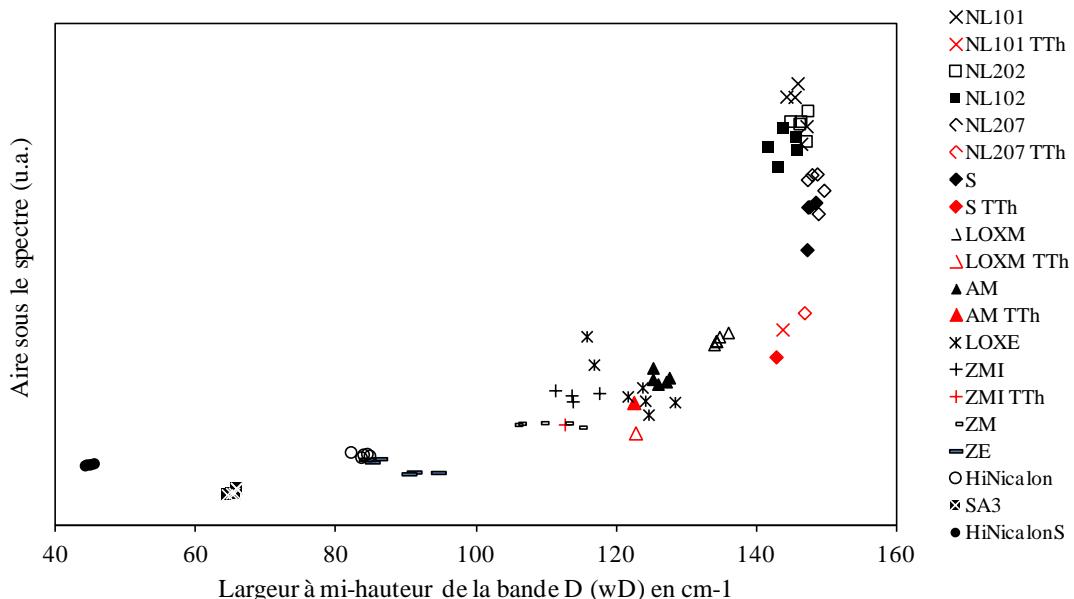
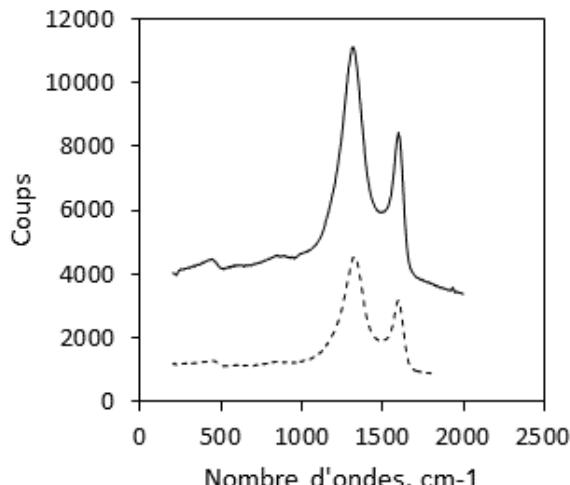
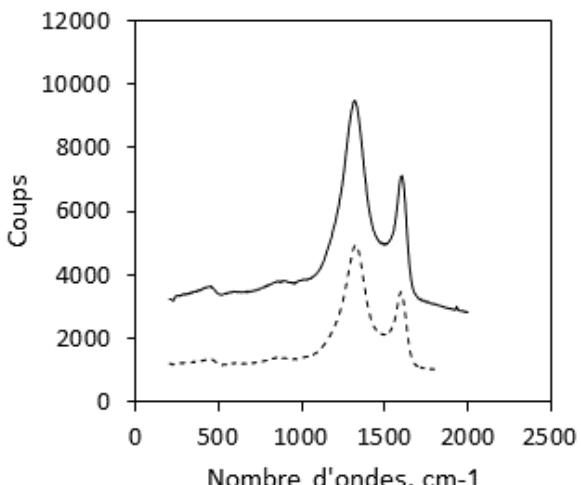


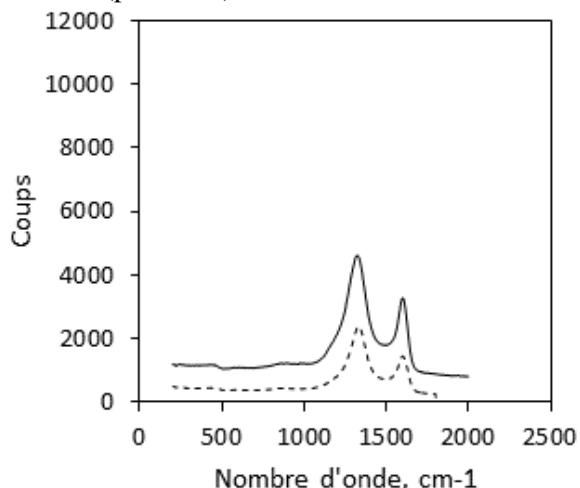
Figure II-8. Aire du spectre Raman des fibres brutes de première, deuxième et troisième génération en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande D (symboles noirs) et après traitement thermique de 1h à  $1300^\circ\text{C}$  sous argon (symboles rouges). Les fibres traitées en température sont celles caractérisées par MEB et Microsonde X dans le **chapitre I**.



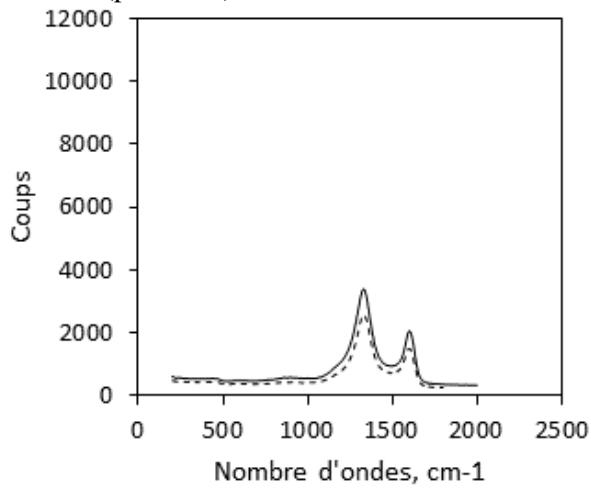
Nicalon NLP101 brute (trait continu) et traitée à 1300°C (pointillés)



Nicalon NLP207 brute (trait continu) et traitée à 1300°C (pointillés)



Tyranno LoxM brute (trait continu) et traitée à 1300°C (pointillés)



Tyranno ZMI brute (trait continu) et traitée à 1300°C (pointillés)

Figure II-9. Spectres Raman des fibres Nicalon NLP101, NLM207 et Tyranno LoxM et ZMI avant et après traitement thermique de 1h à 1300°C.

La légende de la *figure II-8.* est présentée de bas en haut suivant l'ordre croissant de largeur de la bande D (depuis la Hi-Nicalon S (la plus fine) à la Nicalon NLP101 (la plus large)). Cette figure met en évidence que le carbone libre des fibres de troisième génération (Hi-Nicalon S et Tyranno SA3) bien que présent en faible quantité, est bien organisé. Ce résultat semble cohérent avec les températures de pyrolyse des fibres de troisième génération (~1600°C) qui sont bien plus élevées que celles des fibres de première génération (~1200°C). Les fibres de deuxième génération (Hi-Nicalon et Tyranno ZE) viennent ensuite parmi les fibres dont la largeur à mi-hauteur de la bande D est la plus faible. Ces fibres sont connues pour leur très faible taux en oxygène et leur pourcentage en carbone libre élevé. L'affinement de bande observé par spectroscopie Raman pour les fibres de deuxième génération par rapport aux fibres de première génération est en accord avec une plus grande taille de domaines ordonnés de carbone libre et une meilleure organisation. Intéressons-nous maintenant aux fibres de première génération. On note tout d'abord que les fibres Tyranno présentent une bande D plus fine que les fibres Nicalon (mise à part la fibre Tyranno S). Les fibres Tyranno ZMI et Tyranno

AM sont celles dont les USB sont les mieux organisées. Il est à noter que ce sont également celles qui contiennent le moins d'hydrogène (*Tableau II-6.* et *Figure II-7.*).

Ce résultat pourrait s'expliquer par la température de pyrolyse plus élevée qui permettrait un dégagement d'hydrogène et un réarrangement des USB se traduisant par un affinement de la bande D. Cependant, un traitement thermique de 1h à 1300°C réalisé sur les fibres Nicalon NLP101, NLM207, Tyranno S, LoxM, AM et ZMI n'a pas provoqué d'affinement de la bande D, ce qui tend à montrer que la structure du carbone n'a pas évolué après traitement à 1300°C. Seule l'intensité globale du spectre diminue, ce phénomène étant plus marqué pour les fibres Nicalon NLP101, NLM207 et Tyranno S qui présentaient initialement les bandes D les plus larges. Ce phénomène n'est pas encore expliqué. Il n'est a priori pas consécutif ni à une évolution structurale ni à une modification de la proportion de carbone dans les fibres après traitement thermique. La présence de liaisons C-H aromatiques dans les fibres brutes pourraient en être à l'origine, au travers de phénomènes complexes (effets résonnantes ou de polarisabilité).

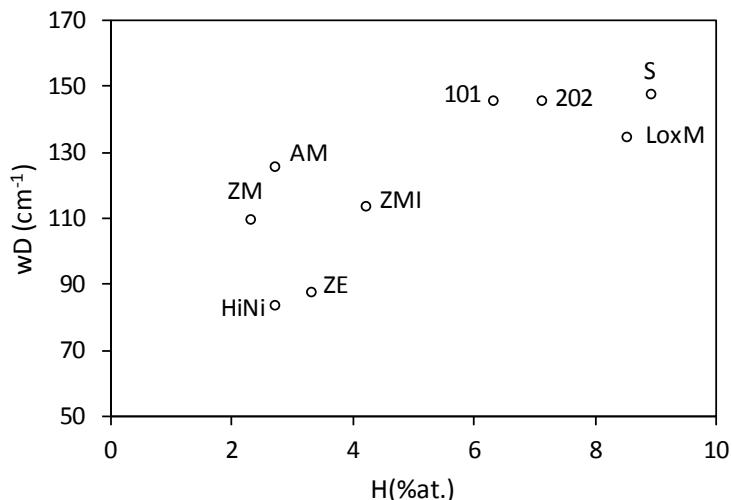


Figure II-10. Largeur à mi-hauteur de la bande D (wD) des fibres brutes en fonction du pourcentage atomique en hydrogène. L'augmentation du taux d'hydrogène semble être corrélée avec une augmentation de wD et donc une moins bonne organisation intraplan. Cependant, ce résultat est à prendre avec précaution, car le traitement à 1300°C n'a pas changé significativement la valeur de la wD alors qu'il a probablement fait chuter le taux d'hydrogène.

Tableau II-7. Largeur à mi-hauteur de la bande D ( $\pm 1\text{cm}^{-1}$  sur une moyenne de 5 acquisitions sur 5 fibres différentes) et rapport des intensités des bandes D et G

Nicalon	wD ( $\text{cm}^{-1}$ )	ID/IG	Tyranno	wD ( $\text{cm}^{-1}$ )	ID/IG
NLP101	146	1,80	S	148	1,87
NLM102	144	1,81	LoxM	135	1,57
NLM202	146	1,82	ZMI	114	1,76
NLM207	148	1,82	AM	126	1,83
Hi-Nicalon	84	2,34	LoxE	122	1,70
Hi-Nicalon S	45	4,07	ZM	110	1,77
			ZE	88	2,17
			SA3	65	1,96

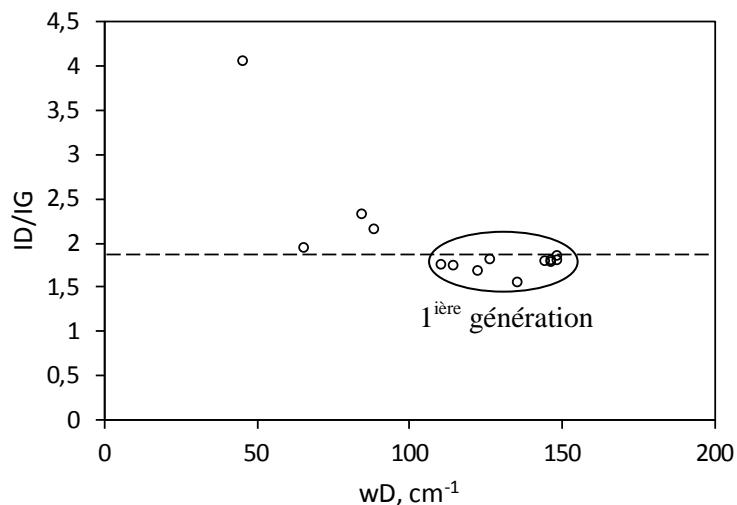


Figure II-11. Rapport des intensités des bandes D et G évalué par spectroscopie Raman en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande D notée wD

Les fibres à faible taux d'oxygène, présentent des bandes D plus fines que les fibres Si-C-O, ce qui traduit une meilleure organisation structurale (c'est-à-dire une plus faible dispersion des caractéristiques des liaisons C-C). Une relation de proportionnalité inverse entre le rapport  $\frac{ID}{IG}$  et l'extension longitudinale (La) des cristallites de carbone a été proposée dès les années 1970 par Tuinstra et Koenig [Tuinstra, 1970]. Ce rapport a été souvent utilisé pour estimer la taille des cristallites notamment dans le cadre du suivi de la graphitisation des carbones. Ainsi, logiquement, le rapport  $\frac{ID}{IG}$  diminue quand le degré de graphitisation (donc la taille des cristallites) augmente. Cependant, cette relation de proportionnalité inverse n'est pas vérifiée pour des tailles de domaines carbonés inférieures à 3nm [Tuinstra, 1970]. Ainsi, bien que nous observions un rapport d'intensité ID/IG, pour les fibres de deuxième et troisième génération, supérieur à celui des fibres de première génération, cela ne signifie pas que le carbone libre de ces fibres est moins bien organisé que celui des fibres Si-C-O puisque l'on sait le contraire. Gouadec et al. expliquent que la bande D peut être fortement exaltée par effet de résonnance dû à la présence d'une interface entre les USB et les

cristallites de SiC [Gouadec, 2001]. Il propose un modèle représentant une USB de carbone liée en périphérie à un réseau continu de carbure de silicium. Selon lui, des liaisons « Csp2-Csp3 » distordues, assurant une continuité chimique entre les USB et les cristallites de SiC, pourraient être à l'origine de propriétés électroniques particulières conduisant, par un phénomène de résonnance, à une exaltation du signal du carbone. L'influence de l'environnement des USB de carbone et de leur interaction, avec l'oxycarbure dans le cas des fibres Si-C-O, ou le SiC et les USB voisins dans de cas des fibres Hi-Nicalon, Hi-Nicalon S, Tyranno ZE, et SA3 a également été proposée par G. Chollon [Chollon, 1995] pour expliquer ce phénomène observé en spectroscopie Raman. Cependant, l'existence éventuelle de liaisons mixtes « Csp2-Csp3 » n'a pas été révélée par des analyses de l'environnement locale telles la RMN du  $^{13}\text{C}$  (distinction entre le signal du carbone hybridé sp3 du  $\text{SiC}_\beta$  à  $\sim 19\text{ppm}$  et le signal hybridé sp2 des USB à  $\sim 119\text{ppm}$ ), ni par la diffraction des neutrons (seules les distances interatomiques typiques du SiC et du carbone turbostratique respectivement 0,189 et 0,142nm ont été observées [Chollon, 1995]).

## 2.5 *Etude de la conductivité électrique des fibres Si-C-O*

### 2.5.1 *Rappels bibliographiques*

L'étude des propriétés électriques des fibres peut apporter un supplément d'informations sur la structure et l'agencement des différentes phases dans ces céramiques, et particulièrement celle du carbone libre [Narisawa, 1995]. En effet, la conductivité électrique est contrôlée par la quantité de carbone libre et plus encore par sa structure et sa composition (taille des USB et pourcentage résiduel en hydrogène) et sa microtexture (organisation des domaines entre eux, isolés ou en réseau interconnecté). Les fibres conductrices seraient constituées de carbone en excès, suffisamment organisé pour conduire le courant, et arrangé en un réseau interconnecté. On parle alors de réseau percolé. Ces résultats ont été révélés lors de l'étude conjointe de l'évolution de la microstructure des fibres et de leur résistivité électrique lors de traitements thermiques dans différentes atmosphères [Narisawa, 1995], [Chollon, 1998b].

Le désordre contrôle ainsi les propriétés de transport électrique et un désordre élevé est à l'origine de la localisation des porteurs de charges. Des mesures de résonnance électron-spin (ESR) ont permis d'identifier les porteurs de charges dans la fibre Nicalon, comme étant les liaisons pendantes sp3 du silicium et du carbone (charges localisées), et les carbones insaturés des plans de graphène sp2 (charges délocalisées) [Chauvet, 1992]. Chauvet et al. expliquent que les propriétés électriques des fibres nanocristallisées, très désordonnées, sont dominées par le déplacement par « sauts » des porteurs de charge, d'un domaine de conduction à son voisin, (de manière similaire à l'effet tunnel assisté par phonons) et sont donc révélatrices de la taille des domaines conducteurs.

Les fibres Nicalon, Hi-Nicalon, Hi-Nicalon S et Tyranno Lox-E montrent un comportement typique de matériaux semi-conducteurs, c'est-à-dire une augmentation de la conductivité avec la température (**Figure II-12.**) [Chollon, 1998]. Ce comportement est caractéristique des carbones désordonnés partiellement hydrogénés. L'énergie d'activation thermique correspond aux sauts des porteurs de charge d'un domaine conducteur à un autre voisin [Carmona, 1974]. Suite à des traitements thermiques, la conductivité des fibres augmente et leur comportement semi-conducteur diminue. Pour des températures de recuit supérieures à  $1400^\circ\text{C}$ , la conductivité électrique devient quasiment

indépendante de la température (mesures réalisées sur les fibres Tyranno LoxM et Hi-Nicalon [Chollon, 1998]). Ce comportement est associé à une organisation de la microstructure des fibres avec la température de traitement thermique qui passe par une augmentation de la taille des domaines de carbones aromatiques et une diminution du pourcentage résiduel en hydrogène éventuellement associée à la coalescence des domaines conducteurs. La conductivité électrique est donc directement gouvernée par la microtexture (USB isolées dans le continuum  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  ou réseau interconnecté) des matériaux.

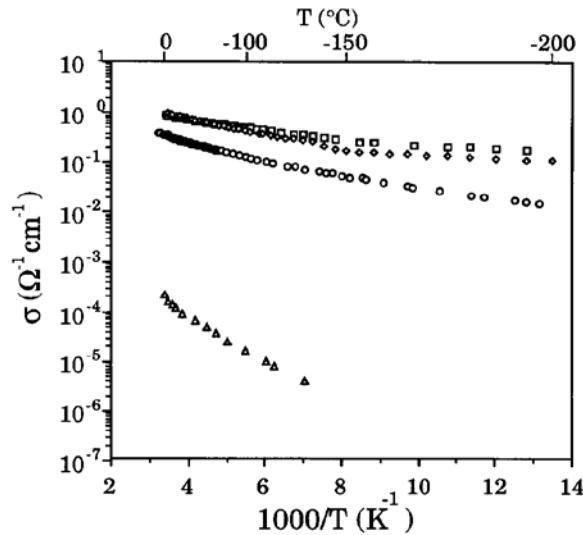


Figure II-12. Conductivité électrique des fibres  $\square$  Hi-Nicalon  $\diamond$  Fibre Si-C-(O) de 2<sup>ème</sup> génération pyrolysée à 1400°C  $\circ$  Tyranno LoxE  $\Delta$  Nicalon NL200 dans la gamme de température -200°C à la température ambiante

### 2.5.2 Résultats

La conductivité électrique est mesurée selon la formule (**Equation II-8.**), à température ambiante, sur des monofilaments (désensimés et traités dans une solution aqueuse d'HF) fixés sur une lame de verre à l'aide de points de vernis isolants. La méthode utilisée est de type deux points avec circulation d'un courant continu. La distance entre les points de contact (réalisés avec de la laque d'argent), entre le fil et les deux fils de cuivre reliés au multimètre, est d'environ 6cm. Cette distance est mesurée avec une précision de l'ordre du millimètre et la section moyenne du fil est calculée à partir de sa masse linéaire et de sa densité.

Equation II-8.

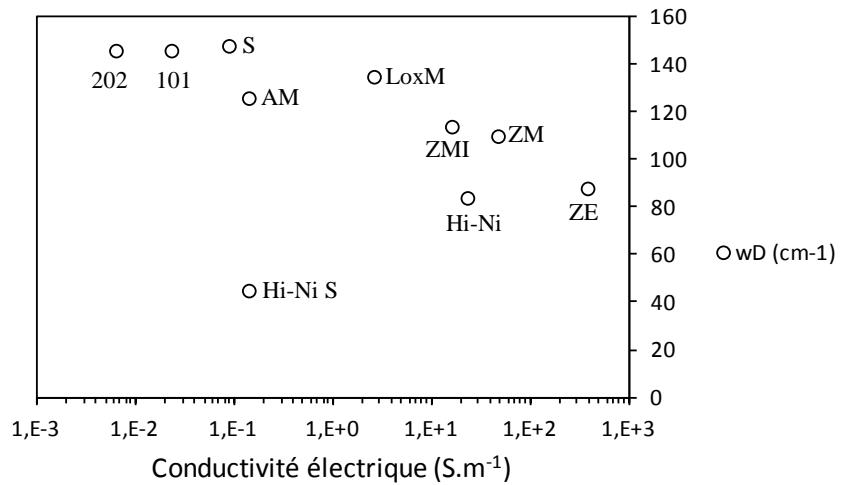
$$\sigma = \frac{l}{RS} * 100$$

Avec la conductivité ( $\sigma$ ) en  $\text{S.m}^{-1}$ , la section  $S$  en  $\text{cm}^2$ , la longueur du fil caractérisé ( $l$ ) en cm et la résistance ( $R$ ) en  $\Omega$

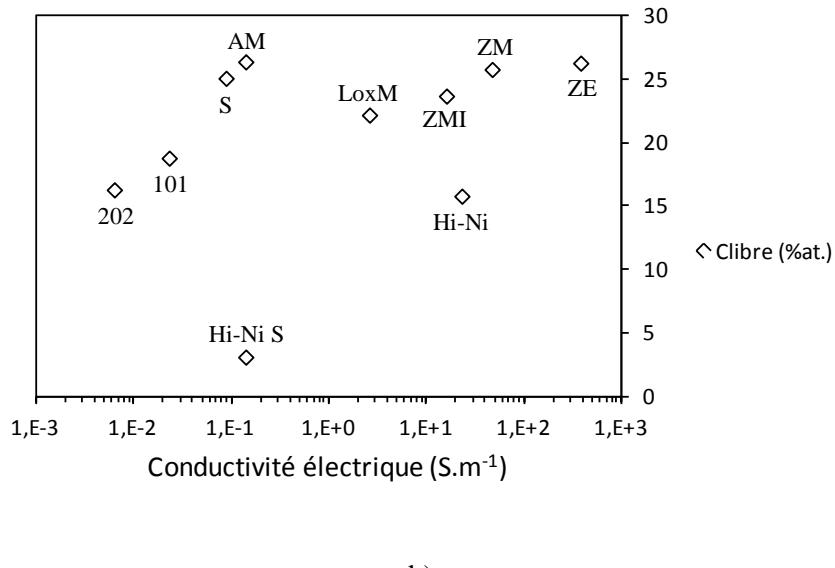
La conductivité électrique des fibres de première génération peut être très faible comme observé dans le cas de la fibre Nicalon NLM202 ( $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ S. m}^{-1}$ ) ou bien plus élevée comme pour la Tyranno ZMI ( $16 \text{ S. m}^{-1}$ ). Cette propriété des fibres a été étudiée conjointement avec la microtexture du carbone libre qui constituerait un réseau continu ou percolé dans les fibres conductrices et qui serait formé d'entités isolées dans le cas des fibres isolantes. L'organisation intraplan des USB (caractérisée par la largeur de la bande D déterminée par spectroscopie Raman), la proportion calculée en carbone libre et le pourcentage d'hydrogène sont les paramètres que nous avons jugés pertinents d'étudier, car susceptibles avoir une influence sur la conductivité électrique.

Tableau II-8. Valeur de la largeur de la bande D (Raman) et pourcentage en carbone libre (%at.) (Les fibres sont classées de la plus conductrice à la moins conductrice)

Fibre	$\sigma (\text{S.m}^{-1})$	wD ( $\text{cm}^{-1}$ )	C <sub>libre</sub> (%at.)
Tyranno ZE	3,8E+02	88	26,3
Tyranno ZM	4,7E+01	110	25,8
<i>Hi-Nicalon</i>	2,3E+01	84	15,8
Tyranno ZMI	1,6E+01	114	23,7
Tyranno LoxM	2,6E+00	135	22,2
Tyranno AM	1,4E-01	126	26,4
<i>Hi-Nicalon S</i>	1,4E-01	45	3,1
Tyranno S	8,8E-02	148	25,1
Nicalon NLP101	2,3E-02	146	18,8
Nicalon NLM202	6,3E-03	146	16,3



a)



b)

Figure II-13. Représentation graphique en fonction de la conductivité électrique a) de l'organisation dans les plans de graphène (wD) et b) de la teneur en carbone libre (%at.)

On remarque que les fibres Nicalon de première génération (NLM202 et NLP101), moins riches en carbone libre que les fibres Tyranno (LoxM et ZMI), sont également moins bonnes conductrices électriques. Les fibres Tyranno S et AM, contenant un pourcentage élevé de carbone libre, sont néanmoins très faiblement conductrices. Dans le cas de la fibre Tyranno S, sa faible conductivité peut être due à un grand nombre de défauts au sein des USB de graphène (wD est du même ordre que celui des fibres Nicalon de première génération), une teneur importante en hydrogène résiduel et une proportion élevée de phase amorphe Si-Ti-C-O moins conductrice [Narisawa, 1995]. L'explication est sans doute différente dans le cas de la Tyranno AM, sa surface est plutôt riche en environnements  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiCO}_3$  (**Paragraphe 4.1-Chapitre II**). La mesure pourrait être faussée par la présence d'une couche isolante en surface. La fibre Hi-Nicalon, qui contient peu d'hydrogène et du carbone libre bien organisé ( $wD=84\text{cm}^{-1}$ , Raman), et en pourcentage équivalent aux fibres Nicalon de première génération ( $\sim 16\text{ \%at.}$ ), est environ 1000 fois plus conductrice que ces dernières. Des analyses MET ont montré que le carbone libre des fibres Hi-Nicalon constitue une phase intergranulaire en formant des cages qui enrobent les cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  de taille nanométrique ( $\sim 5\text{nm}$  en moyenne) (**Figure I-8.**). Ce réseau pourrait être percolé facilitant le transport de charges. Les fibres Hi-Nicalon S, contenant très peu de carbone libre ( $3,1\text{ \%at.}$ ), bien organisé ( $wD=45\text{cm}^{-1}$ ) ont une conductivité bien inférieure à celle de la Hi-Nicalon. Elle est cependant supérieure d'un facteur 10 à celle des fibres Nicalon (NLP101-NLM202). La bien meilleure organisation des plans de graphène, présents au niveau de zones de contact entre plusieurs grains (nombre de grains  $>2$ ) dans la structure des fibres Hi-Nicalon S (liée à une température de traitement thermique plus élevée que celle des fibres de première génération), met en évidence que la conductivité électrique est dans ce cas davantage influencée par le degré d'organisation structurale que par la quantité de carbone libre.

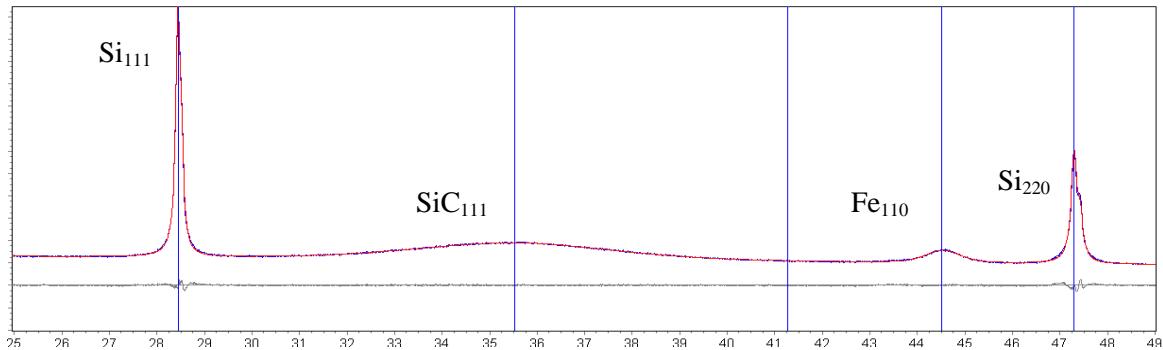
### 3 Les cristallites de $\text{SiC}_\beta$

#### 3.1 Identification et caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de chaque fibre ont été obtenus par analyse sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Bruker de type D8 Advance utilisant une source Cu-K $\alpha$ . Dans les fibres Si-C-O, seul le carbure de silicium cristallisé est détecté par DRX. Les USB insuffisamment nombreuses, mal organisées, et de nombre atomique faible par rapport au  $\text{SiC}_\beta$  ne contribuent pas au diagramme de diffraction des rayons X. La proportion de phase  $\text{SiC}_\beta$  cristallisée a été évaluée de manière quantitative par la méthode de l'étalement interne, ici le silicium, dont les pics ne se superposent pas à ceux du  $\text{SiC}_\beta$ . Chaque fibre est broyée dans un bol en acier avec 20% mass. de silicium pendant 5min à 25Hz [Saha, 2007]. L'aire sous les pics du silicium ( $2\theta=28,44^\circ$  et  $2\theta=47,21^\circ$ ), notée  $\sum \text{Si aire pics}$ , et sous les pics du SiC ( $2\theta=35,5^\circ$  et  $2\theta=41,35^\circ$ ), notée  $\sum \text{SiC aire pics}$ , est ensuite mesurée. Connaissant la concentration massique en silicium [Si] dans le mélange, on détermine la concentration massique en carbure de silicium [SiC] dans la fibre selon l'équation suivante :

$$\frac{[\text{SiC}]}{[\text{Si}]} = K \frac{\sum \text{SiC aire pics}}{\sum \text{Si aire pics}} \quad \text{Equation II-9.}$$

Un diffractogramme théorique correspondant à un mélange de 20% mass. de silicium dans du carbure de silicium a été simulé. Les pics simulés ont ensuite été lissés par l'application Topas P3 dans le but de déterminer la valeur théorique de la constante K. Cette valeur de la constante K a été confirmée expérimentalement par l'analyse des pics de diffraction d'un mélange de 20% mass. de silicium dans 80% mass. de SiC micrométrique ( $\text{SiC}_\beta$  d'Alfa Aesar pur à 99,8%). Des acquisitions supplémentaires (mélange dans différentes proportions de verre Si-C-O (poly(phenyl-methylsilsesquioxane), 90% phénol, 10% méthyl après pyrolyse à 1000°C), de poudre de  $\text{SiC}_\beta$  microcristallisé et de 20% mass. de silicium) ont été réalisées. Ces essais ont permis d'estimer l'erreur due à la reproductibilité de la préparation, de l'acquisition et du lissage, à 1%, et le pourcentage d'erreur absolue dans la détermination de la quantité de phase  $\text{SiC}_\beta$  cristallisée, à 4% mass. La présence de fer dans le mélange est due à l'utilisation de bols de broyage en acier. Sa présence ne fausse pas la mesure des autres pics de diffraction car le signal du fer ne se superpose ni à celui du silicium ni à celui du carbure de silicium. Les poudres peuvent néanmoins être nettoyées à l'acide chlorhydrique pour éliminer cette pollution si nécessaire.



La taille moyenne des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  est déterminée par la formule de Scherrer (**Equation II-10.**) en mesurant l'élargissement du pic 111 du SiC à  $\theta=35,6^\circ$ (CuK $\alpha$ ). Cette formule traduit le fait que la largeur intégrale (L) est inversement proportionnelle à la taille de grains apparente (D) et que l'élargissement du pic est uniquement fonction de la dimension des grains supposés homogène en taille qui composent l'échantillon. Les cristallites d'un même échantillon n'ont cependant pas une forme et une taille unique. Par conséquent, la taille apparente évaluée par la formule de Scherrer, est influencée par la dispersion des formes et des tailles des cristallites. Pour cette raison, L est appelée la « taille moyenne de cristallite pondérée sur le volume » et peut être reliée à la dimension réelle des cristallites, en employant la constante de Scherrer appropriée pour traduire la forme des grains observés [Scardi, 2004], [Keijser, 1983].

$$L = \frac{k\lambda}{D\cos\theta} \quad \text{Equation II-10.}$$

Avec L la largeur à mi-hauteur du pic du  $\text{SiC}_\beta$ , k une constante choisie égale à 0,9, la longueur d'onde  $\lambda=0,15406$  nm associée à la transition Cu-K $\alpha$  et D le diamètre moyen des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$ .

Ces résultats ont été comparés aux tailles moyennes de cristallites mesurées par MET en haute résolution sur les fibres Nicalon, Hi-Nicalon et Hi-Nicalon type S. Les valeurs observées sont dans ce cas respectivement de l'ordre de 5, 10 et 20nm. Ces valeurs correspondent au double de la taille des cristallites déterminée par DRX [Ichikawa, 2006]. Cette différence peut être expliquée par le fait que l'observation des franges de réseau n'est pas une analyse systématique. Elle privilégie les cristallites de grande taille.

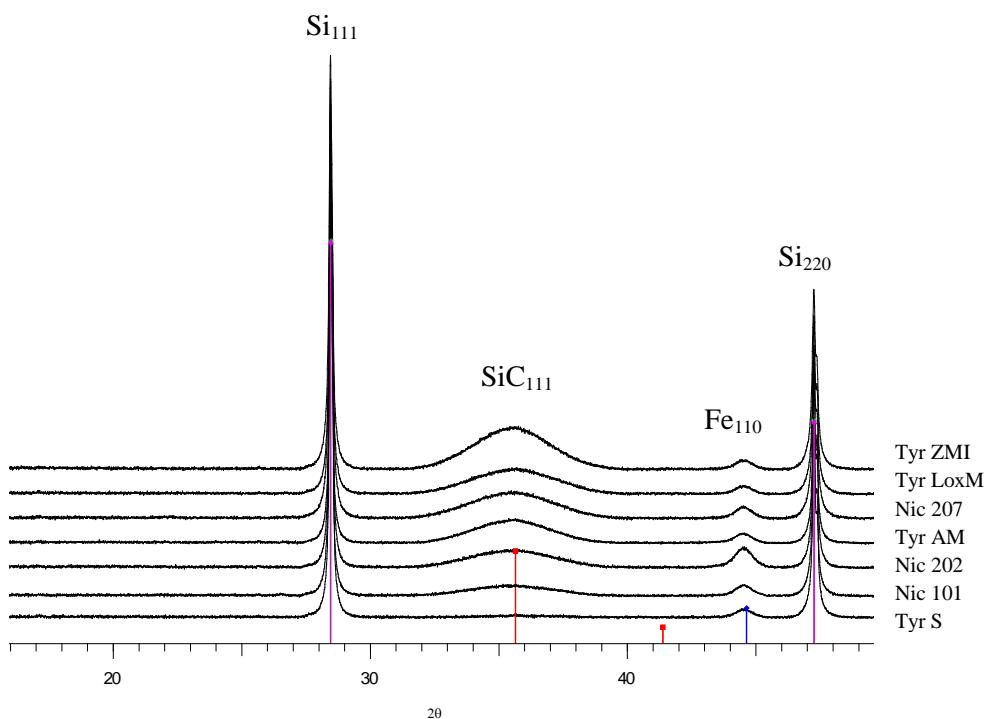


Figure II-15. Diffractogrammes des fibres Si-C-O mélangées à 20% mass. de silicium.

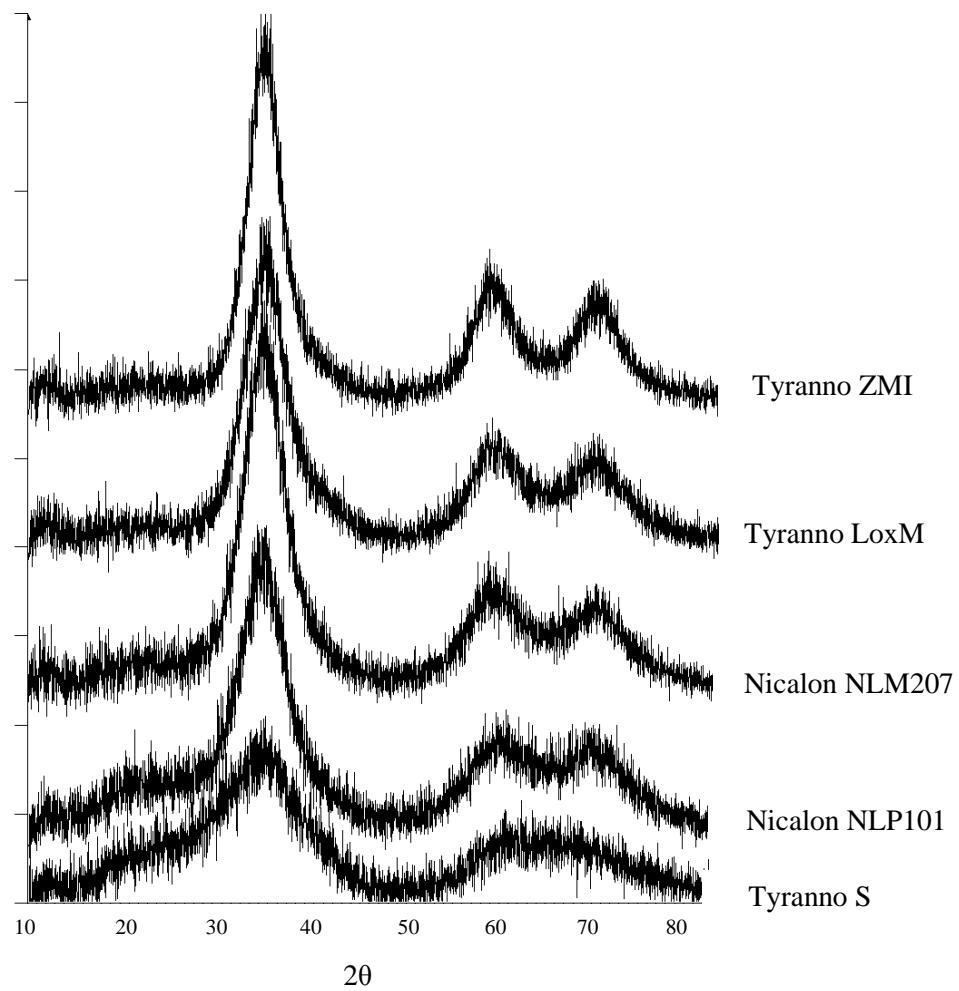


Figure II-16. Diffractogrammes des fibres Si-C-O

Tableau II-9. Pourcentage massique de phases (%mass. de  $\text{SiC}_\beta$  estimé par DRX, %mass. de Clibre estimé par le calcul à partir de la composition chimique et %mass. de phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  calculé par différence). Taille de cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  (nm) et paramètre de maille ( $\text{\AA}$ ) déterminés par DRX.

	%mass. $\text{SiC}_\beta$	%mass. C <sub>libre</sub>	%mass. $\text{SiC}_x\text{O}_y$	$\text{SiC}_\beta$ (nm)	Param. de maille, a
Nicalon NLP101	42,3	12,2	45,5	1,7	4,356
Nicalon NLM202	53,8	10,4	35,8	1,8	4,374
Nicalon NLM207	62,9	10,3	26,8	1,9	4,377
Tyranno LoxM	71,7	14,5	13,8	1,9	4,368
Tyranno ZMI	74,8	15,6	9,6	2,2	4,382
Tyranno AM	51,5	17,7	30,8	2,2	4,383
Tyranno S	35,1	16,6	48,3	1,2	4,310

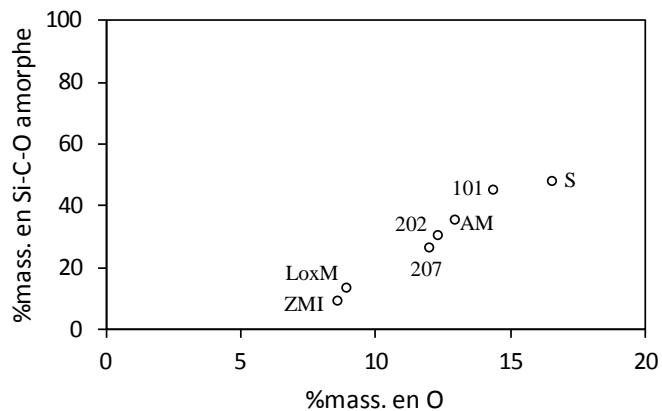


Figure II-17. Proportion massique de la phase intergranulaire  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ , calculée par DRX, en fonction du pourcentage massique en oxygène, déterminé par analyse chimique

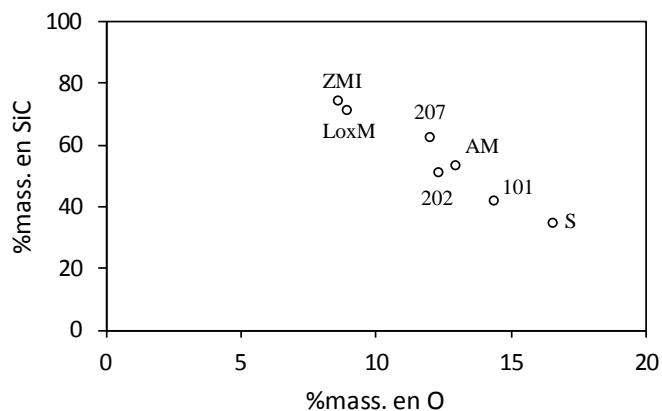


Figure II-18. Proportion massique de carbure de silicium cristallisé (quantifiée par DRX), en fonction du pourcentage massique d'oxygène, déterminé par analyse chimique

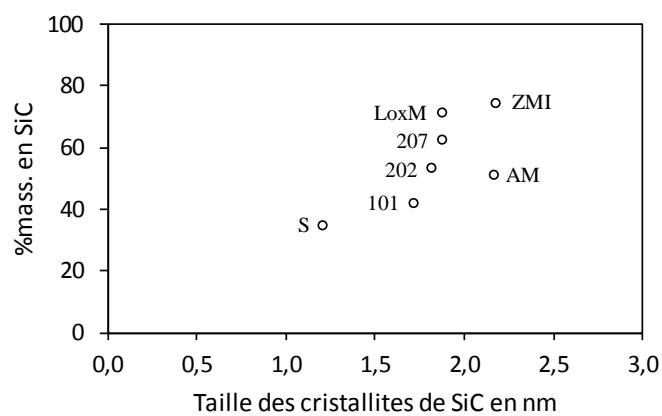


Figure II-19. Proportion massique de carbure de silicium cristallisé (quantifiée par DRX), en fonction de la taille des grains de  $\text{SiC}_\beta$ , déterminée à partir de la formule de Scherrer.

L'étude par diffraction des rayons X révèle que la microstructure des fibres de première génération est fortement corrélée à leur teneur en oxygène. L'oxygène est principalement introduit au cours de l'étape de réticulation du polymère précurseur. La maîtrise de cette étape permet donc de contrôler la quantité de phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  de la fibre. Le polymère précurseur réticulé est ensuite pyrolysé à une température maximale comprise entre 1000 et 1300°C. Cette gamme de température correspond au début de la dégradation thermique de la phase  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  (dégagement de  $\text{SiO}$ ,  $\text{CO}$  gazeux, diminution du taux en oxygène) et au début de la croissance des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$ . Les fabricants ont optimisé les paramètres de pyrolyse, et ainsi ajusté la microstructure de leurs matériaux, de façon à obtenir des fibres ayant des propriétés mécaniques améliorées.

La **figure II-17.** met en évidence la relation linéaire existant entre le pourcentage massique d'oxygène et le pourcentage massique de phase intergranulaire. Ainsi, le pourcentage massique de carbure de silicium cristallisé diminue quand le taux d'oxygène augmente dans les fibres. De plus, il semblerait que la taille des cristallites (de 1,2 à 2,2nm) soit également corrélée au pourcentage d'oxygène et de carbure de silicium cristallisé. En effet, plus le pourcentage d'oxygène est faible, plus le pourcentage massique de  $\text{SiC}_\beta$  cristallisé augmente et plus la taille des cristallites augmente. La phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  est une phase intergranulaire chimiquement liée aux grains de  $\text{SiC}_\beta$  : l'ensemble formant le continuum Si-C-O.

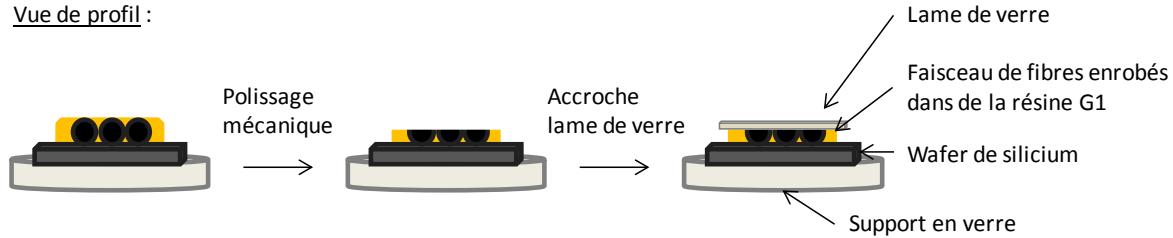
### 3.2 *Etude par microscopie électronique en transmission (MET)*

Contrairement à la DRX, les grains de  $\text{SiC}_\beta$  cristallisé (plans  $\langle 111 \rangle$ ) et les USB de carbone (plans  $\langle 002 \rangle$ ) sont observables simultanément par MET en haute résolution.

#### 3.2.1 *Préparation des échantillons pour une analyse en section transverse*

Les fibres à analyser, préalablement désensimées et traitées par HF dilué, sont tout d'abord humidifiées à l'éthanol pour être plus facilement manipulables, et placées à l'intérieur d'une gaine en polymère thermo-rétractable (1,2mm de diamètre initialement qui se rétracte en température jusqu'à un diamètre de 0,6mm). Cette gaine est ensuite trempée dans de la résine thermodurcissable de type G1 et placée quelques minutes dans un évaporateur sous vide (Epovac, Struers) pour éliminer les bulles d'air présentes au sein du faisceau de fibres et favoriser une bonne densification par la résine. Ce système est ensuite placé à l'étuve à 150°C pendant 15min (contraction de la gaine en polymère et durcissement de la résine G1). La gaine est ensuite retirée et le faisceau de fibres découpé en trois parties collées conjointement par de la résine G2 sur un wafer de silicium préalablement rayé pour faciliter l'accroche. L'ensemble wafer de Si et fibres enrobées dans la résine est collé par une cire sur une plaque de verre pour les besoins du polissage (MiniMET 1000 Polisher, Buehler).

Vue de profil :



Vue de dessus :

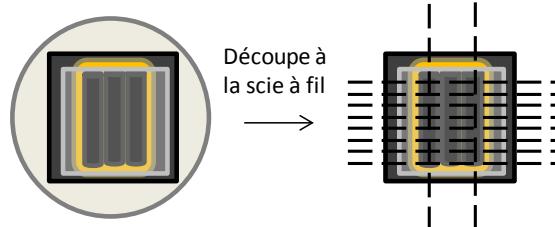


Figure II-20. Préparation MET de l'échantillon à amincir (fibres en section transverse)

Les échantillons sont ensuite découpés à la scie à fil diamantée aux dimensions (2,7mm de largeur et 700µm d'épaisseur, la hauteur dépend de l'échantillon), la largeur étant fixée par celle du porte échantillon de l'ion slicer. L'épaisseur de l'échantillon est ensuite réduite à environ 100µm (entre 75 et 120µm) par polissage mécanique (papier SiC grains de 30µm) sur les deux faces. L'échantillon ainsi aminci est soumis à la dernière étape d'amincissemnt ionique ( $\text{Ar}^+$ ) dans l'Ion Slicer (Jeol IS, tension d'accélération de 6kV et angle de 0,5° pendant environ 2 heures puis angle de 2,4° pendant environ 1 heure jusqu'à ce qu'un trou se forme au niveau de la zone à observer).

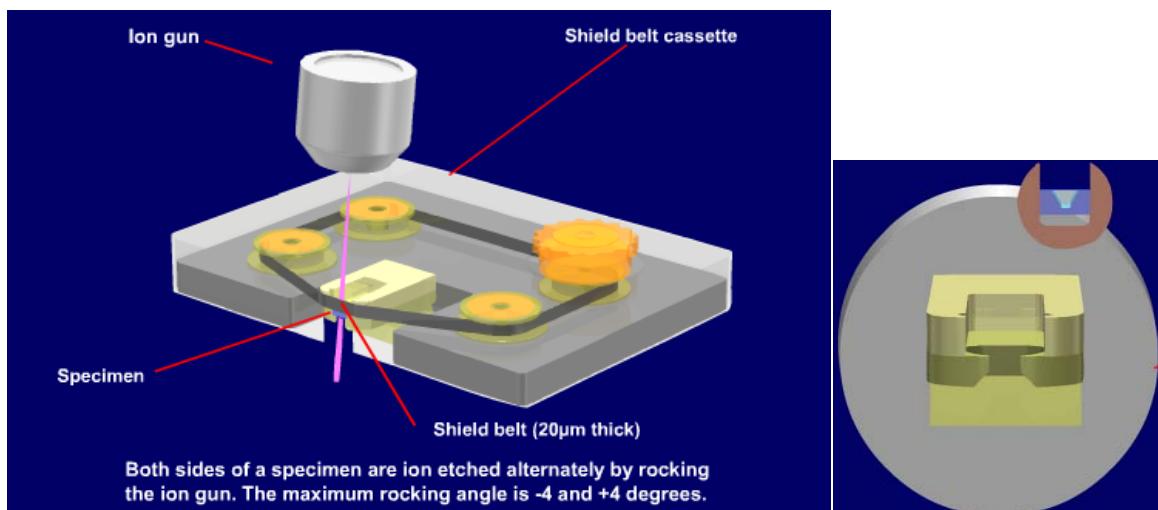


Figure II-21. Principe de l'Ion Slicer, Jeol. Le porte échantillon est schématisé en jaune pâle à côté de l'échantillon, schématisé en violet (zone polie en V par les ions  $\text{Ar}^+$ ), sur lequel on a collé (à la résine G1) une grille en cuivre après l'étape d'amincissemnt ionique.

### 3.2.2 Analyses par microscopie électronique en transmission (MET)

Les analyses ont été réalisées avec un MET Philips CM30ST fonctionnant sous une tension de 300kV avec un pointe de type LaB<sub>6</sub>. Des clichés ont été acquis en mode fond clair contrasté, fond noir sur le carbone C<sub>002</sub> et sur le carbure de silicium Si<sub>111</sub> et principalement en haute résolution. Les franges de réseau n'étant que très faiblement visibles, voire invisibles, pendant les analyses, une grande partie des clichés en haute résolution a été réalisée « en aveugle » en défocalisant de 42nm par rapport au minimum de contraste (défocalisation de Scherzer).

Les clichés en fond clair permettent de mettre en évidence les zones minces par variation de contraste à proximité du trou et confirment l'homogénéité de la microstructure entre le cœur et les bords des fibres de première génération.

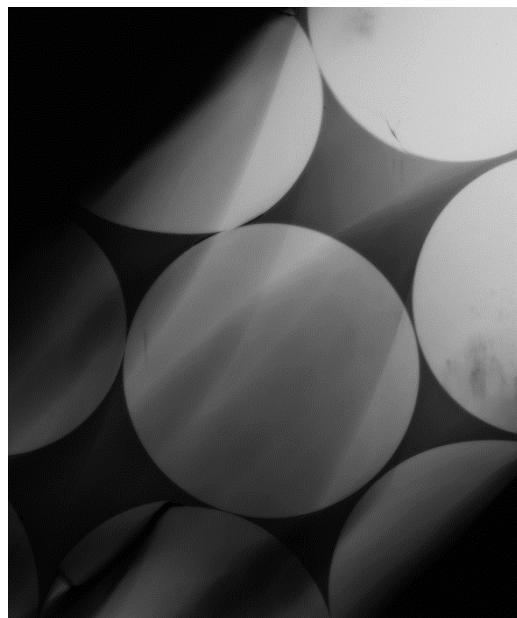
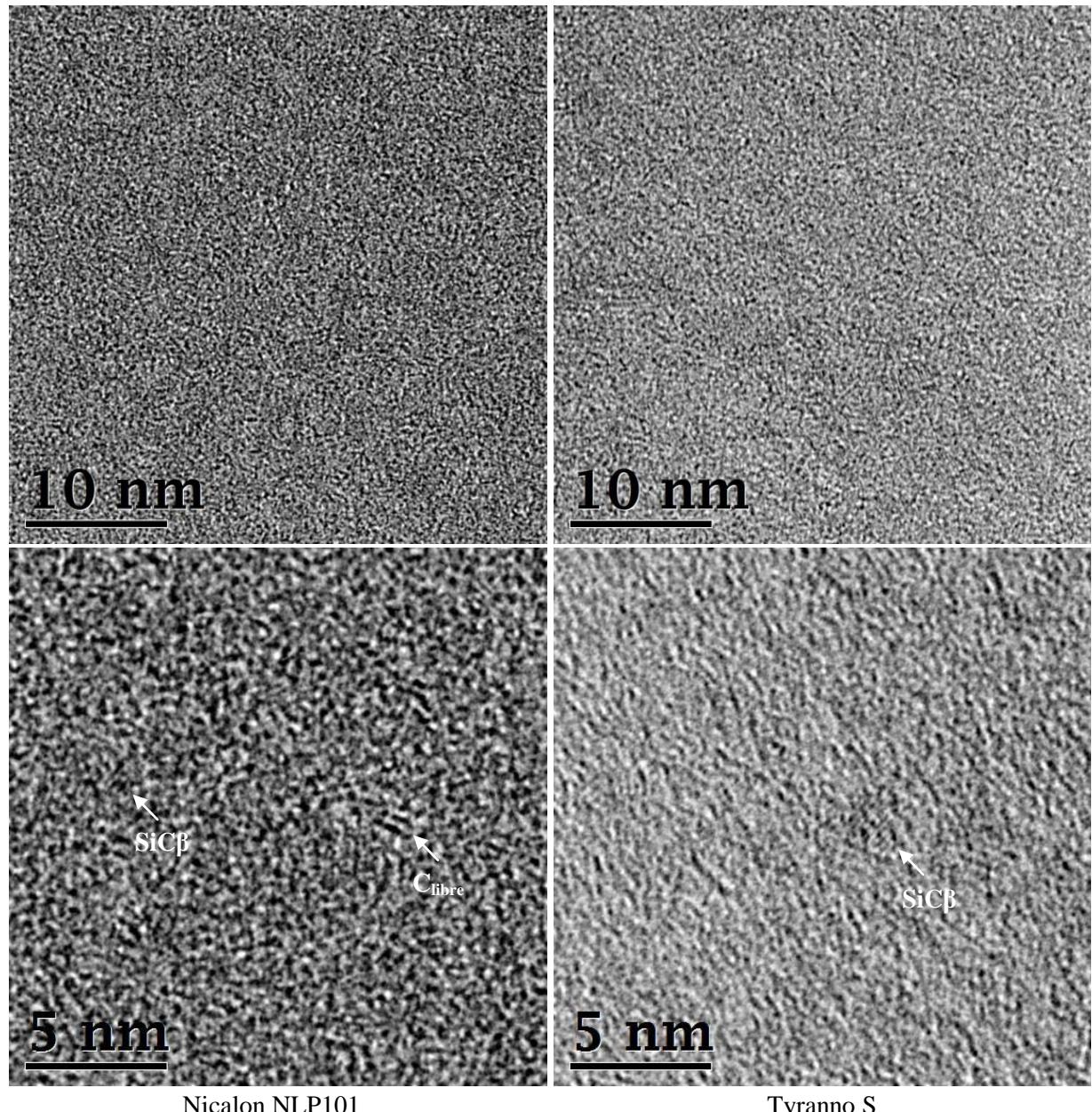


Figure II-22. Cliché MET en fond clair

Une opération de seuillage a été réalisée sur les clichés en fond noir mettant en évidence les cristallites de carbure de silicium. La limite de détection du microscope électronique en transmission en fond noir d'un objet cristallin, enrobé dans de la résine complètement amorphe, est comprise entre 0,5 et 1nm. Les objets que nous souhaitons caractériser étant de cet ordre de grandeur, cette méthode est limitée par la résolution du microscope. Les réglages expérimentaux sur le microscope tels que la dérive de l'image et le temps d'exposition des négatifs créent aussi des disparités d'un cliché à l'autre lors de l'analyse d'un même matériau. L'étape de scan des négatifs, et principalement la sélection de la zone de niveaux de gris, ajoute une incertitude supplémentaire au résultat, ne permettant pas de comparer aisément plusieurs clichés en fond noir d'un même échantillon.

Pour cette raison, seuls des clichés de haute résolution seront présentés dans ce mémoire. Les clichés MET en haute résolution des fibres de première génération ne mettent pas en évidence de plans de graphène autour des grains de SiC<sub>β</sub> comme cela a été observé dans le cas de la fibre de deuxième

génération Hi Nicalon (**Figure I-8.**). L'existence d'une matrice Si-C-O amorphe, liée chimiquement aux cristallites de  $\text{SiC}_\beta$ , n'est donc pas en contradiction avec ces observations.



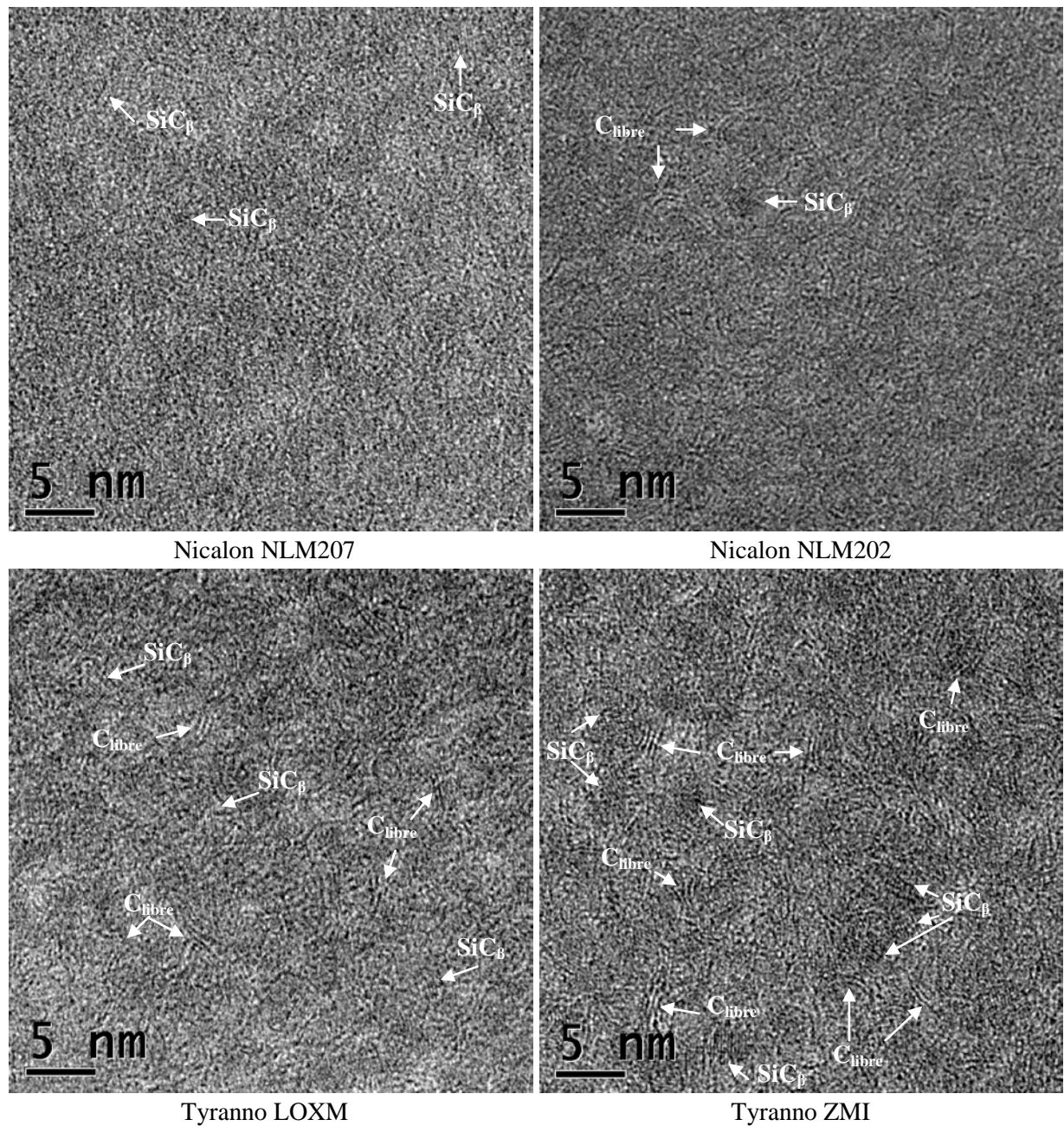


Figure II-23. Image MET en haute résolution des fibres de première génération étudiées. Les flèches pointent en direction de certaines USB de carbone libre et de quelques cristallites de carbure de silicium.

Tableau II-10. Taille des grains de carbure de silicium  $\beta$  ( $\text{SiC}_{111}$ ) dans les fibres Si-C-O. La distance théorique du  $\text{SiC}_{111}$  est de 2,51 Å

Fibres	Nombre moyen de franges	Taille des grains (nm)
NLP 101	5	1,3
NLM 202	6	1,5
NLM 207	6	1,5
Tyr ZMI	8	2
Tyr LOXM	5	1,3
Tyr S	5	1,3

La taille des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  dans fibres Si-C-O a été mesurée sur les clichés MET en mode haute résolution. Une vingtaine de cristallites ont été mesurés par fibres. Elles sont de forme généralement arrondie et de taille moyenne comprise entre 1,4 et 2,2 nm. Les cristallites, plus gros dans la fibre Tyranno ZMI, sont également mieux définis sur les clichés HR-MET (nombre moyen de franges moyen égal à 8) que ceux de la fibre Nicalon NLM207 et 202, alors que les fibres Tyranno S et Nicalon NLP101 ne présentent qu'un nombre moyen de franges égal à 5, mesuré sur des cristallites beaucoup plus difficiles à visualiser dans la matrice amorphe.

Tableau II-11. Distance théorique inter-réticulaire du graphite  $\text{C}_{002}$  3,354 Å

Fibres	Nombre moyen de franges	Distance Interplanaire* (Å)	L2 (nm)
NLP 101	2	4,7	1,6
NLM 202	3	4,3	2,3
Tyr ZMI	3	4,1	2,6
Tyr LOXM	3	4,0	2,4
Tyr S	3	4,3	1,3

\*L'incertitude de mesure (manque de statistique et imprécision des mesure sur les clichés MET en haute résolution, Figure I-23.) est probablement la raison de l'écart observé entre la distance théorique inter-réticulaire du graphite et celle mesurée des USB.

Les USB de graphite se présentent sous la forme d'un empilement de 2 à 3 plans de graphène en moyenne sur l'ensemble de la sélection de fibres Si-C-O. La taille moyenne des USB, La, mesurée sur les fibres Tyranno ZMI, LoxM et Nicalon NLM202 est comprise entre 2,3 et 2,6 nm contre 1,3 et 1,6 nm pour la Tyranno S et la Nicalon NLP101 respectivement. Les USB n'ont pas d'orientation préférentielle.

Deux familles se distinguent : les fibres Tyranno ZMI et Nicalon NLM202/207 présentent cristallites de  $\text{SiC}_\beta$  et des USB légèrement supérieures en taille à celles des fibres les plus riches en oxygène de type Tyranno S et Nicalon NLP101.

## 4 La phase amorphe Si-C-O

### 4.1 Caractérisation de la phase Si-C-O par spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La fibre Nicalon a été caractérisée à plusieurs reprises par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) [Porte, 1989], [Laffon, 1989], [Schreck, 1992]. Schreck et al. [Schreck, 1992] ont étudié la fibre Nicalon NLM202, avec ou sans décapage de la surface aux ions argon, sur des fils seulement désensimés, sur des fils désensimés puis traités par HF et sur des fils désensimés, traités par HF et oxydés sous air à 700°C. Ils ont mis en évidence la présence d'une couche de silice, sous le polymère d'ensimage, formée pendant la fabrication des fibres Nicalon. Pour cette raison, les fibres ont été analysées après désensimage et traitement par HF.

Les environnements du silicium permettent d'obtenir des informations sur le continuum Si-C-O. Il est important de rappeler que ces résultats fournissent des informations de l'extrême surface des fibres (de l'ordre de 5nm de profondeur). Une généralisation des conclusions à l'ensemble de la fibre suppose donc que ces matériaux soient homogènes en composition, et au niveau de leur arrangement atomique. Plusieurs études XPS ont aussi été réalisées sur les verres Si-C-O [Renlund, 1991], [Corriu, 1994], [Sorarù, 1996] dont la phase d'oxycarbure de silicium amorphe présente des similitudes avec celle de certaines fibres.

Les analyses ont été menées au CeCaMA (Pessac, France) par C. Labrugère. Le spectromètre utilisé est un spectromètre VG ESCALAB 220-iXL avec une source monochromatique Al-K $\alpha$ . Après l'introduction de l'échantillon, un vide poussé est établi dans la chambre jusqu'à atteindre une pression de 10<sup>-10</sup> mbar. Le faisceau de rayons X est ensuite dirigé à 45° sur l'échantillon et les photoélectrons éjectés du matériau sont collectés suivant la normale à l'échantillon avant d'être analysés en énergie.

Sous l'effet d'un faisceau de rayons X excitateurs d'énergie  $h\nu=1486,6\text{eV}$ , les atomes à la surface du fil subissent une ionisation photoélectronique, entraînant l'expulsion d'un électron d'une couche électronique profonde. L'énergie cinétique de cet électron dépend de la longueur d'onde du faisceau primaire, de l'énergie de liaison du photoélectron émis et du travail d'extraction. L'énergie de liaison du photoélectron émis est caractéristique de l'atome émetteur.

La spectrométrie de photoélectrons X permet ainsi de distinguer les états de liaison chimique de cet atome, autrement dit son environnement chimique.

Les pics du Si2p sont ensuite désommés pour obtenir les informations sur l'environnement chimique. Le logiciel utilisé pour les désommations est Avantage de ThermoFisher Scientific. La procédure de désommation des pics du silicium et du carbone est réalisée en utilisant l'expérience acquise grâce à des travaux antérieurs réalisés au CeCaMa sur des polymères et des céramiques Si-O-C [Birot 2008]. Les paramètres utilisés sont les suivants :

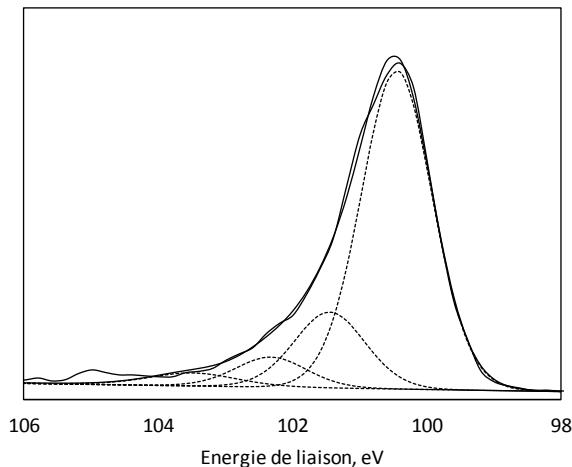
- Type de background : Shirley
- Type de pics utilisés pour le fit (gaussien/lorentzien) : G/L entre 25 et 70%
- Facteur de correction : SF de type Scofield

Le silicium des fibres est engagé dans des cristallites de carbures de silicium ainsi que dans l'oxycarbure de silicium amorphe dont l'environnement, proche de celui de la silice, est constitué d'un arrangement de tétraèdres aux liaisons mixtes  $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$  avec  $0 \leq x \leq 4$ . Le silicium tétravalent peut se présenter sous la forme de cinq environnements tétraédriques différents, du plus riche en carbone :  $\text{SiC}_4$  comme dans le carbure de silicium, observé aux basses énergies, 100,5eV, au plus riche en oxygène :  $\text{SiO}_4$ , comme dans la silice, observée à de plus hautes énergies, 103,5eV.

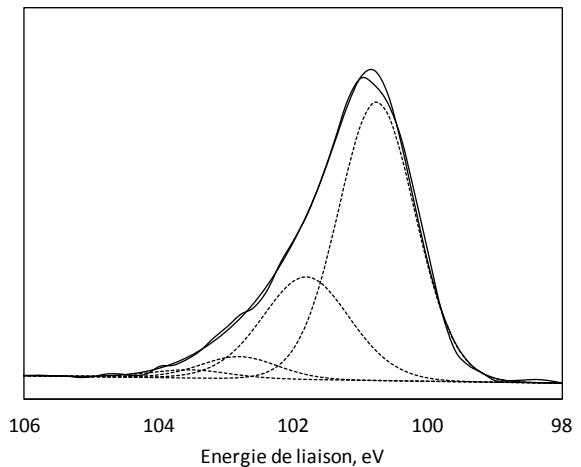
Tableau II-12. Environnement chimique du silicium Si2p

Environnement chimique	Energie de liaison (eV)
$\text{SiC}_4$	100,5
$\text{SiOC}_3$	101,4
$\text{SiO}_2\text{C}_2$	102,2
$\text{SiO}_3\text{C}$	-
$\text{SiO}_4$	103,5

L'environnement chimique du silicium  $\text{SiO}_3\text{C}$  n'apparaît pas dans le tableau des résultats, car l'énergie de liaison des électrons des atomes de silicium engagés dans cet environnement est très proche de celle de la silice. Il est donc impossible de distinguer ces deux formes par ce type de mesure.



Tyranno ZMI



Tyranno LoxM

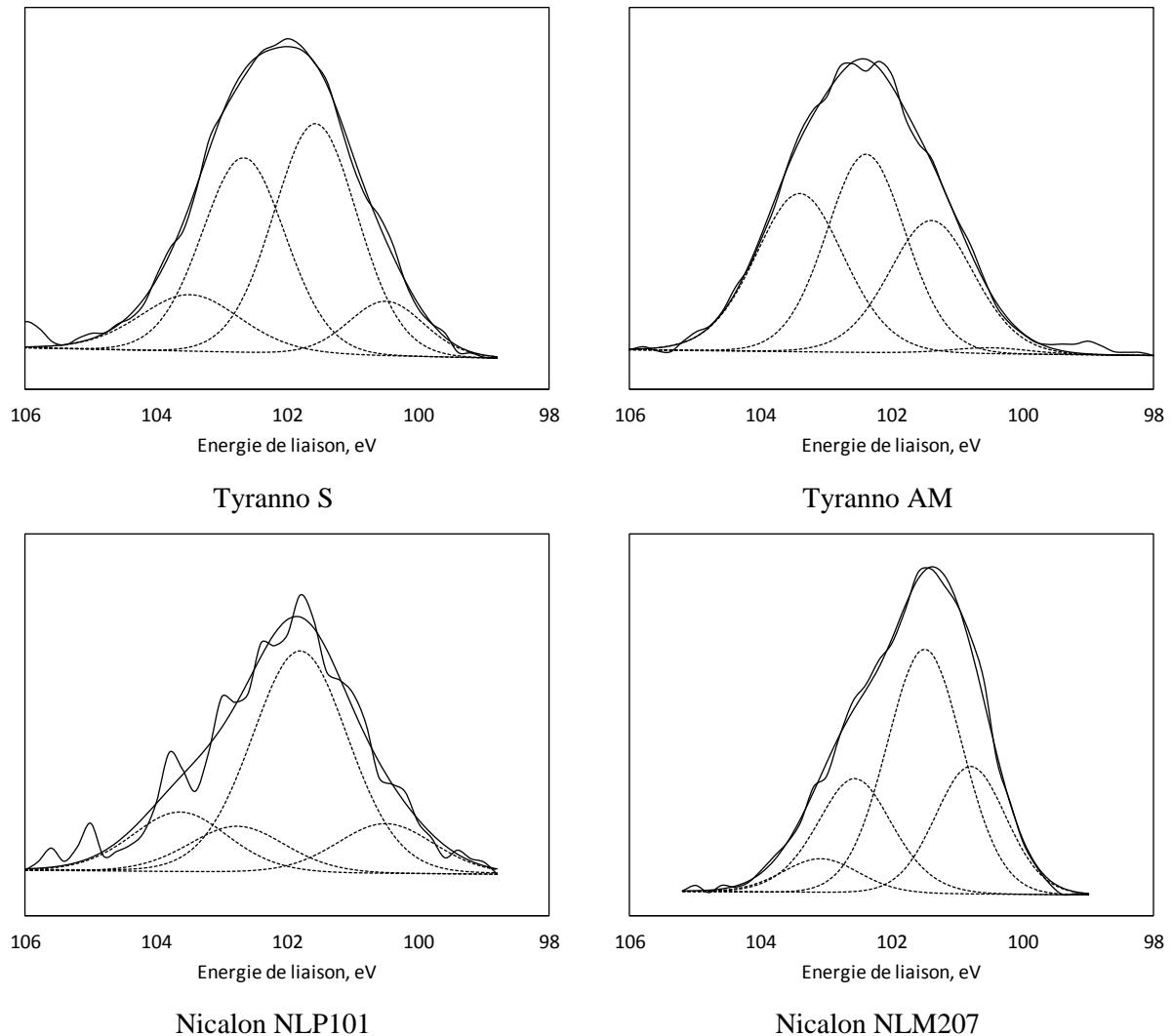


Figure II-24. Spectres XPS du Si2p de l'ensemble des fibres, obtenus en surface d'un fil désensimé et traité HF sans décapage ionique

La fibre Tyranno S, qui possède la composition chimique la plus riche en oxygène, présente un environnement chimique mixte comprenant majoritairement à la fois des formes plutôt carburées,  $\text{SiOC}_3$  et oxygénées,  $\text{SiO}_2\text{C}_2$ . Les fibres Tyranno Lox-M et ZMI présentent clairement un environnement du silicium à tendance carburée  $\text{SiC}_4$  en surface. Au contraire, la Tyranno AM possède en surface des environnements fortement oxydés avec beaucoup de silice et/ou  $\text{SiCO}_3$ . Après une étape de désensimage sous air à 650°C pendant 10min, la surface de la fibre n'apparaît plus de couleur noire mais plutôt vert-dorée. Cette teinte persiste après une attaque HF de 4min. Toutes les fibres ayant été préparées en suivant le même protocole, il se pourrait qu'une couche de silice plus dense, ou plus épaisse, ou de composition différente, formée en surface de la fibre Tyranno AM, n'ait pas été complètement dissoute par l'acide concentré. Les spectres XPS du Si2p des deux fibres Nicalon sont assez similaires avec un environnement  $\text{SiC}_3\text{O}$  majoritaire et des environnements  $\text{SiC}_4$  et  $\text{SiC}_2\text{O}_2$  plus intenses dans la Nicalon NLM207. Mise à part la Tyranno AM, les résultats obtenus par XPS sont

cohérents avec ceux de diffraction des rayons X. Des analyses par RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  ont été réalisées pour obtenir des informations quantitatives sur la composition chimique du continuum Si-C-O des fibres de première génération.

#### 4.2 *Caractérisation de la phase Si-C-O par RMN du solide du $^{29}\text{Si}$*

Les travaux de RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  (abondance naturelle 4,7% et spin  $\frac{1}{2}$ ) ont été réalisés en collaboration avec Florence Babonneau au LCPMC, Chimie de la Matière Condensée de Paris au Collège de France qui a déjà caractérisé, par RMN, des verres d'oxycarbure de silicium [Bois, 1994], [Sorarù, 1995].

Les fibres Nicalon NLM207 et NLP101, ainsi que les Tyranno ZMI, LOXM, AM et S, ont été analysées par RMN du solide du silicium. Cette technique nous a permis de quantifier de façon précise la quantité de chacun des environnements tétraédriques mixtes du silicium ( $\text{SiC}_4$ ,  $\text{SiC}_3\text{O}$ ,  $\text{SiC}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SiCO}_3$ ,  $\text{SiO}_4$ ) dans le volume du matériau (**Tableau II-15.**) (par opposition avec la spectroscopie des photoélectrons X, XPS, qui est une analyse de l'extrême surface). Le principe repose sur l'étude, sous champ magnétique intense, de la réponse des noyaux de silicium sollicités par un champ électromagnétique radio-fréquence. Ce phénomène permet de sonder la matière à l'échelle de l'atome et d'extraire des informations structurales locales, y compris de phases non cristallines telle la phase d'oxycarbure de silicium amorphe des fibres SiC de première génération.

La technique utilisée est celle d'une impulsion radiofréquence unique, qui est suivie de la précession libre des spins, et durant laquelle on réalise une accumulation et une transformation de Fourier du signal ( $L_{B(\text{line broadening})}=100$ ). L'appareillage employé est un spectromètre Bruker Avance 300 (champ de 7,05T et fréquence de résonance 1H de 300MHz). La tête de mesure utilisée est une sonde Bruker CP-MAS utilisant des rotors en zircone de 4mm. Les acquisitions ont été réalisées avec une fréquence de rotation à l'angle magique de 1000Hz, un angle d'impulsion de 30°, une durée de pulse de 4 $\mu\text{s}$  et un temps de recyclage de 60s. La fenêtre spectrale est centrée sur -50ppm et l'enregistrement est réalisé sur un domaine de déplacement chimique de 350ppm. Un échantillon de référence, le TMS ( $\delta=0\text{ppm}$ ), permet de calibrer l'échelle en déplacement chimique.

Tableau II-13.

Fibre	Nombre de scans
Nicalon NLM207	3840
Nicalon NLP101	960
Tyranno AM	1440
Tyranno S	2759
Tyranno LoxM	956
Tyranno ZMI	499

Les spectres des 6 fibres Si-C-O ont été lissés à l'aide du programme Dmfit développé par Dominique Massiot au CEMHTI [Massiot, 2002]. Ces mesures donnent accès aux pourcentages des différents environnements chimiques du silicium ( $\text{SiC}_4$ ,  $\text{SiC}_3\text{O}$ ,  $\text{SiC}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SiCO}_3$ ,  $\text{SiO}_4$ ) dans chacune des fibres, et par conséquent à la composition chimique du continuum.

Les spectres sont désommés sous la forme de 4 pics, qui correspondent aux positions des différents environnements chimiques tétraédriques du silicium : l'environnement SiC<sub>3</sub>O correspond à la composition chimique SiC<sub>0,75</sub>O<sub>0,5</sub> (car les atomes de carbone sont impliqués dans 4 liaisons chimiques et comptent par conséquent pour  $\frac{1}{4}$ , alors que les atomes d'oxygène, impliqués dans 2 liaisons chimiques, comptent pour  $\frac{1}{2}$ ), SiC<sub>4</sub> correspond à SiC, SiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub> correspond à SiC<sub>0,5</sub>O, SiCO<sub>3</sub> correspond à SiC<sub>0,25</sub>O<sub>1,5</sub> et SiO<sub>4</sub> correspond à SiO<sub>2</sub>). Le pourcentage intégral de chaque environnement chimique est proportionnel à l'aire sous chaque pic. On peut ainsi écrire :

$$\text{SiC}_x\text{O}_y \text{ (continuum)} = a\text{SiC}_{0,75}\text{O}_{0,5} + b\text{SiC} + c\text{SiC}_{0,5}\text{O} + d\text{SiC}_{0,25}\text{O}_{1,5} + e\text{SiO}_2 \quad \text{Equation II-11.}$$

Avec  $a+b+c+d+e=1$

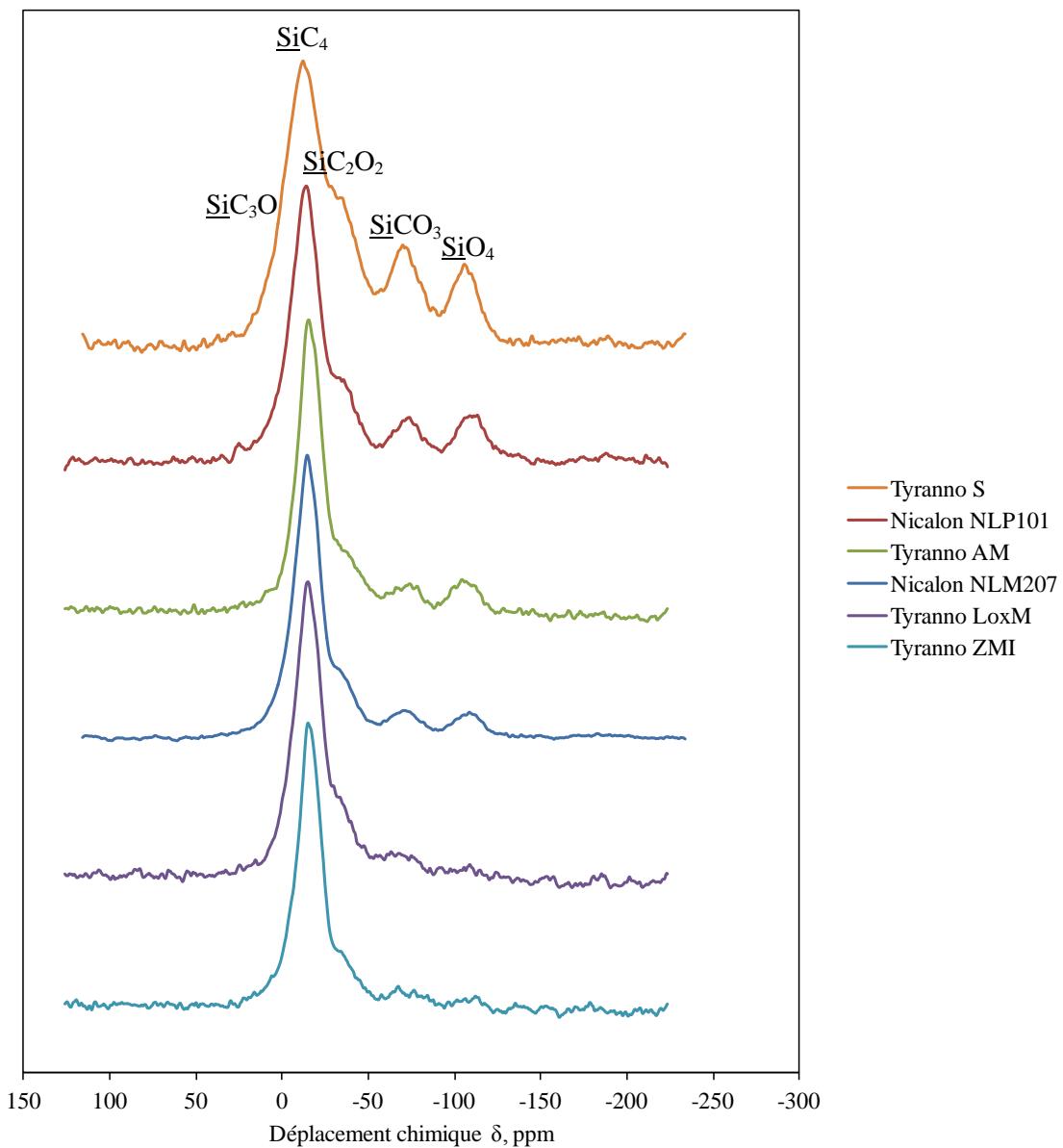


Figure II-25. Spectres RMN <sup>29</sup>Si des fibres Nicalon 101, 207, Tyranno S, ZMI, LOXM et AM

Tableau II-14. Détermination de la formule chimique du continuum de chacune des fibres par analyse chimique et par RMN du solide. (AC) Composition atomique déterminée par Analyse Chimique. (RMN) Composition déterminée par RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$

Fibres	Composition globale (AC)	Formule du continuum $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)} + a\text{C}$ (AC)	Formule du continuum $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$ (RMN $^{29}\text{Si}$ )
Nicalon NLP101	$\text{SiC}_{1,29}\text{O}_{0,46}$	$\text{SiC}_{0,77}\text{O}_{0,46} + 0,52 \text{ C}$	$\text{SiC}_{0,73}\text{O}_{0,54}$
Nicalon NLM 207	$\text{SiC}_{1,23}\text{O}_{0,38}$	$\text{SiC}_{0,81}\text{O}_{0,38} + 0,42 \text{ C}$	$\text{SiC}_{0,85}\text{O}_{0,30}$
Tyranno AM	$\text{SiC}_{1,60}\text{O}_{0,43}$	$\text{SiC}_{0,78}\text{O}_{0,43} + 0,81 \text{ C}$	$\text{SiC}_{0,79}\text{O}_{0,42}$
Tyranno LOX M	$\text{SiC}_{1,51}\text{O}_{0,29}$	$\text{SiC}_{0,85}\text{O}_{0,29} + 0,65 \text{ C}$	$\text{SiC}_{0,90}\text{O}_{0,20}$
Tyranno ZMI	$\text{SiC}_{1,53}\text{O}_{0,28}$	$\text{SiC}_{0,86}\text{O}_{0,28} + 0,68 \text{ C}$	$\text{SiC}_{0,87}\text{O}_{0,25}$
Tyranno S	$\text{SiC}_{1,51}\text{O}_{0,61}$	$\text{SiC}_{0,69}\text{O}_{0,61} + 0,82 \text{ C}$	$\text{SiC}_{0,65}\text{O}_{0,70}$

La composition du continuum et la concentration en carbone libre ont été déterminées directement à partir de la composition globale (AC), en supposant que ces deux phases sont chimiquement dissociées.

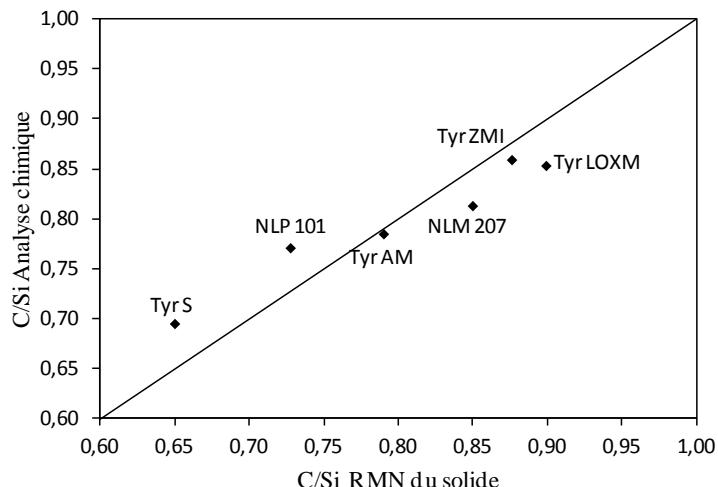


Figure II-26. Représentation du rapport C/Si du continuum déterminé par analyse chimique en fonction du rapport C/Si déterminé par RMN du solide

Concernant les fibres Nicalon NLP101 et Tyranno S, les plus pauvres en carbure de silicium, la proportion de carbone par rapport au silicium (C/Si) dans le continuum Si-C-O est plus faible lorsqu'elle est mesurée par RMN, que quand elle est calculée à partir de la composition chimique élémentaire (AC). Au contraire, dans le cas des fibres Tyranno LOXM et ZMI, les plus riches en carbure de silicium, le taux de carbone par rapport au silicium (C/Si) est plus élevé mesuré par RMN, que prédit par le calcul (**Figure II-26**).

Excepté ce léger écart, les compositions chimiques des continents des fibres de première génération déterminées par le calcul à partir de la composition chimique globale (AC) sont très proches de celles obtenues par RMN du Si<sup>29</sup> (**Tableau II-14.**). On peut donc considérer que le calcul théorique du taux de carbone libre est une approximation raisonnable.

Tableau II-15. Pourcentage de chaque environnement chimique du silicium estimé par RMN du solide.

	<i>Nicalon</i>		<i>Tyranno</i>			
	<i>NLP101</i>	<i>NLM207</i>	<i>AM</i>	<i>ZMI</i>	<i>LOXM</i>	<i>S</i>
<u>SiC<sub>3</sub>O</u>	7	2	3	3	1	5
<u>SiC<sub>4</sub></u>	58	78	68	83	81	47
<u>SiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	14	7	13	7	8	20
<u>SiCO<sub>3</sub></u>	10	7	8	5	7	17
<u>SiO<sub>4</sub></u>	11	6	8	2	3	11

Tableau II-16. Comparaison entre la détermination par le calcul et l'évaluation expérimentale des déplacements chimiques de sites mixtes SiC<sub>x</sub>O<sub>4-x</sub> existant dans des céramiques amorphes déprotoïnées

Positions (ppm)	$\delta$ calculé [Gerardin, 1992]	Nicalon NLP101	Nicalon NLM207	Tyranno AM	Tyranno S	Tyranno LoxM	Tyranno ZMI
<u>SiC<sub>3</sub>O</u>	-6	7	7	7	10	7	7
<u>SiC<sub>4</sub></u>	-15	-13,4	-14,8	-15,9	-11,9	-15,0	-15,8
<u>SiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	-32	-36,6	-37,3	-38,1	-36,3	-36,6	-37,8
<u>SiCO<sub>3</sub></u>	-72,5	-71,9	-70,5	-71,5	-70,6	-65,1	-71,4
<u>SiO<sub>4</sub></u>	-110	-109,5	-107,8	-105,9	-105,9	-105,5	-109,0

On peut aussi noter que les fibres Nicalon NLP101 et NLM207 ainsi que les Tyranno S et AM contiennent un pourcentage non négligeable d'environnements chimiques SiO<sub>4</sub> (11% pour la Tyranno S et la Nicalon NLP101 **Tableau II-15.**) laissant penser que la phase amorphe Si-C-O existe bel et bien en tant que telle et que dans ce type de fibres, les atomes d'oxygène ne se limitent pas seulement aux pontages Si-O-Si entre cristallites nanométriques de SiC<sub>β</sub> (en effet, l'atome de silicium, dans un environnement SiO<sub>4</sub>, ne peut pas appartenir à la surface d'un cristallite). Il est aussi intéressant de noter que l'inflexion caractéristique de l'environnement SiC<sub>3</sub>O dans la base du pic SiC<sub>4</sub> n'est pas facile à distinguer, ce qui correspond à une faible concentration de ce type d'environnements et également à un pic difficile à détecter. Les désommations effectuées montrent un maximum de 7% d'environnement SiC<sub>3</sub>O dans le cas du spectre de la Nicalon NLP101 (**Tableau II-15.**).

#### 4.3 Phase intergranulaire Si-C-O et modèle de joint de grains

Le modèle dit de ‘joint de grain’ est un modèle chimique et structural du continuum équivalant à la saturation de la surface des cristallites de SiC<sub>β</sub>, supposées terminée par des atomes de silicium (**Figure II-27.**), par des atomes d'oxygène (liaisons Si-O-Si entre deux grains de SiC<sub>β</sub>, en respectant toujours

les mêmes règles de valence du silicium et de l'oxygène). Ce modèle permet d'associer la formule chimique  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  du continuum à une taille de grain de  $\text{SiC}_\beta$  unique, en considérant que la phase amorphe intergranulaire n'existe que sous la forme de joint de grains (réalisant uniquement les pontages Si-O-Si entre grains de  $\text{SiC}_\beta$ ) (**Tableau II-17.**). Il permet ainsi de comparer la composition chimique calculée du continuum à partir du modèle à celle déterminée par RMN du  $^{29}\text{Si}$  et par le calcul à partir de la composition chimique élémentaire.

Tableau II-17. Formule chimique du continuum, calculée selon le modèle « joint de grains » pour une taille de cristallite unique comprise entre 1 et 4 nm.

$\text{SiC}$ , nm	$\text{SiC}_x\text{O}_y$ continuum calculé selon le modèle "joint de grains"
1	$\text{SiC}_{0,56}\text{O}_{0,88}$
1,5	$\text{SiC}_{0,66}\text{O}_{0,68}$
2	$\text{SiC}_{0,72}\text{O}_{0,55}$
2,5	$\text{SiC}_{0,77}\text{O}_{0,47}$
3	$\text{SiC}_{0,80}\text{O}_{0,41}$
3,5	$\text{SiC}_{0,82}\text{O}_{0,36}$
4	$\text{SiC}_{0,84}\text{O}_{0,32}$

Tableau II-18. Composition du continuum de chaque fibre de première génération associée à une taille moyenne de cristallites pondérée sur le volume (DRX) et à une taille unique déterminée par le modèle dit de joint de grain (Modèle JdG)

	Formule chimique du continuum	Taille de cristallites de $\text{SiC}_\beta$ (nm)			
	AC	RMN $^{29}\text{Si}$	Modèle JdG	DRX	$\Delta$
Tyranno S	$\text{SiC}_{0,69}\text{O}_{0,61}$	$\text{SiC}_{0,65}\text{O}_{0,70}$	~1,5	1,2	~0,3
NL101	$\text{SiC}_{0,77}\text{O}_{0,46}$	$\text{SiC}_{0,73}\text{O}_{0,54}$	~2,25	1,71	~0,5
Tyranno AM	$\text{SiC}_{0,78}\text{O}_{0,43}$	$\text{SiC}_{0,79}\text{O}_{0,42}$	~2,75	2,16	~0,6
NL 207	$\text{SiC}_{0,81}\text{O}_{0,38}$	$\text{SiC}_{0,85}\text{O}_{0,30}$	~3,75	1,87	~1,6
LOX M	$\text{SiC}_{0,85}\text{O}_{0,29}$	$\text{SiC}_{0,90}\text{O}_{0,20}$	≥4	1,87	~2,1
ZMI	$\text{SiC}_{0,86}\text{O}_{0,28}$	$\text{SiC}_{0,87}\text{O}_{0,25}$	≥4	2,17	~1,8

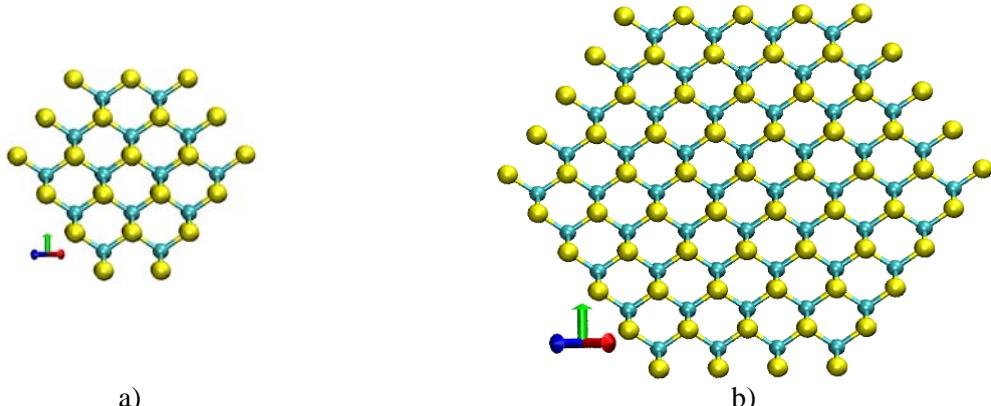


Figure II-27. Représentation d'un cristal de  $\text{SiC}_\beta$ , a) 1,1nm de diamètre (106 atomes dont 68at. de Si (dont 52at. en surface) et 38at. de C) et b) 2nm de diamètre (620 atomes dont 360at. de Si (dont 184at. de surface) et 260at. de C)

Ces calculs mettent en évidence que, les fibres Nicalon NLP101 et Tyranno S se rapprochent davantage du modèle ‘joint de grain’ que les fibres les plus pauvres en oxygène. On pourrait en conclure que ces fibres pourraient ne pas présenter une phase amorphe massive Si-C-O mais simplement des atomes d’oxygène qui réaliseraient des pontages inter-grains. Cependant, des environnements riches en oxygène  $\text{SiCO}_3$  et  $\text{SiO}_4$ , ont été clairement mis en évidence par RMN du solide du silicium, ce qui contredit ce modèle simpliste et montre bien qu’une phase massive existe (peut-être localisée uniquement aux points triples, entre plus de deux cristallites de  $\text{SiC}_\beta$ ).

Les tailles de cristallites des fibres Tyranno LoxM et ZMI déterminées par DRX diffèrent fortement de celles déterminées à partir du modèle. Le modèle JdG implique que ces fibres aient des tailles de grains de  $\text{SiC}_\beta$  au moins deux fois plus grandes que celles mesurées par DRX. Cette différence peut être expliquée par la présence de :

- cristallites juxtaposés les uns aux autres sans pontage par des atomes d’oxygène (terminaison par des liaisons distordues ou des joints de macles et/ou des atomes d’hydrogène)
- cristallites séparés les uns des autres par des plans de carbone libre comme observé dans la fibre Hi-Nicalon de deuxième génération qui possède des cristallites de taille moyenne  $\sim 5\text{nm}$  et un très faible pourcentage en oxygène de l’ordre de 0,5% mass.

Le pourcentage d’environnements  $\text{SiO}_4$  détectables par RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$  dans les fibres Tyranno ZMI et Tyranno LoxM est négligeable (2-3%), ce qui peut laisser supposer que les atomes d’oxygène ne sont pas engagés dans une phase amorphe intergranulaire massive.

Le modèle JdG n'est cependant pas représentatif de la structure réelle des fibres. En effet, le continuum Si-C-O est caractérisé par une dispersion dans les tailles de cristallites qu'il est difficile de décrire de façon précise. De plus, la présence de carbone libre fortement localisé entre les grains de carbure de silicium, limite la formation de liaisons Si-O-Si sur toute la périphérie des cristallites.

## 5 Conclusion

Les fibres Si-C-O sont des céramiques ex-polymères, ayant une microstructure « composite ». En effet, trois phases composent les fibres de première génération : une phase de grains de  $\text{SiC}_\beta$  nanocrystallisée, une phase de carbone turbostratique et une phase amorphe composée de trois éléments majoritaires (Si, C et O). La phase amorphe et intergranulaire d'oxycarbure de silicium, contient également un très faible pourcentage d'azote et des hétéroéléments métalliques qui contribuent très probablement à modifier sa stabilité. Ce chapitre a permis de mettre en évidence les corrélations existant entre la composition chimique globale (%O, %Si, %C, %H) et la microstructure (taille et organisation des USB, pourcentage et composition chimique des différentes phases, taille moyenne des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$ ...). La microstructure de la fibre et donc toutes ses propriétés découlent directement des conditions d'élaboration et en particulier de l'histoire thermique du matériau.

En conclusion de cette étude, deux groupes se distinguent. Les fibres dont la microstructure se rapproche d'une céramique « amorphe » : ce sont les fibres Nicalon NLP101 et Tyranno S. Elles contiennent un pourcentage d'oxygène élevé et de petits domaines cristallisés ( $\text{SiC}_\beta$  et USB) de l'ordre du nanomètre enrobés dans une matrice amorphe. Le deuxième groupe est constitué des fibres Tyranno ZMI, LoxM, AM et Nicalon NLM207. Ces fibres plus pauvres en oxygène contiennent une phase  $\text{SiC}_\beta$  cristallisée, en proportion élevée, ces cristallites ayant une taille moyenne de l'ordre de 2nm. Les USB de carbone de ces fibres sont moins fautées, elles ont une longueur de cohérence plus élevée ainsi qu'un nombre de plans empilés légèrement supérieur.

Les fibres de première génération, figées dans un état métastable après l'étape de pyrolyse (jusqu'à  $\sim 1200^\circ\text{C}$ ), présentent de très bonnes caractéristiques mécaniques à température ambiante, mais surtout une bonne stabilité thermique dans la gamme de température 25-1000 °C. Le chapitre suivant présente une simulation thermodynamique de la phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  dans la gamme de température 25-727 °C.



<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>87</b>
<b>2</b>	<b>Dégradation des fibres en température : comportement thermochimique</b>	<b>87</b>
<b>3</b>	<b>Etude bibliographique : les verres d'oxycarbure de silicium, Si-C-O</b>	<b>90</b>
<b>4</b>	<b>Calcul de l'enthalpie libre à 298K de la phase amorphe Si-C-O, G-H<sub>SER</sub>(Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) :</b>	<b>96</b>
4.1	<i>Bases de l'étude thermodynamique</i>	96
4.2	<i>Calcul de l'enthalpie libre, G<sub>m</sub>, de la phase oxycarbure de silicium, Si-C-O à 298K</i>	97
4.3	<i>Calcul de l'enthalpie de formation à 298K de la phase Si-C-O à partir des éléments</i>	98
4.4	<i>Calcul de l'énergie d'excès entre 298 et 1000K de la phase Si-C-O amorphe</i>	99
<b>5</b>	<b>Exemple d'application : réactivité vis-à-vis du dichlore</b>	<b>102</b>
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>103</b>



## ***CHAPITRE III- ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA PHASE Si-C-O***

### ***1 Introduction***

Dans ce chapitre, nous proposons une description thermodynamique fondée sur l'hypothèse de l'existence de la phase amorphe Si-C-O pure, notée  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$  ( $0 < x < 1$ ) et de sa métastabilité entre 298 et 1300K [Varga, 2007], [Morcos, 2008]. La finalité de cette étude est de simuler la réactivité de matériaux contenant une phase d'oxycarbure de silicium, tels les verres d'oxycarbure de silicium et les fibres de première génération riches en oxygène, avec une phase gazeuse.

Les fibres Tyranno, issues de la conversion des divers polymères précurseurs (PTC, PZC, PAC), contiennent des hétéroéléments métalliques (Ti, Zr, Al) dont la teneur est de l'ordre du pourcent atomique (**Partie I-Chapitre I et II**). Les hétéroéléments qui sont chimiquement liés à des atomes de Si, O et/ou C et sont intégrés dans la phase amorphe intergranulaire des fibres (Si-X-C-O) n'ont pas été pris en compte dans l'étude thermodynamique de la phase d'oxycarbure de silicium présentée dans ce chapitre. (Les phases stables thermodynamiquement à 298K, formées à partir des éléments Ti, Zr et Al sont respectivement TiC,  $\text{SiZrO}_4$  et  $\text{SiAl}_2\text{O}_5$ , la faible quantité d'azote présente dans certaines fibres serait stable sous la forme  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ .)

### ***2 Dégradation des fibres en température : comportement thermochimique***

Plusieurs études thermodynamiques ont été consacrées au suivi de la dégradation des systèmes Si-C-O à haute température (1000-1700°C) (principalement concernant les fibres et nettement moins les verres d'oxycarbures de silicium [Latournerie, 2002]), pour proposer les mécanismes chimiques et ainsi prévoir les températures limites d'utilisation [Johnson, 1988] [Nagamori, 1986], [Luthra, 1986], [Rocabois, 1993], [Vahlas, 1994], [Vahlas, 1995a], [Vahlas, 1995b], [Nagamori, 1995].

En 1986, Luthra [Luthra, 1986], s'appuyant sur une étude thermodynamique (pour laquelle il simule la phase amorphe tel un liquide surfondé), suggère, pour améliorer leur thermostabilité, l'élaboration de fibres ne contenant ni oxygène ni azote. En effet, la dégradation de la fibre Nicalon se produit sous argon ou sous vide par la formation de monoxyde de carbone, CO(g), dès 1000°C [Mah, 1984], détecté par spectrométrie de masse. Celle-ci s'accompagne de la cristallisation de SiC à partir de la phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ , suivie de la croissance des grains, selon une réaction de carboréduction (**Equation III-1.**).



Il propose également d'éliminer le carbone libre en excès, pour éviter ce phénomène. Il explique que le remplacement du carbone libre par du silicium libre diminuerait les pressions partielles en CO(g) de 2 à 4 ordres de grandeur en fonction de la température. Cependant, la pression partielle en SiO(g) augmenterait d'un ordre de grandeur et ces fibres ne seraient pas utilisables au-dessus de 1410°C (température de fusion du silicium).

Johnson et al. [Johnson, 1988] ont mesuré, au moyen d'un spectromètre de masse couplé à une cellule d'effusion de Knudsen, des pressions partielles de  $\text{SiO(g)}$  au-dessus de la fibre Nicalon ( $\text{SiC}_{1,25}\text{O}_{0,3}$ ) supérieures à celle de  $\text{CO(g)}$  dans la gamme de température 1273-1673K. Cette observation est contraire aux pressions calculées à l'équilibre thermodynamique sur un système  $\text{SiC}+\text{SiO}_2+\text{C}$ . Il constate que l'excès de carbone libre participe peu au départ de  $\text{CO(g)}$  et que la dégradation de la fibre est principalement liée à la formation de  $\text{SiO(g)}$ . Il explique que ce phénomène résulte de la non homogénéité de la fibre et de la faible proportion en carbone à sa surface. C'est pourquoi, il propose de limiter l'introduction d'oxygène dans la structure de la fibre plutôt que de chercher à éliminer le carbone libre.

En étudiant d'un point de vue thermodynamique les systèmes  $\text{SiC}-\text{SiO}_2-\text{C}$  et  $\text{SiC}-\text{SiO}_2-\text{Si}$  sous argon ou sous air entre 1000 et 2000°C, Greil [Greil, 1990] montre que la fibre la plus stable, dans diverses sortes de matrices, serait une fibre de SiC pur, c'est-à-dire stoechiométrique. Cette dernière, exempte d'oxygène ne subit pas le phénomène de dégradation décrit précédemment, par formation de  $\text{CO(g)}$  et  $\text{SiO(g)}$ .

L'objectif de la thèse de Rocabois [Rocabois, 1992] était de déterminer une partie des grandeurs thermodynamiques du système Si-C-O-N, par étude successive des systèmes binaires et ternaires, puis de comparer à haute température le comportement de mélanges de phases stables ( $\text{C}+\text{SiC}+\text{SiO}_2$ ), avec celui des fibres industrielles (Nicalon), et d'un verre d'oxycarbure de silicium ( $\text{SiC}_x\text{O}_y$ ) présentant un excès de carbone. Rocabois et al. ont utilisé la technique de cellule d'effusion de Knudsen, couplée à la spectrométrie de masse pour mesurer les pressions partielles des gaz à l'équilibre avec les phases condensées dans les systèmes Si-C-O. Il note, pour les trois systèmes (fibre Nicalon, un verre d'oxycarbure de silicium riche en carbone libre et un mélange de phases stables ( $\text{C}+\text{SiC}+\text{SiO}_2$ )), que les pressions mesurées en  $\text{SiO(g)}$  et  $\text{CO(g)}$  sont bien plus faibles que les pressions d'équilibres calculées (notamment en  $\text{CO(g)}$ ). Les mesures expérimentales pour les trois différents systèmes révèlent des pressions partielles en  $\text{SiO(g)}$  et  $\text{CO(g)}$  proches des pressions d'équilibres thermodynamiques calculées pour le pseudo-binaire  $\text{SiC}+\text{SiO}_2$ . Ce résultat, logique pour le verre d'oxycarbure de silicium de composition chimique proche du quasibinaire, est cependant plus surprenant dans le cas des fibres Si-C-O et du mélange  $\text{SiC}+\text{SiO}_2+\text{C}$ . Rocabois et al. reprennent l'hypothèse sur la structure, avancée par Johnson et al. [Johnson, 1988], en supposant que le carbone libre intervient peu dans les réactions d'évaporation. Bien que cela n'ait pas été observé par MET, ils proposent que les domaines de carbone libre soient recouverts de SiC se passivant. « La phase gazeuse s'ajusterait ainsi au minimum d'énergie libre ( $\text{SiC}+\text{SiO}_2+\text{g}$ ). [Rocabois, 1992] »

1- Formation de SiC sur les particules de carbone libre



2- Réaction entre le carbure de silicium et la silice



3- Bilan des réactions aux interfaces  $\text{SiO}_2/\text{C}$



Les observations au MEB des surfaces de contact entre la silice et le carbone, et entre SiC et  $\text{SiO}_2$ , ainsi que les mesures de pertes de masse ont permis aux auteurs d'émettre une hypothèse sur la

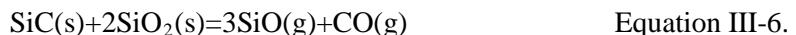
cinétique des réactions. La vitesse de réaction entre la silice et le carbone serait limitante entre 1200 et 1600K (probablement en raison de l'organisation structurale des plans de graphène) et expliquerait ainsi une pression partielle en CO(s) mesurée, plus faible que celle déterminée à l'équilibre thermodynamique [Rocabois, 1992]. Ainsi la perte de masse serait essentiellement due aux réactions entre SiC et SiO<sub>2</sub>. C'est donc probablement aux points interfaces entre les différentes phases solides que se produisent les phénomènes de dégradation. On peut considérer que les fibres SiC qui sont amorphes voire nanocristallisées constituent un ensemble riche en interfaces SiC<sub>x</sub>O<sub>2(1-x)</sub>/SiC et SiC<sub>x</sub>O<sub>2(1-x)</sub>/C. Les grains de SiC étant particulièrement petits dans les fibres Tyranno S et Nicalon NLP101 (*Chapitre II*), la grande proportion de domaines intergranulaires assimilables à des interphases rend ces fibres plus sensibles aux phénomènes de dégradation thermochimiques que les fibres à plus gros grains. Leur température limite d'utilisation et leur durée de vie en température est par conséquent plus faible que celles des fibres Tyranno ZMI ou Nicalon NLM207, qui ont des tailles de domaines cristallisés un peu plus grandes.

Vahlas et al. ont réalisé des calculs thermodynamiques sur le système Si-C-O-(Ti)-H pour simuler la dégradation en température (1200-2000K) et sous flux d'argon des fibres Nicalon (**Figure III-1.**) [Vahlas, 1994] et Tyranno LoxM [Vahlas, 1995a] en tenant compte de l'évolution de la taille des cristallites de SiC<sub>β</sub> [Vahlas, 1995b]. L'évolution des phases condensées (SiC<sub>β</sub>, SiO<sub>2</sub>, C et TiC pour la Tyranno LoxM) et gazeuses (CO, SiO, CO<sub>2</sub>, Si, Si<sub>2</sub>C, Si<sub>2</sub>...), ont été simulées pour les fibres Nicalon et Tyranno LoxM. Les comportements des matériaux au cœur des fibres et sur leur surface ont été différenciés par des pressions partielles d'argon différentes. Des données thermodynamiques sur la phase SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> n'étant pas disponibles, Vahlas et al. ont simulé les fibres comme le mélange de SiC, SiO<sub>2</sub> et C en faisant référence aux mesures expérimentales de Rocabois [Rocabois, 1992] qui révèlent que les pressions d'équilibre au-dessus des fibres et du mélange SiC, SiO<sub>2</sub> et C sont comparables.

Ce travail a permis de confirmer la perte d'hydrogène, caractéristique de la première étape du processus de dégradation, et liée au départ largement majoritaire de H<sub>2</sub> devant CH<sub>4</sub> à 1000°C, (et devant H, H<sub>2</sub>O et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à plus haute température). Quand les trois phases condensées (SiC, SiO<sub>2</sub> et C) sont en présence, la réaction prédominante autour de 1200°C est :



Dans la gamme de température pour laquelle la phase de carbone libre est entièrement consommée, par la réaction précédente (**Equation III-5.**), SiC réagit principalement avec SiO<sub>2</sub> selon l'équation :



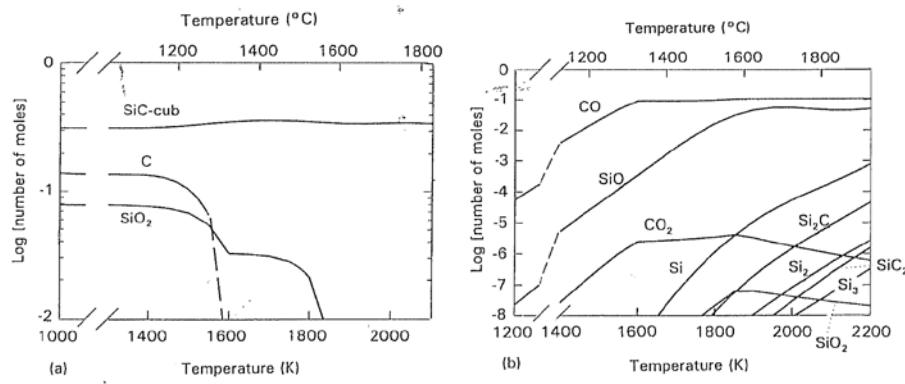


Figure III-1. Evolution avec la température de la fibre Nicalon (pression partielle élevée en argon). Le cœur de la fibre, simulé par une faible pression partielle en argon commence à évoluer vers 1800K.

La dégradation thermochimique de la fibre Nicalon commence à ~1600K et se termine vers 1800K. La progression de la réaction cœur-peau apparaît plus rapide pour la Tyranno LoxM [Vahlas, 1995a] A l'équilibre à haute température (1800K), il ne reste plus que du carbure de silicium en équilibre avec les monoxydes de silicium et de carbone.

### 3 Etude bibliographique : les verres d'oxycarbure de silicium, Si-C-O

La structure des verres d'oxycarbure de silicium est variée et dépend non seulement de la structure et de la composition initiale du précurseur, mais aussi des conditions d'élaboration, en particulier de la température d'exposition la plus élevée. Malgré ces différences, les auteurs s'accordent pour dire que la transformation du précurseur en une céramique Si<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O<sub>z</sub> est atteinte pour une température voisine de 1000°C. Ces matériaux peuvent être monophasés, c'est-à-dire composés d'une phase amorphe stœchiométrique de formule chimique SiC<sub>x</sub>O<sub>2(1-x)</sub>, ou biphasés, c'est-à-dire composés d'une phase amorphe SiC<sub>x</sub>O<sub>2(1-x)</sub> et d'une phase de carbone ou de silicium libre dispersée dans la matrice amorphe.

Les verres Si-C-O répertoriés dans la littérature, sont représentés dans le diagramme de composition Si-C-O (**Figure III-2**). Ainsi, le point P (**Figure III-2**) du diagramme de composition Si-C-O représente la composition chimique d'un verre d'oxycarbure de silicium biphasé présentant un excès de carbone libre. L'intersection entre la section quasi-binaire SiC-SiO<sub>2</sub> et la conode passant par le point P et le point représentant le carbone pur, notée S, correspond à la composition chimique de la phase amorphe SiC<sub>x</sub>O<sub>2(1-x)</sub> du matériau P. La distance c entre les points S et P représente de la proportion en carbone libre dans le matériau P.

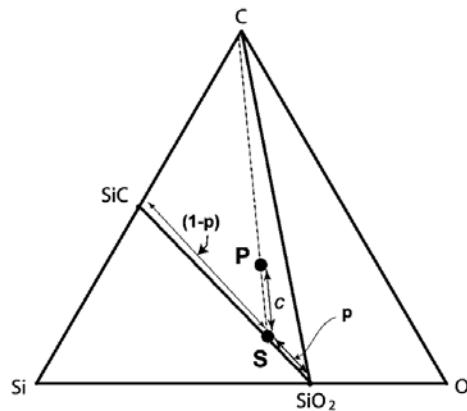


Figure III-2. Diagramme ternaire de composition d'un verre d'oxycarbure de silicium, noté P, contenant une phase de carbone libre dispersée dans une phase amorphe de composition S [Saha, 2006]

Saha et al. [Saha, 2006] ont proposé un modèle structural (*Figure III-3.*) pour lequel chaque position de S sur le quasi-binaire SiC-SiO<sub>2</sub> correspond à une taille particulière de domaines de silice, limités par des tétraèdres aux liaisons mixtes Si-C et Si-O. Ainsi selon ce modèle, plus le point S est proche de la composition SiO<sub>2</sub>, plus la taille des nanodomains de silice est grande. Réciproquement, plus S se déplace vers SiC, plus la taille des domaines diminue. Il est de plus observé expérimentalement que l'insertion d'atomes de carbone dans le réseau de la silice vitreuse améliore ses propriétés mécaniques et chimiques (résistance aux attaques chimiques) à haute température [Sorarù, 1995] ainsi que sa résistance à la dévitrification. En effet, l'insertion de carbone sp<sup>3</sup> dans la structure amorphe de la silice permet de rigidifier le réseau en augmentant la densité de liaisons chimiques [Sorarù, 1999], [Kroll, 2003], [Scarmi, 2005], [Saha, 2006], [Peña Alonso, 2006].

La microstructure des verres Si-C-O pourrait apporter une explication à la surprenante stabilité de ces matériaux jusqu'à 1500°C. Le modèle structural des verres Si-C-O, présenté par Saha et al. [Saha, 2006] (*Figure III-3.*), est composé de clusters nanométriques de silice amorphe insérés dans un réseau de plans de graphène limitant la diffusion des atomes d'oxygène et de silicium. Cette structure pourrait expliquer le blocage de la croissance des domaines de silice et leur cristallisation dans le cas où les nanodomains auraient une taille équivalente ou inférieure à la taille critique de formation des nuclei de cristobalite [Bois, 1995], [Sorarù, 1995]. Le modèle proposé par Saha et al. [Saha, 2006] repose sur des mesures par RMN du solide (<sup>29</sup>Si et <sup>13</sup>C) et des essais de fluage montrant le comportement viscoélastique du matériau à haute température. Scarmi et al. [Scarmi, 2005] expliquent que la contrainte pourrait être reportée sur le réseau graphitique qui ne peut se déformer que de façon élastique. Ce phénomène, lié à la microtexture particulière des verres d'oxycarbure de silicium, limiterait le fluage global du matériau jusqu'à 1500°C. Il est intéressant de noter que les fibres de première génération, qui ne possèdent pas de réseau continu de plans de graphène, mais un carbone libre organisé sous la forme d'USB isolées, sont sensibles au fluage dès 1000°C.

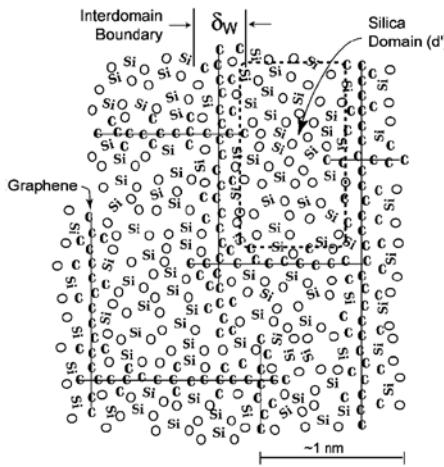


Figure III-3. Nanodomains de silice limités par des plans de graphène organisés sous la forme de cages. Les interfaces entre les nanodomains de silice et les plans de graphène sont dans ce modèle composées de tétraèdres aux liaisons mixtes Si-C-O ( $\text{SiC}_n\text{O}_{4-n}$ ) [Saha, 2006]

F. Babonneau et G.-D. Sorarù [Sorarù, 1995] ont montré qu'il est possible de contrôler la composition chimique et la structure d'une céramique ex-polysiloxane en ajustant la proportion en gels précurseurs (élaborés à partir d'alkoxydes de silicium  $\text{R}'_x\text{-Si}(\text{OR})_{4-x}$ ) avant l'étape de pyrolyse sous atmosphère inerte à 1000°C. Ils ont ainsi élaboré et caractérisé (par RMN-MAS du  $^{29}\text{Si}$ , Raman, DRX et analyse chimique) une céramique pratiquement monophasée proche de la stoechiométrie  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$  ( $\text{SiC}_{0,33}\text{O}_{1,33}$ ), un matériau biphasé contenant une phase  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$  et du silicium libre ( $\text{Si}_{0,81}\text{C}_{0,09}\text{O}_{1,45}$ ) et un matériau biphasé contenant une phase  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$  et du carbone libre ( $\text{SiC}_{0,37}\text{O}_{1,25}$ ). Ces verres d'oxycarbure de silicium présentent une stabilité remarquable en masse et en composition chimique jusqu'à 1500°C. Cependant, au cours des recuits à haute température, la phase amorphe subit un réarrangement structural qui entraîne la précipitation de cristallites nanométriques de carbure de silicium dans la silice amorphe. Dans les échantillons contenant du carbone libre, l'existence de cette phase donne une coloration noire aux résidus de la pyrolyse qui autrement seraient transparents. Au cours des traitements thermiques, le carbone libre s'organise en une structure de type graphitique. Dans les échantillons contenant initialement du silicium libre, la cristallisation de la phase silicium cubique est observée à 1500°C.

En 2003, Ota et Pezzotti [Ota, 2003] ont fabriqué un verre Si-C-O à partir de précurseurs siloxanes, qui présente une composition appartenant au quasibinaire  $\text{SiC-SiO}_2$ , et donc pouvant être décrite comme  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$  (analyses par RMN du solide). Cette céramique a été préparée à partir de vinylméthylsiloxane cyclique et de polyméthylhydrosiloxane. Le matériau final est obtenu après deux étapes de pyrolyse, à 600°C et à 900°C. La dernière étape du procédé de fabrication diffère des méthodes usuelles de fabrication de verres Si-C-O. Elle consiste à friter le matériau à 1800°C pendant 5 min sous 30MPa. La composition chimique de cette phase est  $\text{Si}_{0,43}\text{O}_{0,29}\text{C}_{0,29}$  ou  $\text{SiO}_{0,67}\text{C}_{0,67}$ . Seulement 5 % vol. de carbure de silicium ont pu être détectés par diffraction des rayons X et le taux de carbone libre est évalué à seulement 7 % mass. Des analyses Raman et MET en haute résolution ont permis de confirmer que le carbone libre, présent en faible pourcentage, présente une structure graphitique nanocristallisée. La composition chimique de cette céramique Si-C-O amorphe se situe

non seulement sur le quasibinaire  $\text{SiC-SiO}_2$ , mais elle marque également la limite entre le domaine triphasé des fibres  $\text{Si-C-O}$  et le domaine biphasé des verres  $\text{Si-C-O}$  (**Figure III-4.**).

P. Kroll [Kroll, 2003], [Kroll, 2005] a proposé un modèle à l'échelle atomique d'un réseau amorphe de  $\text{Si-C-O}$ . La composition de la phase évolue sur le quasibinaire  $\text{SiC-SiO}_2$  et peut être décrite par la loi des mélanges  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)} = x\text{SiC} + (1 - x)\text{SiO}_2$  comme un mélange de silice et de carbure de silicium. Les variations structurales d'insertion de carbone  $\text{sp}^3$  dans le réseau de silice amorphe sont modélisées à l'échelle atomique par des méthodes ab initio. Partant de la silice, la première composition critique observée ( $\text{Si}_{0,38}\text{O}_{0,50}\text{C}_{0,12}$ ,  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  avec  $x+y+z=1$ ) correspond à la quantité maximale de carbone que le réseau de silice amorphe peut accommoder sans avoir à se réorganiser [Sorarù, 1995], [Kroll, 2003]. Au-delà de cette composition, la réorganisation du réseau génère une modification partielle de la structure du carbone de l'état  $\text{sp}^3$  à l'état  $\text{sp}^2$ . Cela se traduit par la précipitation d'une phase de carbone libre dans la structure  $\text{Si-C-O}$  amorphe. Les calculs de structure ont montré que la formation de liaisons chimiques entre l'amorphe  $\text{Si-C-O}$  et le carbone libre est fortement improbable (les liaisons covalentes O-Si-C-C contribuent à la plus grande partie de l'énergie d'excès). Kroll propose alors un modèle de matériau biphasé ( $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$  et C libre) dont les plans de graphène sont terminés par des liaisons pendantes. L'auteur n'a pas pris en compte l'hydrogène résiduel dans ses calculs mais il précise que même en faible proportion, l'hydrogène favorise la séparation du carbone libre de la phase amorphe et sature les liaisons pendantes des bords de plans de graphène. Ces calculs sont en désaccord avec le modèle de Saha et al. [Saha, 2006] qui représente les céramiques d'oxycarbure de silicium par des nanodomains de silice limités par des plans de graphène. En effet, le modèle de Kroll ne permet pas d'affirmer que les parois des domaines de silice au contact des plans de graphène seraient plus riches en  $\text{SiC}$  (**Figure III-3.**). Au contraire, il explique que les interfaces de la phase  $\text{Si-C-O}$  au contact du carbone libre sont pauvres en carbone, pour des raisons de diminution de la tension de surface de la phase  $\text{Si-C-O}$  (les liaisons Si-O étant plus flexibles) [Kroll, 2010]. Ces observations pourraient expliquer que la cristallisation de la cristobalite est fortement réduite dans les céramiques  $\text{Si-C-O}$  riches en carbone. A partir de la composition  $\text{Si}_{0,36}\text{C}_{0,08}\text{O}_{0,56}$ , ( $\text{Si}_{52}\text{C}_{12}\text{O}_{80}$ ) Kroll [Kroll, 2003] observe le début de la formation d'une chaîne  $-\text{[Si-C]}_n-$  qui évolue en un réseau tridimensionnel au-delà de la composition  $\text{Si}_{0,375}\text{C}_{0,125}\text{O}_{0,50}$  ( $\text{Si}_{48}\text{C}_{16}\text{O}_{64}$ ). Les modèles les plus riches en carbure de silicium présentent une tendance forte à la précipitation de clusters de carbure de silicium dans une matrice de d'oxycarbure de silicium amorphe. Ils indiquent de plus que la croissance des cristallites de  $\text{SiC}$  est seulement limitée par une faible diffusion [Kroll, 2010a], [Kroll, 2010b].

Suite à cette étude bibliographique, un diagramme de phase du système ternaire  $\text{Si-C-O}$  a été proposé (**Figure III-4.**). Il est composé d'un domaine biphasé dans lequel se situent les verres d'oxycarbure de silicium et d'un domaine triphasé qui contient les fibres de première génération. Sur le quasibinaire  $\text{SiC-SiO}_2$ , s'étend la phase  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$  jusqu'à une certaine composition limite ( $\text{Si}_{0,42}\text{O}_{0,29}\text{C}_{0,29}$  ou  $\text{SiO}_{0,69}\text{C}_{0,69}$ ), à partir de laquelle  $\text{SiC}$  cristallise. Des matériaux biphasés riches en silicium et exempts de carbone libre ont été fabriqués, ils appartiennent au domaine biphasé ( $\text{Si}$ ,  $\text{Si-C-O}$ ) [Sorarù, 1995].

Les compositions chimiques et analyses de microstructures des verres  $\text{Si-C-O}$  issues de la littérature sont en accord avec la représentation du diagramme de phase  $\text{Si-C-O}$  présenté en **figure II-4.** La plupart des céramiques ont été fabriquées à partir de la pyrolyse de polymères ou par procédé sol-gel.

Trois compositions classées dans la catégorie ‘Verres Si-C-O littérature’ et marquées par un signe + sont présentes dans le domaine triphasé contenant les fibres Si-C-O. Il s’agit de céramiques issues de la pyrolyse contrôlée sous oxygène de polycarbosilane (polymère précurseur des fibres de première génération). Ces matériaux sont triphasés mais tendent vers un état complètement amorphe (cristallites de SiC non observables par microscopie électronique en transmission, MET) quand le taux d’oxygène augmente. La céramique évolue d’un état triphasé vers un état biphasé quand elle est enrichie en oxygène [Kaneko, 2000]. Il est intéressant de noter que la composition de la céramique la plus riche en oxygène parmi les trois matériaux élaborés par Kaneko et al., par conséquent celle qui ne contient pas de cristallite de SiC décelable par MET, est localisée sur la ligne qui délimite le domaine triphasé des fibres du domaine biphasé des verres d’oxycarbure de silicium. Le diagramme de phase proposé en **figure III-4.** est donc en accord avec ces travaux.

Récemment, Morcos [Morcos, 2008] et Varga [Varga, 2007] ont mesuré par calorimétrie puis calculé les enthalpies de formation de céramiques Si-C-O fabriquées à partir de polysiloxane. Il s’est avéré que les enthalpies de formation de ces céramiques sont plus négatives que l’association des composés cristallins stables de référence, i.e., le carbure de silicium et le quartz. Leurs données thermodynamiques sont celles de matériaux biphasés ( $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}+\text{Clibre}$ ) représentés par les losanges noirs sur la **figure III-4.** ci-dessous.

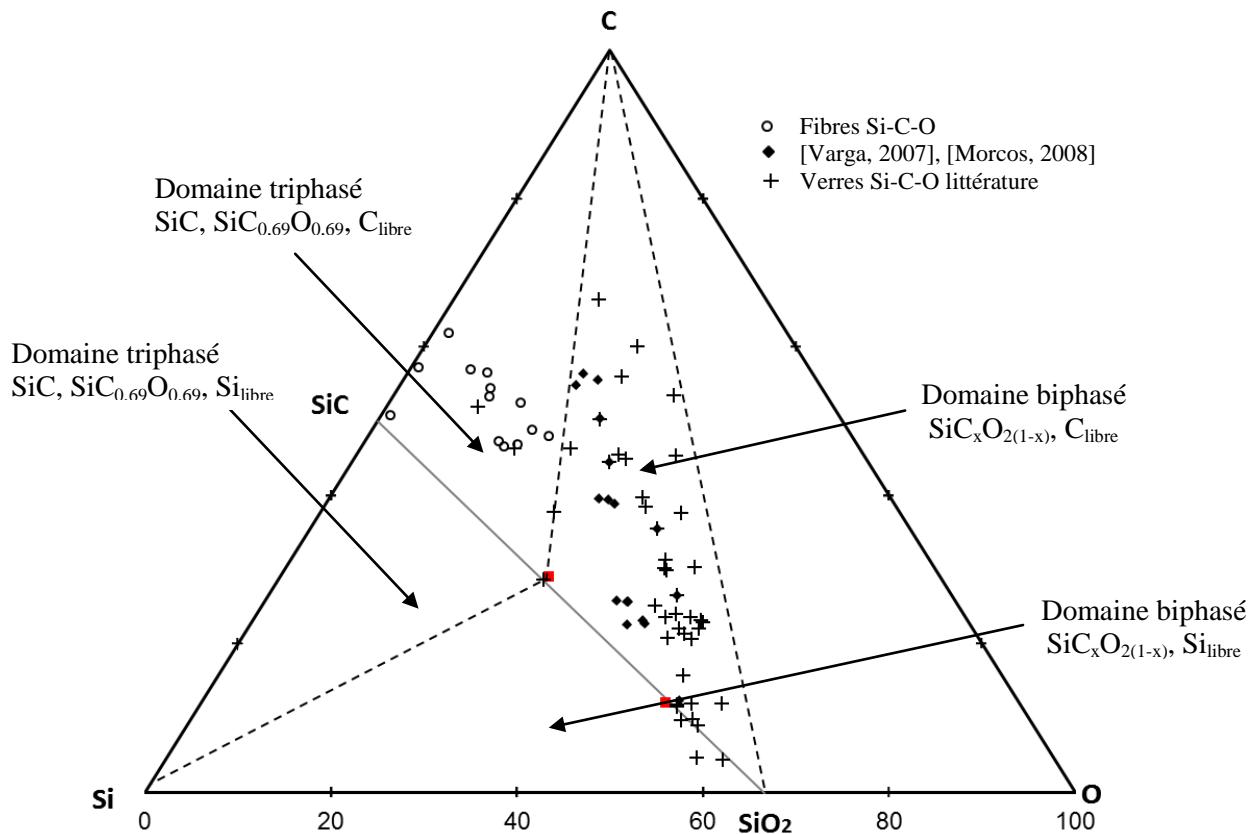


Figure III-4. Diagramme de phase Si-C-O à 298K. Les carrés rouges représentent la composition chimique définie par Kroll, à proximité de la silice [Kroll, 2003], et celle d’Ota et Pezzotti, à la limite entre les domaines biphasés et triphasés [Ota, 2003]. Les compositions des verres Si-C-O (Verres Si-C-O littérature) proviennent des publications suivantes : [Sorarù, 1995], [Mutin, 1999], [Sorarù, 1999], [Brequel, 1999], [Kaneko, 2000], [Kleebe, 2001], [Ota, 2003], [Schiavon, 2004], [Modena, 2005], [Peña Alonso, 2006], [Saha, 2006], [Peña Alonso, 2007], [Varga, 2007], [Morcos, 2008], [Dibandjo, 2008], [Kleebe, 2008]

Les diagrammes binaires Si-C et Si-O sont présentés figure III-5. à titre informatif.

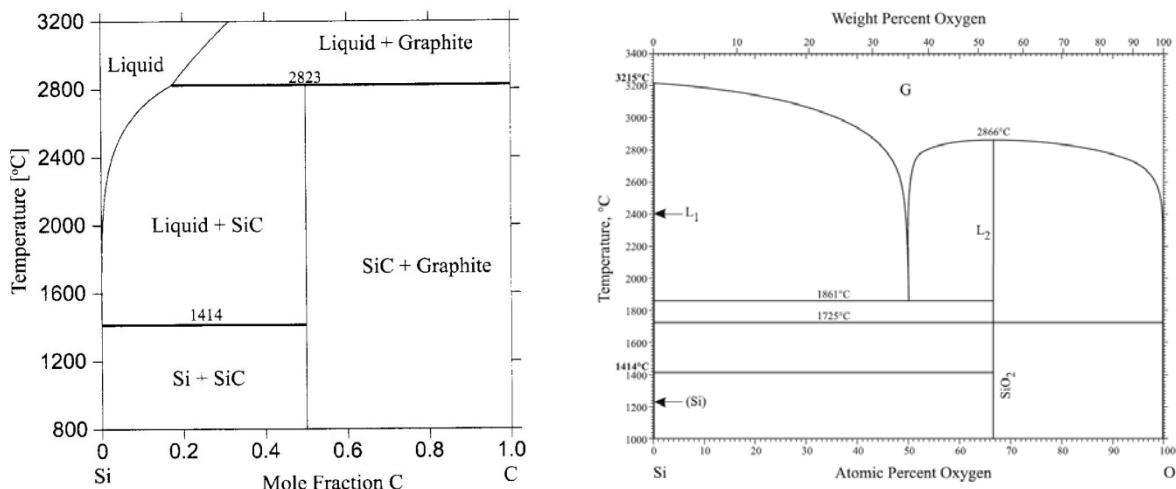


Figure III-5. Diagramme binaire Si-C calculé [Cupid, 2007] et Si-O [Okamoto, 2007]

#### 4 Calcul de l'enthalpie libre à 298K de la phase amorphe Si-C-O, $G-H_{SER}(Si_xC_yO_z)$ :

##### 4.1 Bases de l'étude thermodynamique

Cette étude s'appuie sur les mesures d'enthalpies de formation réalisées par calorimétrie [Varga, 2007], [Morcos, 2008] pour 16 verres Si-C-O, dont un seul est élaboré par voie sol-gel (triéthoxysilane et méthylidéthoxysilane) et les autres à partir de précurseurs polymères (polyhydro-méthyl-siloxane (PHMS) avec trois différents réactifs réticulants : l'eau, le 1,3,5,7-tétraméthyl-1,3,5,7-tétravinyldcyclotérasiloxane (TMTVS) ou le divinylbenzene (DVB)). Ces verres sont composés d'une phase amorphe d'oxycarbure de silicium, objet de notre étude, et d'une proportion plus ou moins élevée de carbone libre (losanges sur la **figure III-4.**). La composition chimique de la phase Si-C-O amorphe seule a été calculée à partir des compositions chimiques de verres Si-C-O [Varga, 2007], [Morcos, 2008]. La proportion de carbone libre,  $c$  (**Figure III-2.**), est calculée à partir de la composition chimique élémentaire des matériaux et du nombre de valence de chaque élément les constituant **Equation II-2.**

Pour la suite des calculs et de la représentation thermodynamique de la solution solide Si-C-O, nous travaillerons sur le quasibinaire SiC-SiO<sub>2</sub> normalisé. La phase amorphe s'écrit alors :  $Si_xO_yC_z = a Si_{0,33}O_{0,67} + (1 - a) Si_{0,5}C_{0,5}$ . La **figure III-6.** montre de façon schématique la correspondance entre le diagramme de phase et la représentation de l'enthalpie libre sur la section quasibinaire SiC-SiO<sub>2</sub> du diagramme ternaire Si-C-O.

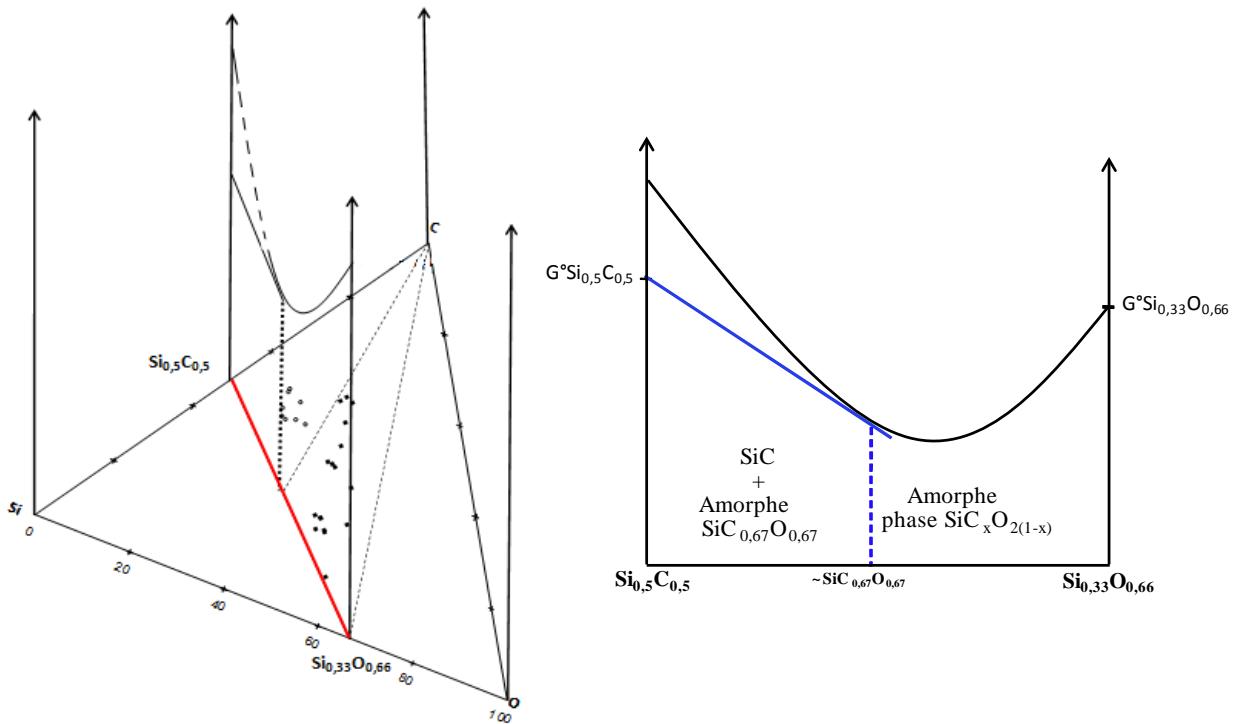


Figure III-6. Diagramme enthalpique théorique - Section quasibinaire  $\text{Si}_{0,33}\text{O}_{0,66}$ - $\text{Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}$

#### 4.2 Calcul de l'enthalpie libre, $G_m$ , de la phase oxycarbure de silicium, Si-C-O à 298K

La phase Si-C-O est modélisée comme une solution solide de substitution. Elle est calculée comme la somme du mélange mécanique des éléments Si, C et O purs (état de référence), d'une entropie de mélange à 298K et d'un terme correspondant à l'enthalpie de formation de la phase Si-C-O à partir des éléments. L'enthalpie libre du mélange mécanique des éléments Si, C et O est référée à l'état liquide choisi pour représenter la solution solide amorphe.

Le calcul de l'enthalpie libre de la solution solide Si-C-O (**Equation III-7.**) se décompose en trois termes :

- Un état de référence (mélange mécanique) référé à l'état liquide  $G_{i,298K}^\circ$ .
- Une entropie  $S_{298K}^\circ$  estimée comme la pondération des entropies de la silice et du carbure de silicium à 298K [Nagamori, 1995]
- Un terme enthalpique  $\Delta H_{298K}$

$$G_{m,298K} = {}^\circ G_{i,298K} - TS_{298K}^\circ + \Delta H_{298K} \quad \text{Equation III-7.}$$

Les données thermodynamiques utilisées dans nos calculs sont extraites de la base de données SGTE, Scientific Group Thermodata Europe. L'enthalpie libre de mélange mécanique, est calculée à partir des tables de Dinsdale [Dinsdale, 1991] qui répertorient les enthalpies libres de changement de structure de chacun des éléments Si, O et C par rapport à leur état de référence.

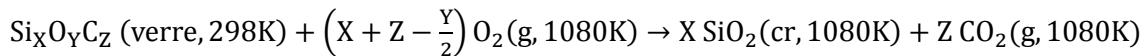
#### 4.3 Calcul de l'enthalpie de formation à 298K de la phase Si-C-O à partir des éléments

Le calcul des enthalpies de formation des phases amorphes Si-C-O à 298K est réalisé à partir des enthalpies de formation mesurées par Varga et Morcos [Varga, 2007], [Morcos, 2008] par calorimétrie sur une série de verres Si-C-O plus ou moins riches en carbone libre. Pour simplifier le calcul, la phase carbone libre des verres est assimilée à du graphite, dont les données thermodynamiques sont connues.

On détermine l'enthalpie standard de formation en construisant un cycle à partir d'autres grandeurs de formation connues et d'une réaction où la chaleur de réaction est mesurable. Les enthalpies de formation des matériaux Si-C-O étudiés sont calculées à partir des valeurs d'enthalpie d'oxydation.

Les mesures d'enthalpie d'oxydation des échantillons ont été menées par dissolution des matériaux dans un bain de molybdate de sodium ( $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$ ) porté à 807°C [Varga, 2007], [Morcos, 2008]. La variation d'enthalpie mesurée lors de cette réaction est notée  $\Delta\text{H}_{\text{dropsol}}$ . Lors de cette réaction, le carbone est complètement transformé en  $\text{CO}_2$  et l'oxycarbure de silicium en cristobalite et  $\text{CO}_2$ , selon l'équation suivante :

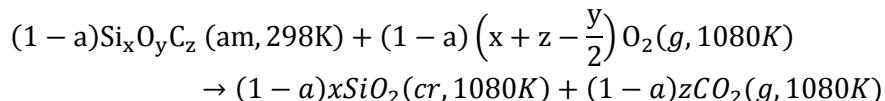
Equation III-8.



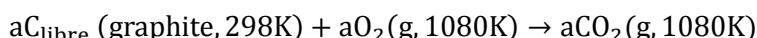
Comme les verres Si-C-O sont composés d'une phase amorphe noté  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  (am) et de carbone libre, on peut écrire :  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z(\text{verre}) = (1 - a) \text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z(\text{am}) + a \text{C}_{\text{graphite}}$  Equation III-9.

On peut ainsi traiter séparément la contribution de la phase amorphe oxycarbure de silicium  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z(\text{am})$  et celle du carbone libre et écrire les réactions d'oxydation suivantes :

-  $\Delta\text{H}_{\text{dropsol}}_{\text{SiCO}}$  Equation III-10.



-  $\Delta\text{H}_{\text{dropsol}}_{\text{graphite}}$  Equation III-11.



Par conséquent, la connaissance de la proportion de carbone libre, assimilé à du graphite pour les besoins du calcul, et de la valeur de l'enthalpie  $\Delta\text{H}_{\text{dropsol}}_{\text{graphite}}$ , permet de calculer l'enthalpie  $\Delta\text{H}_{\text{dropsol}}_{\text{Si-C-O}}$  résultant de la phase d'oxycarbure de silicium pure, selon l'équation suivante :

$$\Delta\text{H}_{\text{dropsol}}_{\text{Si-C-O}} = \frac{\Delta\text{H}_{\text{dropsol}}(\text{mesuré}) - a \Delta\text{H}_{\text{dropsol}}_{\text{graphite}}}{1 - a} \span style="float: right;">Equation III-12.$$

$\Delta H_{\text{dropsol}_{\text{graphite}}}$  est calculé de la façon suivante :

$\text{C}(\text{solide}, 298\text{K}) + \text{O}_2(\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}, 298\text{K})$	$\Delta H_{\text{ox, graphite}, 298\text{K}} = \Delta H_1 = -393520 \text{ J/mol}$
$\text{O}_2(\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}, 1080\text{K})$	$\Delta H_2 = 25,51 \text{ kJ/mol}$
$\text{CO}_2(\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}, 1080\text{K})$	$\Delta H_3 = 37,78 \text{ kJ/mol}$
$\text{C}(\text{graphite}, 298\text{K}) + \text{O}_2(\text{g}, 1080\text{K}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}, 1080\text{K})$	$\Delta H_{\text{dropsol}_{\text{graphite}}}$
$\Delta H_{\text{dropsol}_{\text{graphite}}} = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 = -381250 \text{ J/mol}$ (Equation III-13.)	

L'enthalpie associée à la réaction d'oxydation de Si-C-O amorphe à 298,15K,  $\Delta H_{\text{ox, Si-C-O}}$ , est la suivante :

$\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z(\text{am}, 298\text{K}) + \left(x + z - \frac{y}{2}\right) \text{O}_2(\text{g}, 1080\text{K}) \rightarrow x\text{SiO}_2(\text{cr}, 1080\text{K}) + z\text{CO}_2(\text{g}, 1080\text{K})$	$\Delta H_{\text{dropsol}_{\text{Si-C-O}}}$
$\text{O}_2(\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}, 1080\text{K})$	$\Delta H_2 = 25,51 \text{ kJ/mol}$
$\text{CO}_2(\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}, 1080\text{K})$	$\Delta H_3 = 37,78 \text{ kJ/mol}$
$\text{SiO}_2(\text{cr}, 298\text{K}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{cr}, 1080\text{K})$	$\Delta H_4 = 50,48 \text{ kJ/mol}$
$\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z(\text{am}, 298\text{K}) + \left(x + z - \frac{y}{2}\right) \text{O}_2(\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow x\text{SiO}_2(\text{cr}, 298\text{K}) + z\text{CO}_2(\text{g}, 298\text{K})$	$\Delta H_{\text{ox, Si-C-O}}$
$\Delta H_{\text{ox, Si-C-O}} = \Delta H_{\text{dropsol}_{\text{SiOC}}} - x\Delta H_4 + \left(x + z - \frac{y}{2}\right) \Delta H_2 - z\Delta H_3$ (Equation III-14.)	

Enfin, l'enthalpie de formation de la phase Si-C-O amorphe à partir des éléments Si, C et O, à 298,15K, est calculée à partir de la valeur de l'enthalpie associée à la réaction d'oxydation de l'oxycarbure de silicium pur, selon la réaction ci-dessous :

$\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z(\text{am}, 298\text{K}) + \left(x + z - \frac{y}{2}\right) \text{O}_2(\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow x\text{SiO}_2(\text{cr}, 298\text{K}) + z\text{CO}_2(\text{g}, 298\text{K})$	$\Delta H_{\text{ox, Si-C-O}}$
$\text{C}(\text{s}, 298\text{K}) + \text{O}_2(\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}, 298\text{K})$	$\Delta H_{3^\circ} = -393,52 \text{ kJ/mol}$
$\text{Si}(\text{s}, 298\text{K}) + \text{O}_2(\text{g}, 298\text{K}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{cr}, 298\text{K})$	$\Delta H_{4^\circ} = -907,75 \text{ kJ/mol}$
$x \text{Si}(\text{s}, 298\text{K}) + \frac{y}{2} \text{O}_2(\text{g}, 298\text{K}) + z\text{C}(\text{s}, 298\text{K}) \rightarrow \text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z(\text{am}, 298\text{K})$	$\Delta H_{f, \text{elem}}^\circ$
$\Delta H_{f, \text{elem}}^\circ = -\Delta H_{\text{ox, Si-C-O}} + x\Delta H_{4^\circ} + z\Delta H_{3^\circ}$ (Equation III-15.)	

#### 4.4 Calcul de l'énergie d'excès entre 298 et 1000K de la phase Si-C-O amorphe

A partir des données thermodynamiques expérimentales sur les verres Si-C-O, les enthalpies libres des phases Si-C-O constituant les verres Si-C-O ont été calculées à 298K et modélisées comme un mélange quasibinaire de  $\text{Si}_{0,33}\text{O}_{0,66}$  et  $\text{Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}$ . Ces points sont placés sur la *figure III-7*.

L'enthalpie libre de la silice amorphe est calculée à partir des valeurs établies par Schnurre et al. [Schnurre, 2004]. Ces derniers ont mis en équation le comportement thermodynamique de la phase  $\text{SiO}_2$  vitreuse à partir de données expérimentales extraites de la littérature. Ces données initialement référencées au silicium diamant et à l'oxygène gazeux ont été, pour le calcul présenté ici, référencées à l'état liquide. Les données de Dinsdale [Dinsdale, 1991] sont utilisées pour réaliser le changement d'état de référence. Un polynôme de degré 3,  $G(x)$ , est utilisé pour le lissage des données, **figure III-7.**, avec  $x = x_{\text{SiO}_2}$  sur le quasibinaire  $\text{SiC-SiO}_2$  normalisé.

$$SiC_xO_{2(1-x)} = xSiO_2 + (1-x)SiC$$

Equation III-16.

$$G(x) = a + bx + cx^2 + dx^3$$

Equation III-17.

1<sup>ière</sup> condition de lissage : en  $x = 1$ , l'enthalpie libre du matériau est égale à l'enthalpie libre de la silice amorphe [Schnurre 2004],  $G(x = 1) = G_{\text{SiO}_2}(\text{am})$

2<sup>ème</sup> condition : l'ordonnée à l'origine de la tangente en  $x_0$  qui est la limite entre le domaine biphasé et le domaine monophasé vaut  $y_0$ ,  $y_0 = G(x_0) + x_0 G'(x_0)$

On peut noter que la limite entre le domaine triphasé ( $\text{SiC}$ ,  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$ ,  $\text{C}$ ) et le domaine biphasé ( $\text{C}$ ,  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$ ), estimée sur le diagramme enthalpique (**Figure III-7.**) proche de 0,4 ( $x_{\text{SiO}_2} \sim 0,43$ ), correspond à la limite déterminée sur le diagramme de phase issu de l'étude de la bibliographie.

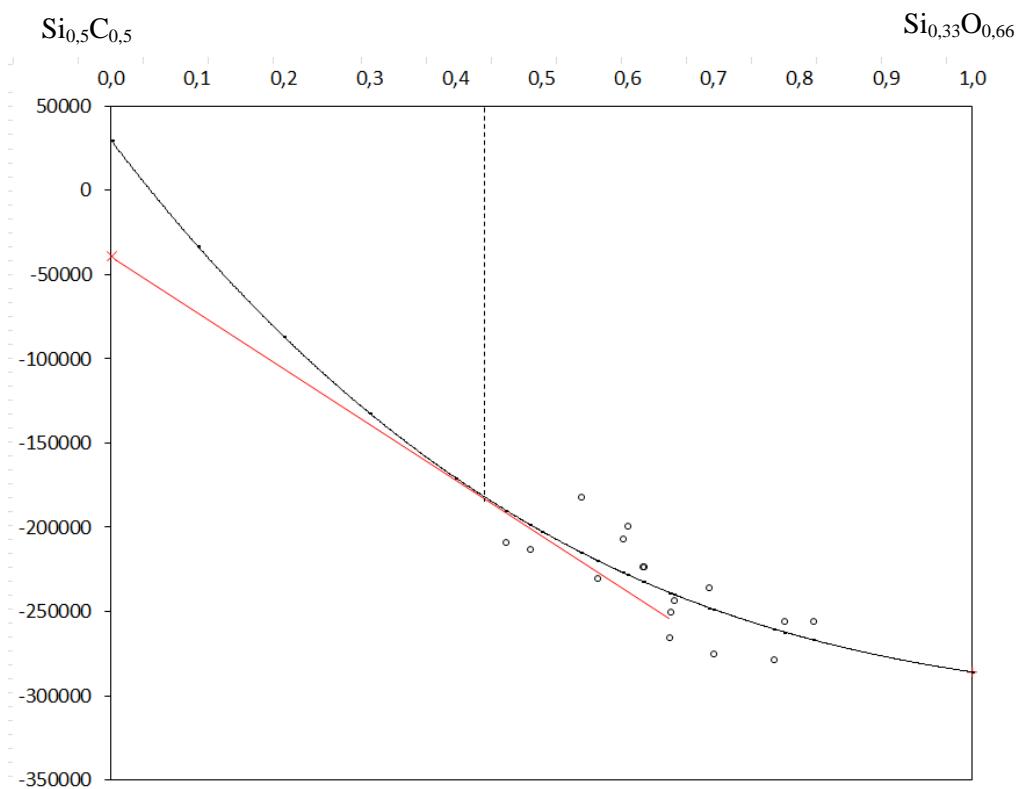


Figure III-7. Lissage de l'enthalpie libre calculée à 298K sur le quasibinaire  $\text{SiC-SiO}_2$ , amorphe

Ce calcul est réitéré à 500K, 800K et 1000K, température critique à partir de laquelle le modèle représentant la solution solide Si-C-O n'est plus valide. La phase Si-C-O amorphe se réorganise, au-dessus de cette température, pour former la silice et le carbure de silicium.

À la température T, l'enthalpie libre  $G_m(T)$  est calculée comme la somme de l'enthalpie libre de référence à la température T, de l'entropie de la phase Si-C-O (par pondération des valeurs des entropies de la silice et du carbure de silicium) à la température T, de l'enthalpie de formation de la phase Si-C-O à 298K et de la variation d'enthalpie de la phase Si-C-O entre 298K et la température T.

$$G_m(x_i, x, T) = \sum_i x_i \overset{\circ}{G}_{i,T} - T * \left[ x \overset{\circ}{S}_{T, \text{Si}_{0,33}\text{O}_{0,66}} + (1-x) \overset{\circ}{S}_{T, \text{Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}} \right] + \Delta H_{298,15K} + [x (H^\circ_T - H^\circ_{298K} \text{Si}0,3300,66 + (1-x)H^\circ T - H^\circ_{298K} \text{Si}0,5\text{C}0,5)] \quad \text{Equation III-18.}$$

Avec,  $x_i$  correspond à la fraction atomique en Si, O et C et  $x \overset{\circ}{S}_{T, \text{Si}_{0,33}\text{O}_{0,66}} + (1-x) \overset{\circ}{S}_{T, \text{Si}_{0,5}\text{C}_{0,5}} = \overset{\circ}{S}_{\text{Si}_{3-x}\text{O}_{2x}\text{C}_{1-x}}$

L'ensemble de ces calculs permet de mettre en équation l'enthalpie d'excès de la solution solide Si-C-O en fonction de sa composition et de la température entre 298K et 1000K. Cette donnée représentant l'écart à l'idéalité apparaît dans le fichier .SOL de Gemini II qui décrit la solution solide Si-C-O.

L'enthalpie libre d'excès de la solution solide Si-C-O,  $G^{\text{ex}}$ , est représentée sous la forme du polynôme (**Equation III-19.**) de Redlich-Kister [Redlich, 1948], fonction de la composition de la phase quasibinaire Si-C-O et de la température. Cette description est valable entre 298K et 1000K, domaine de stabilité défini de la phase amorphe Si-C-O.

$$G^{\text{excès}}(T, X_{\text{SiC}}, X_{\text{SiO}_2}) = X_{\text{SiC}} X_{\text{SiO}_2} [\sum (X_{\text{SiC}} - X_{\text{SiO}_2})^1 L_{\text{SiO}_2, \text{SiC}}^1(T)] \quad \text{Equation III-19.}$$

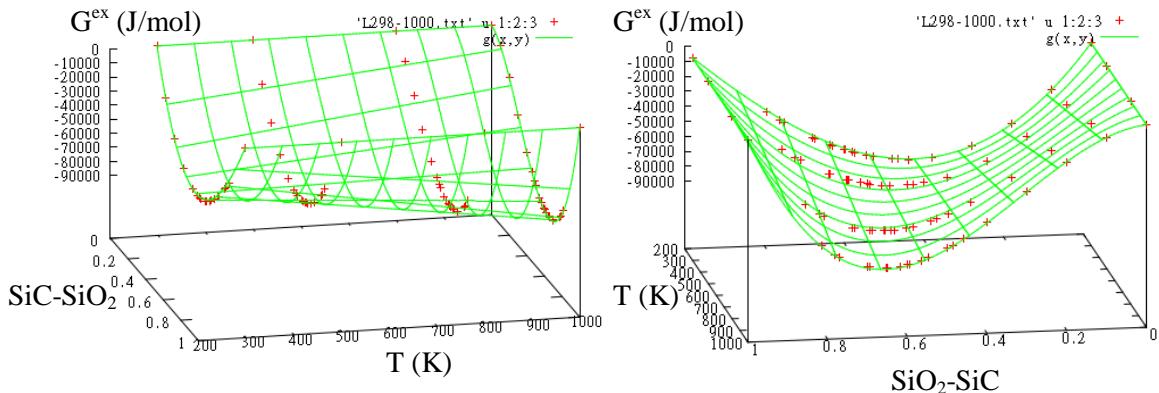


Figure III-8. Représentation de l'enthalpie libre d'excès en fonction de la température et de la composition sur le quasibinaire (SiC-SiO<sub>2</sub>). Le lissage a été réalisé avec le logiciel Gnuplot.

$$G^{\text{excès}}(T, x_{\text{SiO}_2}) = x(1-x) * [(a + bT) + (c + dT) * (2x - 1) + (e + fT) * (2x - 1)^2]$$

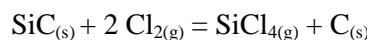
Equation III-20.

Avec comme coefficients de lissage,

Coefficient	Valeur
a	-2,77.10 <sup>5</sup>
b	-3,52.10 <sup>1</sup>
c	2,15.10 <sup>5</sup>
d	-4,93.10 <sup>2</sup>
e	1,04
f	8,79

### 5 Exemple d'application : réactivité vis-à-vis du dichlore

La formation d'une couche de carbone microporeux par réaction entre le dichlore et un matériau ayant la composition chimique de la fibre Tyranno ZMI est simulée.



Equation III-21.

Les paramètres de l'étude thermodynamique sont les suivants :

- Composition chimique de la fibre Tyranno ZMI (2,84moles Si, 0,803moles O et 4,357moles C) sans tenir compte du pourcentage en zirconium et en hydrogène
- T = 800K
- P = Patm
- Phase gazeuse réactive : Cl<sub>2</sub> non dilué

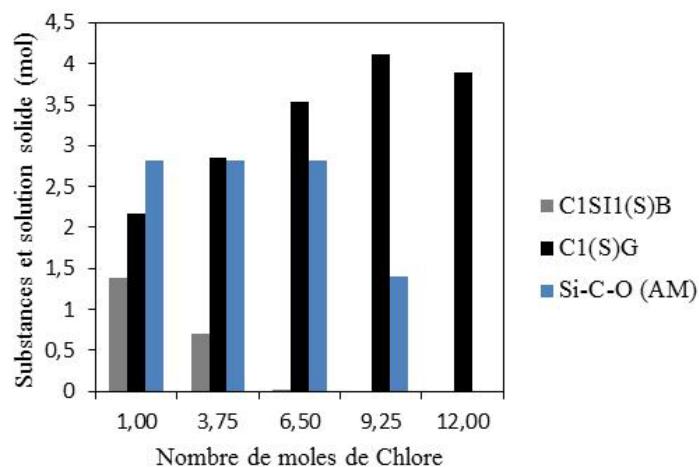


Figure III-9. Nombre de moles de substances et de solution solide en fonction du nombre de moles de Cl ajouté dans le système

Le  $\text{SiC}_\beta$ , qui a été précédemment décrit comme thermodynamiquement moins stable que la phase amorphe Si-C-O ( $\text{SiC}_{0,66}\text{O}_{0,66}$  à 800K) dans la gamme de température (298K-1000K) est consommé le premier. Le carbure de silicium réagit avec le dichlore et le silicium passe en phase gazeuse sous la forme de molécules  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_3$  et  $\text{SiCl}_2$ , laissant un squelette carboné. On voit sur le diagramme (**Figure III-9.**), la diminution globale du nombre de moles de carbure de silicium avec une augmentation de celui du carbone. Dès lors que la totalité du carbure de silicium a été consommée, la solution solide Si-C-O réagit avec le dichlore. Pour une quantité égale à 9,25 moles de chlore, la composition chimique de la phase amorphe est  $\text{SiC}_{0,33}\text{O}_{1,34}$ . Le silicium part sous forme de chlorures et l'oxygène sous forme de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CCl}_2\text{O}$ ,  $\text{CClO}$ .

Cependant, ces conclusions sont en désaccord avec l'expérience. En effet, il est observé que les fibres les plus riches en oxygène, notamment la Tyranno S [Gogotsi, 1998], [Mazerat, 2012] sont plus sensibles à l'action du chlore que la fibre de première génération la plus pauvre en oxygène, la Tyranno ZMI. Ceci est le résultat de limitations cinétiques que le modèle thermodynamique ne permet pas de représenter. De plus, l'importance des hétéroéléments et de l'hydrogène sur la réactivité des fibres, non prise en compte dans ces simulations, a été mise en évidence au cours des deux chapitres précédents.

## 6 Conclusion

Une étude thermodynamique décrivant la phase quasibinaire Si-C-O est présentée. Cette étude utilise les résultats de la littérature notamment les compositions chimiques de fibres et des verres Si-C-O. Deux domaines sont identifiés sur la section quasibinaire : un domaine monophasé (la phase amorphe Si-C-O) et un domaine biphasé (la phase amorphe Si-C-O et le carbure de silicium cristallisé). Les calculs de l'enthalpie libre réalisés sur la section quasibinaire  $\text{SiC}-\text{SiO}_2$  à 298K, 500K 800K et 1000K ont été une première étape dans la modélisation thermodynamique de la phase amorphe. La mise en équation de l'énergie d'excès de la solution solide Si-C-O, a par la suite permis de renseigner le fichier .SOL du logiciel GEMINI II et de simuler des matériaux contenant une phase d'oxycarbure de silicium.



## PARTIE I- REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

[Ashby, 2008] M. F. Ashby, D.R.H Jones, Matériaux : 1. Propriétés, applications et conception, Dunod 3<sup>ème</sup> édition, Paris (2008)

[Bansal, 1998] N. P. Bansal, Y. L. Chen, Chemical, mechanical and microstructural characterization of low-oxygen containing silicon carbide fibers with ceramic coatings, *Journal of Materials Science*, Vol.33, p.5277-5289 (1998)

[Berger, 1995] M.H. Berger, N. Hochet, A.R. Bunsell, Microstructure and thermo-mechanical stability of a low-oxygen Nicalon fibre, *Journal of Microscopy*, Vol.177, p.230-241 (1995)

[Berger, 1998] M. H. Berger, N. Hochet, A. R. Bunsell, Microstructure and high temperature mechanical behavior of new polymer derived SiC based fibers, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.19, 3, p.39-46 (1998)

[Berger, 1999] M.-H. Berger, N. Hochet, A.R. Bunsell, Chapitre VI: Properties and Microstructures of Small-Diameter SiC-Based Fibers, p.207-290 dans *Fine Ceramic Fibers*, édité par A.B. Bunsell et M.-H. Berger, Marcel Dekker Inc., New York (1999)

[Biernacki, 1997] J.J. Biernacki, V. Venkateswaran, M. Andrejcack, Scaling technology for production of continuous fiber, *Ceramic Engineering and Sciences Proceedings*, Vol.18, 3A, p.73-85 (1997)

[Birot, 2008] M. Birot, J.P. Pillot, G. Daudé, R. Pailler, A. Guette, H. Plaisantin, S. Loison, P. Olry, P. Simon, C. Labrugère, M. Pétraud, Investigation of the pyrolysis mechanisms of cellobiose in the presence of a polysiloxane, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.81, 2, p.263-271 (2008)

[Bodet, 1995] R. Bodet, X. Bourrat, J. Lamon, R. Naslain, Tensile creep behaviour of a silicon carbide-based fiber with a low oxygen content, *Journal of Materials Science*, Vol.30, p.661-677 (1995)

[Bodet, 1996] R. Bodet, N. Jia, R.E. Tressler, Microstructural Instability and the Resultant Strength of Si-C-O (Nicalon and Si-N-C-O (HPZ) Fibers, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.16, p.653-664 (1996)

[Bois, 1994] L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, H. Mutin, D. Bahloul, Structural characterization of sol-gel derived oxycarbide glasses. 1. Study of the Pyrolysis Process, *Chemistry of Materials*, Vol.6, p.796-802 (1994)

[Bouillon, 1991] E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, P.V. Huong, J.C. Sarthou, A. Delpuech, C. Laffon, P. Lagarde, M. Monthioux, A. Oberlin, Conversion mechanisms of a

polycarbosilane precursor into an SiC-based ceramic material, Journal of Materials Science, Vol.26, p.1333-1345 (1991)

[Brequel, 1999] H. Brequel, J. Parmentier, G.D. Sorarù, L. Schiffini, S. Enzo, Study of the phase separation in amorphous silicon oxycarbide glasses under heat treatment, NanoStructured Materials, Vol.11, 6, p.721-731 (1999)

[Bunsell, 1999] A.R. Bunsell and M.-H. Berger, Fine ceramic fibres, Marcel Dekker, Inc, New York, (1999)

[Bunsell, 2000] A.R. Bunsell, M.-H. Berger, Fine diameter ceramic fibres, Journal of the European Ceramic Society, Vol.20, p.2249-2260 (2000)

[Bunsell, 2002] A. R. Bunsell, Fiber fracture, M. Elices and J. Iorcas, p.75-87 (2002)

[Bunsell, 2005] A. R. Bunsell, J. Renard, Fundamentals of fibre reinforced composite materials, Taylor & Francis (2005)

[Bunsell, 2006] A. R. Bunsell, A. Piant, A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres, Journal of Materials Science, Vol.41, p.823-839 (2006)

[Carmona, 1974] F. Carmona, P. Delhaes, G. Keryer, J.P. Manceau, Non-metal-Metal transition in a non-crystalline carbon, Solid State Communications, Vol.14, 11, 1, p.1183-1187 (1974)

[Cavalier, 2009] J.C. Cavalier, I. Berdoyes, E. Bouillon, Composites in aerospace industry, Industrial Ceramics, Vol.29 (2009)

[Chauvet, 1992] O. Chauvet, T. Stoto, L. Zuppiroli, Hopping conduction in a nanometer-size crystalline system: a SiC fiber, Physical review B, Vol.46, 13, p.8139-8146 (1992)

[Chen, 2004a] L. Chen, Carbothermal synthesis of coatings on SiC fibers, Thèse de doctorat, Université de Drexel, USA (2004)

[Chen, 2004b] L. Chen, Y. Gogotsi, Carbothermal synthesis of Al-O-N coatings increasing strength of SiC fibers, Int. J. Appl. Ceram. Technol., Vol.1, 1, p.68-75 (2004)

[Chollon, 1995] G. Chollon, Fibres céramiques à base de carbure de silicium et à faible taux d'oxygène, Thèse n°1280, Université de Bordeaux I (1995)

[Chollon, 1998] G. Chollon, B. Aldacourrou, L. Capes, R. Pailler, R. Naslain, Thermal behaviour of a polytitanocarbosilane derived fibre with a low oxygen content : the Tyranno Lox-E fibre, Journal of Materials Science, Vol.33, p.901-911 (1998)

[Chollon, 1998b] G.Chollon, R.Pailler, R.Canet, P.Delhaes, Correlation between Microstructures and Electrical Properties of Si-C-based Fibres Derived from Organosilicon Precursors, Journal of the European Ceramic Society, Vol.18, p.725-733 (1998)

[Chollon, 2000] G. Chollon, Oxidation behavior of ceramic fibers from the Si-C-N-O system and related sub-systems, J. Eu. Ceram. Soc., Vol.20, p.1959-1974 (2000)

[Clark, 1985] T.J. Clark, R.M. Aarons, J.B.Stamatoff, J. Rabe, Thermal degradation of Nicalon SiC fiber, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.6, p.546-558 (1985)

[Corriu, 1994] R.J.P Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux,  $^{29}\text{Si}$  NMR and XPS investigation of the structure of silicon oxycarbide glasses derived from polysiloxane precursors, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.346, p.351-356 (1994)

[Cupid, 2007] D.M. Cupid, H.J. Seifert, Thermodynamic calculations and phase stabilities, Journal of Phase Equilibria and diffusion, Vol.28, 1 (2007)

[Delcamp, 2008] A. Delcamp, Protection de fibres base SiC pour composites à matrice céramique, Thèse n° XX, Université de Bordeaux I (2008)

[Delcamp, 2010] A. Delcamp, R. Pailler, E. Philippe, H. Plaisantin, Procédé de traitement de fibres céramiques, Brevet n° FR2939789, 2010

[Dibandjo, 2008] P. Dibandjo, S. Dirè, F. Babonneau and G. D. Sorarù, New insights into the nanostructure of high-C SiOC glasses obtained via polymer pyrolysis, European Journal of Glass Science Technology, Vol.49, 4, p.175–178 (2008)

[Dinsdale, 1991] A. Dinsdale, “ SGTE data for pure elements”, CALPHAD, Vol.15, p.317-425 (1991)

[Dong, 2001] S.M. Dong, G. Chollon, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, J.L. Bruneel, M. Couzi, R. Naslain, D.L. Jiang, Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibers, Journal of Materials Science, Vol.36, p.2371-2381 (2001)

[Fischbach, 1988] D.B. Fishbach, P.M. Lemoine, G.V. Yen, Mechanical properties and structure of a new commercial SiC-type fibre (Tyranno), Journal of Materials Science, Vol.23, p.987-993 (1988)

[Frechette, 1991] F. Frechette, B. Dover, V. Venkateswaran, J. Kim, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.12, 7-8, p.992 (1991)

[Gerardin, 1992] C. Gerardin, M. Henry, F. Taulelle, NMR characterization of silicon carbide and carbonitrides. A method for quantifying the silicon sites and the free carbon phase, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.271, p.777-782 (1992)

[Gouadec, 2001] G. Gouadec, Analyse (micro)-mécanique et (nano)-structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman, Thèse n°2493, Université de Rennes 1 (2001)

[Greil, 1990] P. Greil, Thermodynamic calculations of Si-C-O fiber stability in ceramic matrix composites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.6, 1, p.53-64 (1990)

[Guigon, 1988] M. Guigon, Microtexture de fibres de carbure de silicium, *Revue de Physique Appliquée.*, Vol.23, p.229-238 (1988)

[Hartman, 1987] J.S. Hartman, M.F. Richardson, B.L. Sherriff, B.G. Winsborrow, Magic Angle Spinning NMR studies of Silicon Carbide: polytypes, impurities, and highly inefficient spin-lattice relaxation, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.109, 20, p.6059-6067 (1987)

[Hasegawa, 1980] Y. Hasegawa, M. Iimura, S. Yajima, Synthesis of continuous silicon carbide fibre, Part 2 Conversion of polycarbosilane fibre into silicon carbide fibres, *Journal of Materials Sciences*, Vol.15, p.720-728 (1980)

[Hasegawa, 1983] Y. Hasegawa, K. Okamura, Synthesis of continuous silicon carbide fibre, Part 3 Pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products, *Journal of Materials Sciences*, Vol.18, p.3633-3648 (1983)

[Hasegawa, 1986] Y. Hasegawa, K. Okamura, Synthesis of continuous silicon carbide fibre, Part 4 The structure of polycarbosilane as the precursor, *Journal of Materials Sciences*, Vol.21, p.321-328 (1986)

[Hasegawa, 1989] Y. Hasegawa, Synthesis of continuous silicon carbide fibre, Part 6 Pyrolysis process of cured polycarbosilane fibre and structure of SiC fibre, *Journal of Materials Sciences*, Vol.24, p.1177-1190 (1989)

[Hasegawa, 1990] Y. Hasegawa, Factors affecting the thermal stability of continuous SiC fibres, *Composites Science and Technology*, Vol.37, p.37-54 (1990)

[Hochet, 1997] N. Hochet, M. H. Berger, A. R. Bunsell, Microstructural evolution of the latest generation of small-diameter SiC-based fibres tested at high temperatures, *Journal of Microscopy*, Vol.185, p.243-258 (1997)

[Hommel, 1990] H. Hommel, J.L. Miquel, A.P. Legrand, Apports de la R.M.N. du solide à l'étude de fibres de carbure de silicium, *L'Industrie Céramique*, Vol.849, p1-3 (1990)

[Ichikawa, 1986] H. Ichikawa, F. Machino, S. Mitsuno, T. Ishikawa, K. Okamura, Y. Hasegawa, Synthesis of continuous silicon carbide fibre, Part 5 Factors affecting stability of polycarbosilane to oxidation, *Journal of Materials Science*, Vol.21, p.4352-4358 (1986)

[Ichikawa, 1995] H. Ichikawa, K. Okamura, T. Seguchi, Oxygen free ceramic fibers from organosilicon precursors and E-beam curing, In *High Temperature Ceramic Matrix Composites II*, ed. A.G. Evans and R. Naslain, *Ceramic Transactions*, Vol.58, The American Ceramic Society, p.64-74 (1995)

[Ichikawa, 2000] H. Ichikawa, Recent advances in Nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, Vol.25, p.523-528 (2000)

[Ichikawa, 2006] H. Ichikawa, Development of high performance SiC fibers derived from polycarbosilane using electron beam irradiation curing – A review, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.114, 6, p.455-460 (2006)

[Ishikawa, 1992] T. Ishikawa, T. Yamamura, K. Okamura, Production mechanism of polytitanocarbosilane and its conversion of the polymer into inorganic materials, *Journal of Materials Science*, Vol.27, p.6627-6634 (1992)

[Ishikawa, 1994] T. Ishikawa, Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature, *Composite Science and Technology*, Vol.51, 2, p.135-144 (1994)

[Ishikawa, 1995] T. Ishikawa, S. Kajii, K. Matsunaga, T. Hogami, Y. Kohtoku, Structure and properties of fibre-bonded ceramic material, *Journal of Materials Science*, Vol.30, p.6218-6222 (1995)

[Ishikawa, 1998a] T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, Production mechanism of polyzirconocarbosilane using zirconium(IV)acetylacetone and its conversion of the polymer into inorganic materials, *Journal of Materials Sciences*, Vol.33, 1, p.161-166 (1998)

[Ishikawa, 1998b] T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, T. Nagasawa, High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200°C, *Nature*, Vol.391, p.773-775 (1998)

[Ishikawa, 1998c] T. Ishikawa, T. Kajii, Y. Kohtoku, New type of SiC sintered fiber and its composite material, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.19, 3, p.283-290 (1998)

[Ishikawa, 2005] T. Ishikawa, Advances in Inorganic Fibers, *Advance in Polymer Science*, Vol.178, p.109-144 (2005)

[Jia, 1993] N. Jia, R. Bodet, R.E. Tressler, Effect of microstructural instability on the creep behavior of Si-C-O (Nicalon) fibers in argon, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.76, p.3051-3060 (1993)

[Johnson, 1988] S.M. Johnson, R.D. Brittain, R.H. Lamoreaux, D.J. Rowcliffe, Degradation mechanisms of silicon carbide fibers, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.71, p.132-135 (1988)

[Kakimoto, 1994] K. Kakimoto, T. Shimoo, K. Okamura, T. Seguchi, M. Sato, K. Kumagawa, T. Yamamura, High-temperature crystallization behavior of Si-Ti-C-O fibre cured by electron beam irradiation, *Journal of Japan Institute of Metals*, Vol.58, 2, p.229-234 (1994)

[Kakimoto, 1995] K. Kakimoto, T. Shimoo, K. Okamura, The oxidation behavior of a Si-Ti-C-O fiber with a low oxygen content, *Journal of Ceramic Society of Japan*, Vol.103, 6, p.557-562 (1995)

[Kaneko, 2000] K. Kaneko, HRTEM and ELNES analysis of polycarbosilane-derived Si-O-C bulk ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.270, p.181-190 (2000)

[Keijser, 1983] Th.H. Keijser, E.J. Mittemeijer, H.C.F. Rozendaal, The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile refinement method for the determination of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, Vol.16, p.309-316 (1983)

[Kim, 1991] H.E. Kim, A.J. Moorhead, Strength of Nicalon carbide fibers exposed to high-temperature gaseous environments, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.74, p.666-669 (1991)

[Kleebe, 2001] H.J. Kleebe, and C. Turquat, Phase Separation in an SiCO Glass Studied by Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.84, 5, p.1073-80 (2001)

[Kleebe, 2008] H.-J. Kleebe, Y. D. Blum, SiOC ceramic with high excess free carbon, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.28, p.1037-1042 (2008)

[Kroll, 2003] P. Kroll, Modelling and simulation of amorphous silicon oxycarbide, *Journal of Materials Chemistry*, Vol.13, p.1657-1668 (2003)

[Kroll, 2005] P. Kroll, Modeling the free carbon phase in amorphous silicon oxycarbide, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.351, p.1121-1126 (2005)

[Kroll, 2010a] P. Kroll, Searching insight into the atomistic structure of SiCO ceramics, *Journal of Materials Chemistry*, Vol.20, p.10258-10534 (2010)

[Kroll, 2010b] P. Kroll, Ab-initio simulations of silicon oxycarbide ceramics, *Materials Science and Technology (Ms&T'10) Glass and Optical Materials*, p.156-166 (2010)

[Kumagawa, 1997] K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, T. Yamamura, Thermal stability and chemical corrosion resistance of newly developed continuous Si-Zr-C-O Tyranno fibre, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.18, 3, p.113-118 (1997)

[Kumagawa, 1998] K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, T. Yamamura, Fabrication and mechanical properties of new improved Si-M-C-(O) Tyranno Fiber, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.19, 3, p.65-72 (1998)

[Kumagawa, 2000] K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, M. Suzuki, T. Yamamura, Fabrication and mechanical properties of Si-M-C-(O) Tyranno Fiber, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.21, 4, p.291-298 (2000)

[Kumagawa, 2001] K. Kumagawa, H. Yamaoka, M. Shibuya, T. Yamamura, Development of Si-M-C-(O) Tyranno Fiber containing a small amount of sol-gel-derived oxide, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.22, 3, p.399-406 (2001)

[Koyama, 2000] A. Koyama, M. Seki, K. Abe, T. Muroga, H. Matsui, S. Jitsukawa, S. Matsuda, Journal of Nuclear Materials, Vol.20, p.283-287 (2000)

[Laffon 1989] C. Laffon, M. Flank, P. Lagarde, M. Laridjani, R. Hagege, P. Olry, J. Cotteret, J. Dixmier, J.L. Miquel, H. Hommel, A.P. Legrand., Study of Nicalon-based ceramic fibers and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods, C. Laffon, Journal of Materials Science, Vol.24, p.1503-1512 (1989)

[Lalanne, 2008] M. Lalanne, The high temperature reaction of ammonia with carbon materials and SiC+C compounds, Carbon 2008 proceedings, Y. Kaluiragi ed., (CD-ROM), 2008

[Latournerie, 2002] J. Latournerie, Céramiques nanocomposites SiCO: Synthèse, caractérisation et stabilité thermique, Thèse de l'Université de Limoges, n° d'ordre 22-2002 (2002)

[LeCoustumer, 1993] P. Le Coustumer, M. Monthoux, A. Oberlin, Understanding Nicalon Fiber, Journal of the European Ceramic Society, Vol.11, p.95-103 (1993)

[Lipowitz, 1990] J. Lipowitz, J.A. Rabe, L.K. Frevel, Characterization of nanoporosity in polymer-derived ceramic fibres by X-ray scattering techniques, Journal of Materials Science, Vol.25, 4, p.2118-2124 (1990)

[Lipowitz, 1995] J. Lipowitz, J.A. Rabe, K. T. Nguen, L.D. Orr, R.R. Androl, Structure and properties of polymer-derived stoichiometric SiC fiber, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.16, 4, p.55-62 (1995)

[Lipowitz, 1997] J. Lipowitz, J.A. Rabe, A. Zangvil, Y. Xu, Structure and properties of Sylramic<sup>TM</sup> silicon carbide fiber-a polycrystalline, stoichiometric SiC fiber, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.18, 3, p.147-157 (1997)

[Luthra, 1986] K.L. Luthra, Thermochemical analysis of the stability of continuous SiC fibers, Journal of American Ceramic Society, Vol.69, 10, p.231-233 (1986)

[Mah, 1984] T. Mah, N.L. Hecht, D.E. McCullum, J.R. Hoenigman, H.M. Kim, A.P. Katz, H.A. Lipsitt, Thermal stability of SiC fibers (Nicalon), Journal of Materials Science, Vol.19, p.1191-1201 (1984)

[Maniette, 1989] Y. Maniette, A. Oberlin, TEM Characterization of some Crude or Air Heat-Treated SiC Nicalon Fibres, Journal of Materials Science, Vol.24, p.3361-3370 (1989)

[Massiot, 2002] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. Magnetic Resonance in Chemistry, Vol.40, p.70-76 (2002)

[Mazerat, 2012] S. Mazerat, Durée de vie de fibres de renfort pour composites SiC/SiC à T<900°C : augmentation et corrélation avec la réactivité chimique, Thèse en cours de préparation (2012)

[Modena, 2005] S. Modena, G. D. Sorarù, Y Blum, R. Raj, Passive Oxidation of an Effluent System: The Case of Polymer-Derived SiCO, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.88, 2, p.339–345 (2005)

[Morcos, 2008] R. M. Morcos, A. Navrotsky, T. Varga, Energetics of  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  Polymer-Derived Ceramics Prepared Under Varying Conditions, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.91, 9, p.2969-2974 (2008)

[Mutin, 1999] P. H. Mutin, Control of the Composition and Structure of Silicon Oxycarbide and Oxynitride Glasses Derived from Polysiloxane Precursors, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.14, p.27–38 (1999)

[Nakayasu, 1999] T. Nakayasu, M. Sato, T. Yamamura, K. Okamura, Y. Katoh, K. Kohyama, Recent advancement of Tyranno/SiC composites R&D, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.20, 4, p.301-308 (1999)

[Nagamori, 1986] M. Nagamori, I. Malinsky, A. Claveau, Thermodynamics of the Si-C-O System for the production of silicon carbide and metallic silicon, *Metallurgical Transaction B*, Vol.17B, p.503-513 (1986)

[Nagamori, 1995] M. Nagamori, J.-A. Boivin, A. Claveau, Thermodynamic stability of silicon oxycarbide  $\text{Si}_5\text{C}_6\text{O}_2$  (Nicalon), *Journal of Materials Science*, Vol.30, p.5449-5456 (1995)

[Narisawa, 1995] M. Narisawa, Y. Itoi, K. Okamura, Electrical resistivity of Si-Ti-C-O fibres after rapid heat treatment, *Journal of Materials Science*, Vol.30, 30, p.3401-3406 (1995)

[Narisawa, 1999] M. Narisawa, T. Shimoo, K. Okamura, M. Sugimoto, T. Seguchi, Ceramic fibers from polymer precursors, Chapitre 5, p.207-229, dans *Fine Ceramic Fibers*, édité par A.B. Bunsell et M.-H. Berger, Marcel Dekker Inc., New York (1999)

[Naslain, 2000] R. Naslain, Fibers from solid precursor fibers, *Advanced inorganic fiber : processes, structures, properties, applications*, F.T. Wallenberger, Kluwer academic publishers, Boston, p.203-341 (2000)

[Naslain, 2003] R. Naslain, F. Christain, *MRS Bulletin*, Vol.28, p.654-658 (2003)

[Okamoto, 2007] H. Okamoto, O-Si (Oxygen-Silicon), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol.28, 3 (2007)

[Okamura, 1987] K. Okamura, Ceramic fibres from polymer precursors, *Composites*, Vol.18, 2, p.107-120 (1987)

[Okamura, 1992] K. Okamura, T. Seguchi, Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane-derived SiC fibers, *Journal of Organometallic Polymers*, Vol.2, 1, p.171-179 (1992)

[Okamura, 2006] K. Okamura, T. Shimoo, K. Suzuya, K. Suzuki, SiC-based ceramic fibers prepared via organic-to-inorganic conversion process - A review, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.114, 6, p.445-454 (2006)

[Ota, 2003] K. Ota, G. Pezzotti, Internal friction analysis of structural relaxation in Si-O-C glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.318, p.248-253 (2003)

[Parthasarathy, 1995] T.A. Parthasarathy, T. Mah, C.A. Folsom, A.P. Katz, Microstructural stability of Nicalon at 1000°C in air after exposure to salt (NaCl) water, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.78, 7, p.1992-1996 (1995)

[Peña Alonso, 2006] R. Peña-Alonso, G. D. Sorarù, R. Raj, Preparation of Ultrathin-Walled Carbon-Based Nanoporous Structures by Etching Pseudo-Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.89, 8, p.2473–2480 (2006)

[Peña Alonso, 2007] R. Peña-Alonso, G. Mariotto, C. Gervais, F. Babonneau, G. D. Sorarù, New Insights on the High-Temperature Nanostructure Evolution of SiOC and B-Doped SiBOC Polymer-Derived Glasses, *Chemistry of Materials*, Vol.19, 23, p.5694-5702 (2007)

[Porte, 1989] L. Porte, A. Sartre, Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fiber, *Journal of Materials science*, Vol.24, p.271-275 (1989)

[Pysher, 1989] D.J. Pysher, K.C. Goretta, R.S. Hodder Jr, R.E. Tressler, Strengths of ceramic fibers at elevated temperatures, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.72, p.284-288 (1989)

[Reddish, 1948] O.R. Reddish, A. T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Industrial and engineering chemistry*, Vol.40, 2, p.345-348 (1948)

[Renlund, 1991] G.M. Renlund, S. Prochazka, R.H. Doremus, Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties, *Journal of Materials Research*, Vol.6, p.2723 (1991)

[Rocaboïs, 1999] P. Rocaboïs, C. Chatillon, C. Bernard, High-temperature analysis of the thermal degradation of silicon-based materials. II: Ternary Si-C-O, Si-N-O, and Si-C-N compounds, *High Temperature-High Pressures*, Vol.31, 4, p.433-454 (1999)

[Saha, 2006] A. Saha, R. Raj, D.L. Williamson, A model for nanodomains in polymer-derived SiCO, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.89, 7, p.2188-2195 (2006)

[Saha, 2007] A. Saha, R. Raj, Crystallization Maps for SiCO Amorphous Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.90, 2, p.578-583 (2007)

[Sasaki, 1987] Y. Sasaki, Y. Nishina, M. Sato, K. Okamura, Raman study of fibres made from polycarbosilane, *Journal of Materials Science*, Vol.22, 2, p.443-448 (1987)

[Scardi, 2004] P. Scardi, M. Leoni, R. Delhez, Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review, *Journal of applied crystallography*, Vol.37, p.381-390 (2004)

[Scarmi, 2005] A. Scarmi, G.D Soraru, R.Raj, The role of carbon in unexpected visco(an)elastic behaviour of amorphous silicon oxycarbide above 1273 K, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.351, p.2238-2243 (2005)

[Schiavon, 2004] M. A. Schiavon, C. Gervais and F. Babonneau, G. D. Sorarù, Crystallization Behavior of Novel Silicon Boron Oxycarbide Glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.87, 2, p.203-208 (2004)

[Schnurre, 2004] S.M. Schnurre, J. Gröbner, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamics and phase stability in the Si-O system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.336, p.1-25 (2004)

[Schreck, 1992] Ph. Schreck, C. Vix-Guterl, P. Ehrburger, J. Lahaye, Reactivity and molecular structure of silicon carbide fibres derived from polycarbosilanes Part II XPS analysis, *Journal of materials science*, Vol.27, p.4243-4246 (1992)

[Shibuya, 1999] M. Shibuya, H. Yamaoka, K. Kumagawa, T. Yamamura, Production and properties of polymetallocarbosilane-derived fibers, 9<sup>th</sup> Cimtec-World Forum on New Materials Symposium V- Advanced Structural Fiber Composites, édité par P.Vincenzini (1999)

[Shimoo, 1991] T. Shimoo, M. Sugimoto, K. Okamura, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.99, p.514 (1991)

[Shimoo, 1993] T. Shimoo, H. Chen, K. Kakimoto, K. Okamura, Thermal stability of amorphous SiC fiber coated with oxide film, *Journal of Ceramic Society of Japan*, Vol.101, p.204-210 (1993)

[Shimoo, 1999] T. Shimoo, F. Toyoda, K. Okamura, Effect of oxidation condition on thermal stability of Si-C-O fiber coated with SiO<sub>2</sub> film, *Journal of Ceramic Society of Japan*, Vol.107, 3, p.263-269 (1999)

[Shimoo, 2000] T. Shimoo, Y. Morisada, K. Okamura, Oxidation behavior of Si-C-O fibers (Nicalon) under oxygen partial pressures from 102 to 105 Pa at 1773K, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.83, 12, p.3049-3056 (2000)

[Shimoo, 2003] T. Shimoo, Y. Morisada, K. Okamura, Suppression of active oxidation of polycarbosilane-derived silicon carbide fibers by preoxidation at high oxygen pressure, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.86, 5, p.838-845 (2003)

[Simon, 1984a] G. Simon, A. R. Bunsell, Mechanical and structural characterisation of the Nicalon silicon carbide fibre, *Journal of Materials Science*, Vol.19, p.3649-3657 (1984)

[Simon, 1984b] G. Simon, A.R. Bunsell, Creep behavior and structural characterization at high temperatures of Nicalon SiC fibers, *Journal of Materials Sciences*, Vol.19, p.3658-3670 (1984)

[Sorarù, 1990] G.D. Sorarù, A. Glisenti, G. Granozzi, F. Babonneau, J.D. Mackenzie, Pyrolysis process of a polytitanocarbosilane into SiC/TiC ceramics. An XPS study, *Journal of Materials Research*, Vol.5, p.1958-1962 (1990)

[Sorarù, 1995] G.-D. Sorarù, G. D'Andrea, R. Campostrini, F. Babonneau, G. Mariotto, Structural Characterization and High-Temperature Behavior of Silicon Oxycarbide Glasses Prepared from Sol Gel Precursors Containing Si-H Bonds, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.78, 21, p.379-8 (1995)

[Sorarù, 1996] G.D. Sorarù, G. D'Andrea, A. Glisenti, XPS characterization of gel-derived silicon oxycarbide glasses, *Materials Letters*, Vol.27, p.1-5 (1996)

[Sorarù, 1999] G. D. Sorarù, D. Suttor, High Temperature Stability of Sol-Gel-Derived SiOC Glasses, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.14, p.69-74 (1999)

[Sugimoto, 1995] M. Sugimoto, T. Shimoo, K. Okamura, T. Seguchi, Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by radiation:II, Free radical reaction, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.78, 7, p.1849-1852 (1995)

[Suzuya, 1992] K. Suzuya, T. Kamiyama, T. Yamamura, K. Okamura, K. Suzuki, A SAXS study of the nanometer scale hybrid structure of Si-Ti-C-O amorphous fibers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.150, p.167-171 (1992)

[Takeda, 1991] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Ishikawa, Properties of low oxygen content SiC fibres on high temperature heat treatments, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.12, 7-8, p.1007-1018 (1991)

[Takeda, 1993] M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Ishikawa, N. Kasai, T. Seguchi, K. Okamura, Thermomechanical analysis of the low oxygen silicon carbide fibres derived from polycarbosilane, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.14, 7-8, p.540-547 (1993)

[Takeda, 1994] M. Takeda, J. Sakamoto, Y. Imai, H. Ichikawa, T. Ishikawa, Properties of stoichiometric silicon carbide fiber derived from polycarbosilane, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.15, 4, p.133-141 (1994)

[Takeda, 1995] M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki, Y. Imai, H. Ichikawa, High performance silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composites, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.16, 4, p.37-44 (1995)

[Takeda, 1996] M. Takeda, J. Sakamoto, A. Saeki, H. Ichikawa, Mechanical and structural analysis of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol.17, 4-5, p.35-42 (1996)

[Takeda, 1998] M. Takeda, A. Urano, J. I. Sakamoto, Y. Imai, Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S, Journal of Nuclear Materials, Vol. 258-263, p. 1594-1599 (1998)

[Tuinstra, 1970] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, Journal of Chemical Physics, Vol.53, 3, p. 1126-1130 (1970)

[Tuinstra, 1970] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy, Comp. Mater., Vol.4, p. 492-499 (1970)

[Ube Industries Ltd.] Brochure Tyranno Fiber®, Ube Industries, Ltd., <http://ube.com/>

[Vahlas, 1993] C. Vahlas, C. Bourgerette, P. Le Coustumer, M. Monthoux, TEM studies of heat treated Tyranno fibres, Proceeding of high temperature Ceramic Matrix Composites-I, Bordeaux, p.67-74, Ed. R. Naslain, Woodhead Pub. Ltd., Cambridge, U.K (1993)

[Vahlas, 1994] C. Vahlas, P. Rocabois, C. Bernard, Thermal degradation mechanisms of Nicalon Fibre : a thermodynamic simulation, Journal of Materials Science, Vol.29, p.5839-5846 (1994)

[Vahlas 1995a] C. Vahlas, M. Monthoux, On the thermal degradation of LoxM Tyranno fibres, Journal of the European Ceramic Society, Vol.15, 5, p.445-453 (1995)

[Vahlas, 1995b] C. Vahlas, F. Laanani, Thermodynamic study of the thermal degradation of SiC-based fibres: Infleunce of SiC grain size, Journal of materials sciences letters, Vol.14, p.1558-1561 (1995)

[Vallerot 2004] J.M. Vallerot, Matrices de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique, Thèse n°2875, Université de Bordeaux I (2004)

[Varga, 2007] T. Varga, A. Navrotsky, J. L. Moats, R. M. Morcos, Thermodynamically Stable  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$  Polymer-Like Amorphous Ceramics, Journal of the American Ceramic Society, Vol.90, 10, p.3213-3219 (2007)

[Villeneuve, 1993] J.F. Villeneuve, D. Mocaer, R. Pailler, R. Naslain, P. Orly, Tensile testing at high temperatures of ex-PCS Si-C-O and ex-PCSZ Si-C-N single filaments, Journal of Materials Science, Vol.28, p.1227-1236 (1993)

[Yajima, 1975] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength, Chemistry Letters, Vol.9, p.931-934 (1975)

[Yajima, 1978] S. Yajima, X. Hasegawa, J. Hayashi, M. Iiuma., Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength and modulus, Journal of Materials Science, Vol.13, p.2569-2576 (1978)

[Yamamura, 1988] T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, T Hisayuki, K. Okamura, Development of a new continuous Si-Ti-C-O fibre using an organometallic polymer precursor, Journal of Materials Sciences, Vol.23, 7, p.2589-2594 (1988)

[Yamamura, 1992] T. Yamamura, T. Ishikawa, M. Shibuya, Japan Patent 1699835 (1992)

[Yamamura, 1996] T. Yamamura, S. Masaki, T. Ishikawa, M. Sato, M. Shibuya, K. Kumagawa, Improvement of Si-Ti(Zr)-C-O fiber and a precursor polymer for high temperature CMC, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.17, 4, p.184-191 (1996)

[Yamaoka, 1999] H. Yamaoka, T. Ishikawa, K. Kumagawa, Excellent heat resistance of Si-Zr-C-O fibre, Journal of Materials Science, Vol.34, 6, p.1333-1339 (1999)

[Yamaoka, 2001] H. Yamaoka, M. Shibuya, K. Kumagawa, K. Okamura, Oxidation resistance of Si-M (M=Ti, Zr)-C-O fiber, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.109, p.217-221 (2001)

[Yun, 1999] H.M. Yun, J.A. DiCarlo, A. James, Comparison of the tensile, creep and rupture strength properties of stoichiometric SiC fibers, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Vol.20, 3, p.259-272 (1999)



## ***PARTIE II. LES INTERPHASES B-C-N***

---



<b>1</b>	<b>Les interphases dans les composites à matrice céramiques, CMC</b>	<b>123</b>
1.1	<i>Rôle de l'interphase</i>	123
1.2	<i>Le Pyrocarbone ou carbone pyrolytique</i>	125
1.3	<i>Interphase et protection contre l'oxydation</i>	127
1.3.1	Dopage des matériaux carbonés, élaboration de composés stables thermodynamiquement	127
1.3.2	Les pyrocarbones enrichis au bore, élaboration par CVD de matériaux métastables	130
1.3.3	Le nitrure de bore hexagonal	135
1.3.4	Le concept multicouche appliqué à la matrice, à l'interphase et autocicatrisation	137
<b>2</b>	<b>Les ‘solutions solides’ de carbonitrure de bore</b>	<b>139</b>
2.1	<i>Introduction</i>	139
2.2	<i>Les phases B-C-N cubiques</i>	140
2.2.1	Introduction	140
2.2.2	Les phases B-C-N cubiques élaborées sous haute pression et à haute température	140
2.2.3	Les phases B-C-N élaborés par PE-CVD et PVD	141
2.3	<i>Les phases B-C-N hexagonales</i>	142
2.3.1	Introduction	142
2.3.2	Historique et évolution des méthodes et des possibilités d’élaboration de matériaux B-C-N à la structure hexagonale	145
2.3.2.1	Les premiers travaux de synthèse de matériaux B-C-N	145
2.3.2.2	Les travaux de Kawaguchi	148
2.3.2.3	Elaboration par pyrolyse de précurseurs	150
2.3.3	Elaboration par LP-CVD de phases B-C-N pour des applications d’interphases dans les composites à matrice céramique	152
2.3.3.1	Elaboration et caractérisation microstructurale des dépôts B-C-N	152
2.3.3.1.1	Introduction	152
2.3.3.1.2	Les travaux de Saugnac, influence des paramètres de dépôts	153
2.3.3.2	Etude de la résistance à l'oxydation de phases B-C-N	157
2.3.3.3	Les solutions solides de carbonitrure de bore en tant qu’interphases de CMC	158
<b>3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>159</b>



## **CHAPITRE IV- SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE : LES INTERPHASES DANS LES COMPOSITES A MATRICE CERAMIQUE ET LES ‘SOLUTIONS SOLIDES’ DE CARBONITRURE DE BORE**

### *1 Les interphases dans les composites à matrice céramiques, CMC*

#### *1.1 Rôle de l’interphase*

Les fibres céramiques et la matrice céramique présentent individuellement un comportement fragile et linéaire élastique jusqu'à la rupture. Leur caractère fragile les rend très sensibles à l'effet d'entaille (défauts de surface). Dans les composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ , la déformation et la contrainte à la rupture de la matrice sont généralement inférieures à celles des fibres ( $\varepsilon_m^R < \varepsilon_f^R$  et  $\sigma_m^R < \sigma_f^R$  respectivement) et son module de Young est très souvent supérieur à celui des fibres ( $E_m > E_f$ ) (*Figure IV-1.*). Mais la particularité des CMC est qu'ils peuvent perdre ce caractère fragile pour devenir endommageables, grâce au contrôle de l'interface fibre/matrice. « Une façon de fiabiliser ce type de matériau est de le "défragiliser" en passant au concept de composite thermostructural à matrice céramique (CMC) en contrôlant l'interphase entre les fibres et la matrice. » [Thébault, 1993], [Naslain, 1993].

Au-delà du domaine élastique, qui se termine dès l'apparition d'une première fissure matricielle, il est reconnu que le comportement mécanique des composites à matrice céramique à renfort fibreux dépend fortement de la liaison fibre/matrice. Les CMC ont un comportement fragile (proche de celui de la matrice) dans le cas d'une liaison fibre/matrice trop forte, alors qu'une liaison bien adaptée joue le rôle de « fusible mécanique », en déviant la fissure le long de l'interface fibre/matrice et en protégeant ainsi le renfort fibreux et en permettant le transfert de charge vers les zones les plus rigides du composite. Cette liaison peut être assurée par une ou plusieurs interfaces ou interphases. Les interfaces désignent les surfaces séparant les différents constituants du matériau global. Une interphase est un troisième composant de faible épaisseur (quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres), déposé entre les fibres et la matrice et qui présente le plus souvent un caractère anisotrope et une faible résistance au cisaillement transverse, permettant ainsi la déviation de fissures matricielles. Les fissures initiées par un défaut matriciel sont ainsi déviées et/ou arrêtées dans les interphases ou le long des interfaces entre les fibres et la matrice, permettant d'obtenir un comportement non fragile du matériau. Par référence aux matériaux métalliques, ce comportement est parfois appelé pseudo-ductile. Les mécaniciens utilisent également le terme de comportement élastique-endommageable.

Une interphase, selon R. Naslain, doit présenter les caractéristiques suivantes [Naslain, 1993] :

- Assurer le transfert de charge entre les fibres et la matrice
- Permettre la déviation de fissures matricielles et la dissipation de l'énergie
- Atténuer les surcontraintes locales d'origine thermique (la matrice de SiC met la fibre en compression, l'interphase doit être idéalement capable d'atténuer ces contraintes)
- Protéger le renfort fibreux contre l'oxydation/la corrosion lors de l'utilisation en température dans un environnement agressif
- Posséder une compatibilité chimique entre la matrice et la fibre jusqu'aux températures maximales d'utilisation

Les deux matériaux les plus utilisés en tant qu'interphase sont le pyrocarbone et le nitre de bore, tous deux obtenus par infiltration chimique en phase gazeuse, CVI (Chemical Vapour Infiltration).

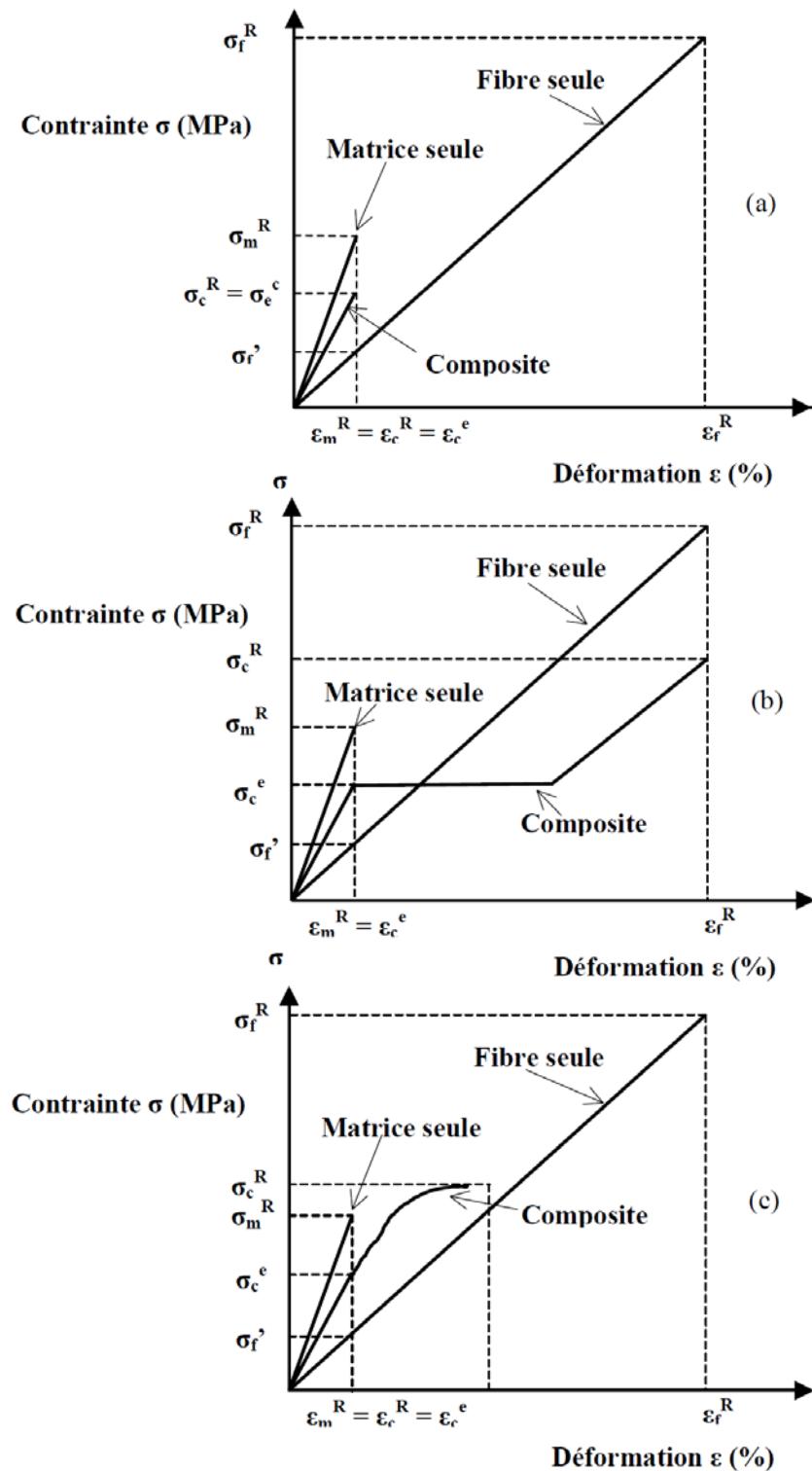


Figure IV-1. Comportement mécanique d'un SiCf/SiCm en fonction de la force de la liaison interfaciale, (a) liaison forte, (b) liaison faible et (c) liaison intermédiaire

## 1.2 Le Pyrocarbone ou carbone pyrolytique

Le pyrocarbone, comme le graphite, présente une structure cristallographique lamellaire hexagonale caractérisée par des liaisons inter-plans faibles de type Van der Waals (7KJ/mol pour le graphite) et des liaisons intra-plans fortes de type covalentes (524 kJ/mol pour le graphite). Dans les plans du graphite, la liaison C-C correspond à une distance inter-atomique de 1,417 Å. Le graphite est constitué de feuillets formant des plans parallèles (plans de graphène) empilés suivant une succession alternée ABAB et distants de 3,354 Å ( $d_{002}$ ). Pour le pyrocarbone en revanche, l'ordre de l'empilement ABAB des plans de graphène suivant l'axe c, n'est pas conservé sur de longues distances. Des défauts d'empilement des plans par rapport à la structure hexagonale (rotations aléatoires des plans de graphène et  $d_{002}$  plus élevée) engendrent un désordre dit turbostratique. Dans les conditions classiques d'élaboration par CVD (décomposition d'hydrocarbures gazeux au contact d'un support porté à haute température), les interphases de pyrocarbone les mieux organisées sont sous forme turbostratique avec des distances moyennes inter-plans,  $d_{002}$ , de l'ordre de 3,45 Å et pouvant atteindre des valeurs supérieures à 3,60 Å. L'organisation structurale de ces matériaux peut être évaluée (grâce à la diffraction des rayons X et la microscopie en transmission) par les paramètres  $La$  et  $Lc$  (longueur de cohérence suivant l'axe a et c respectivement), respectivement le diamètre moyen et l'épaisseur moyenne des empilements ne présentant pas de défaut structural.

Bien que la structure des pyrocarbones soit désorganisée par rapport à celle du graphite, ces matériaux ont une orientation préférentielle des plans de graphène, autrement dit une anisotropie. De plus, les plans (002) sont majoritairement orientés parallèlement à la surface de la fibre ce qui rend ces matériaux favorables à la déviation des fissures matricielles du mode I (propagation de la fissure perpendiculairement à la surface des fibres) en mode II (propagation parallèlement à la surface des fibres) (**Figure IV-2.**). Ainsi théoriquement, les liaisons fortes intra-plans permettent de bloquer la progression des fissures matricielles avant qu'elles n'atteignent la fibre, et les liaisons faibles inter-plans permettent leur déviation et la dissipation de l'énergie entre les feuillets orientés parallèlement aux fibres.

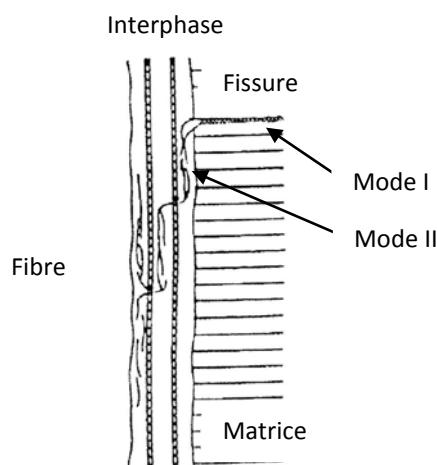


Figure IV-2. Mécanisme de déviation des fissures dans une interphase séquencée et dans le cas d'une liaison forte entre la fibre et l'interphase [Droillard 1995]. On parle de rupture en mode cohésif par opposition au mode adhésif caractéristique d'une liaison faible.

De nombreux travaux ont été publiés depuis une cinquantaine d'années sur l'élaboration par CVI et la caractérisation des pyrocarbones, en particulier sur les réactions chimiques se produisant en phase gazeuse et les mécanismes de dépôt [Oberlin, 2002], [Langlais, 2005]. Tout d'abord, trois grandes classes de textures ont été identifiées et classées en fonction de l'anisotropie (l'augmentation des désorientations), évaluée par microscopie optique (Angle d'extinction  $A_e$  [Diefendorf, 1972]) : les pyrocarbones laminaires rugueux fortement anisotropes, les pyrocarbones isotropes et enfin les intermédiaires appelés laminaires lisses. Des données cristallographiques supplémentaires ont été apportées par des analyses en microscopie électronique en transmission (ouverture angulaire  $OA$  qui caractérise également l'anisotropie des dépôts [Bourrat, 2000], [Reznik et Hüttinger, 2002]), par diffraction des rayons X (taille moyenne de cristallites,  $L_c$ ,  $L_a$ ,  $d_{002}$ ). Par corrélation des informations obtenues par ces techniques de caractérisation avec celles obtenues par microspectroscopie Raman, Vallerot [Vallerot, 2004], [Vallerot, 2006] a établi une nouvelle classification (**Tableau IV-2.**) qui tient compte à la fois de la texture et de la structure (c'est-à-dire des défauts à l'échelle atomique) des pyrocarbones. Il distingue ainsi uniquement à l'aide la spectroscopie Raman, une nouvelle classe de pyrocarbones : les pyrocarbones laminaires régénérés [Bourrat, 2000], [Bourrat, 2009] qui, comme les pyrocarbones rugueux, ont une densité élevée (environ 2,1 contre 1,9 pour le lamineur lisse) et fortement anisotropes. Toutefois, à la différence du lamineur rugueux, ils contiennent de nombreux défauts structuraux.

Tableau IV-1. Classification des pyrocarbones établie selon leur ouverture angulaire  $OA$  par Reznik et Hüttinger en 2002, [Reznik et Hüttinger, 2002]

Pyrocarbones	Hautement texturés	Moyennement texturés	Faiblement texturés	Isotropes
$OA$ (°)	$OA < 50$	$50 < OA < 80$	$80 < OA < 180$	$OA = 180$

Tableau IV-2. Classification des pyrocarbones établie par Vallerot en 2004, [Vallerot, 2004]

	Laminaire rugueux	Laminaire régénéré	Laminaire lisse	Laminaire sombre	Isotrope
$OA$ (°)	[20 ; 30]	[30 ; 40]	[60 ; 70]	[80 ; 90]	>90
$R_A$	>5,5	>5,5	[4 ; 5,5]	[4 ; 4,5]	<4
$FWHM_D$ (cm <sup>-1</sup> )	[80 ; 90]	[170 ; 200]	[90 ; 130]	[80 ; 200]	[80 ; 200]

En microspectroscopie Raman,  $FWHM_D$  est la largeur à mi-hauteur de la bande D (paramètre caractéristique de l'organisation structurale à l'échelle atomique, c'est-à-dire dans les plans de graphène). Plus  $FWHM_D$  est élevée, plus le pyrocarbone est désordonné.  $R_A$  (indice d'anisotropie) est obtenu grâce à des mesures en polarisation à partir de coupes transversales des dépôts. La polarisation incidente du laser est maintenue parallèle à la surface et deux mesures sont réalisées, la première en l'absence d'analyseur dans le trajet du faisceau diffusé ( $I_0$ ) et la seconde en orientant l'analyseur perpendiculairement à la polarisation incidente ( $I_1$ ).  $R_A$  est le rapport  $I_0/I_1$ . Plus  $R_A$  est élevé, plus le pyrocarbone est anisotrope.

Les pyrocarbones laminaires rugueux sont recherchés dans l'industrie pour réaliser les matrices des composites  $C_f/C_m$ , car ces matériaux fortement anisotropes et graphitables, possèdent de très bonnes propriétés tribologiques, de résistance à l'ablation, de densité, de module de Young et de diffusivité thermique et sont élaborés à relativement basse température. Pour ces raisons, de nombreuses études

ont été dédiées à la compréhension des phénomènes se produisant au sein du réacteur [Ziegler 2005a], [Ziegler 2005b], pour élaborer des matrices de pyrocarbone ayant la texture souhaitée. A partir de données cinétiques et thermodynamiques, puis des analyses in-situ des gaz, des modèles ont été établis et continuellement améliorés. Les paramètres essentiels à prendre en compte lors de l'élaboration par CVD/CVI des pyrocarbones sont : la pression, la température, le temps de séjour et la géométrie du réacteur, en particulier le rapport entre la surface du substrat et le volume libre du réacteur. Ainsi, des dépôts de pyrocarbone peuvent être élaborés en contrôlant la compétition entre les réactions homogènes (dans le gaz) et les réactions hétérogènes (à la surface du substrat). Les réactions homogènes, par collision entre les molécules dans le gaz, mènent dans un premier temps à la décomposition de l'hydrocarbure précurseur de carbone, puis, pour des temps de séjour plus élevés, à la formation d'espèces de masse molaire de plus en plus élevée jusqu'à former des molécules aromatiques (HAP) voire éventuellement conduire à l'apparition de suies. Le mécanisme de formation d'un dépôt, initié par les réactions hétérogènes, débute par l'adsorption d'espèces à la surface du substrat. Le pyrocarbone laminaire régénéré se dépose quand la maturation de la phase gazeuse est suffisante pour produire de larges espèces aromatiques (temps de séjour long), qui se déposent par physisorption sur le substrat avant de former le pyrocarbone [Vignoles, 2004], [Le Poche, 2003]. Au contraire, le pyrocarbone laminaire rugueux est déposé par chimisorption de petites molécules issues des toutes premières étapes de la décomposition du propane (ou éventuellement d'autres hydrocarbures moins réactifs). Le laminaire rugueux est favorisé par un rapport élevé de surface de dépôt par rapport au volume libre dans le réacteur (typiquement au sein d'une préforme fibreuse). Dans les mêmes conditions de pression, de température et de temps de séjour et pour un rapport surface/volume faible (plutôt en surface de préforme), la synthèse de pyrocarbone laminaire lisse est favorisée.

Les connaissances développées ces dernières années sur les pyrocarbones, et notamment sur les techniques de caractérisation permettant de les classer, ont été précieuses pour la caractérisation des revêtements de carbonitrure de bore lamellaires et riches en carbone élaborés dans le cadre de la thèse.

Le principal inconvénient de l'utilisation du pyrocarbone comme interphase dans les composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  est que son champ d'application est limité en température. Il s'oxyde rapidement sous air dès 450°C en produisant  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$  gazeux. Lorsqu'un matériau composite est mis sous charge, la matrice fragile s'endommage par fissuration, créant des portes d'entrée à l'oxygène vers l'interphase qui est alors consommée progressivement. Le composite ne possède plus d'interphase assurant la liaison fibre/matrice, et le transfert de charge de la matrice vers le renfort fibreux ne peut plus être assuré. Les interphases de carbone ne sont donc pas satisfaisantes pour des applications de longue durée, sous atmosphère oxydante et à des températures supérieures à 450°C.

### 1.3 *Interphase et protection contre l'oxydation*

#### 1.3.1 *Dopage des matériaux carbonés, élaboration de composés stables thermodynamiquement*

Le graphite, les interphases en pyrocarbone et les composites  $\text{C}_f/\text{C}_m$  étant très sensibles à l'oxydation sous air, un grand nombre de recherches ont été menées pour comprendre le phénomène d'oxydation et proposer des solutions. Un premier brevet a été déposé en 1931, U.S. Patent n°1,948,382. La protection envisagée consistait à revêtir le système d'une couche de carbure de silicium, elle-même

tapissée d'un film d'oxyde de bore (anhydride borique). Des verres de silice et de pentoxyde de phosphore ont également été envisagés dans ce même brevet. En effet, il a été démontré que les dépôts de carbure de silicium (SiC se passivant en  $\text{SiO}_2$ ), d'oxydes de phosphore,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et/ou d'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$ , permettent une diminution de la cinétique d'oxydation des matériaux carbonés [Magne, 1971], [Ehrburger, 1986].

Une seconde méthode de protection consiste à introduire des inhibiteurs dans la structure du carbone pour réduire la réactivité des matériaux carbonés vis-à-vis de l'oxygène. Les éléments dopants de type bore et phosphore ont été les plus étudiés.

Le phosphore est connu pour bloquer l'accès de l'oxygène aux sites actifs en formant des liaisons C-O-P [McKee, 1972], [McKee, 1984] ou C-P-O [Oh, 1993] en bord de plan de graphène. Ces chercheurs notent une amélioration de la résistance à l'oxydation proportionnelle à la quantité de phosphore introduite. Cependant ce composé réagit avec le carbone à 1000°C et sa limite d'utilisation en température sous air humide est basse car  $\text{P}_2\text{O}_5$  est très hygroscopique [Magne, 1971].

Les travaux de Lowell dans les années 1960, ont montré la possibilité de substituer des atomes de carbone par des atomes de bore en portant en température du graphite en présence de carbure de bore [Lowell, 1967]. Le maximum de solubilité atteint est de 2,35% at. de bore dans le graphite à 2350°C. Les chercheurs remarquent que le paramètre de maille,  $c_0$  (déterminé par diffraction des rayons X), diminue alors que le paramètre  $a_0$  augmente légèrement suite à l'insertion de bore. Ce phénomène est aussi constaté par Jones et Thrower [Jones, 1987] et [Hagio, 1989], pour des taux de bore inférieurs à 5 % at. Lowell conclut de ces observations que les atomes de bore ne sont pas introduits entre les feuillets de graphène mais au sein de ces derniers. Deux types de sites peuvent alors être occupés par les atomes de bore : les sites interstitiels au centre de la structure hexagonale du graphite et en substitution dans le réseau carboné en remplaçant un atome de carbone. Des mesures de densité, avant et après dopage, permettent alors d'affirmer que le bore est introduit par substitution des atomes de carbone dans les plans de graphène et non pas par intercalation au niveau des sites interstitiels de la maille hexagonale du graphite. Ces travaux s'accordent avec ceux de Soule [Soule, 1961], qui dès le début des années 1960 avait apporté la preuve que le bore en faible pourcentage (<1% at.) se substitue au carbone dans la structure graphitique, en étudiant le comportement diamagnétique de ces matériaux en fonction de la température, la présence des atomes de bore générant une diminution de la concentration en électrons  $\pi$ . P. Delhaès [Delhaès, 1965] et H. Gasparoux et al. [Gasparoux, 1965] ont mis en évidence l'influence du pourcentage de bore (<1% at.) sur les propriétés électroniques et magnétiques des pyrocarbones. A. Marchand [Marchand, 1967] et B.J.C. Van der Hoeven [Van der Hoeven, 1966] ont expliqué ces phénomènes par l'abaissement du niveau de Fermi dans la bande de valence  $\pi$ . Par la suite, A. Marchand a utilisé plusieurs techniques pour doper les carbones graphitiques et les graphites avec du bore (0.1-1% at.) [Marchand, 1991].

Le bore ainsi introduit en substitution modifierait la réactivité chimique des sites actifs disponibles en réduisant la densité électronique des plans de graphène [Jones, 1987]. Son effet inhibiteur d'oxydation peut se manifester de trois façons différentes :

- le bore catalyse la graphitisation de la plupart des carbones lors de traitements thermiques. Cela permet de diminuer la réactivité de ces matériaux (diminution du nombre de bords de plans et de sites actifs) et par conséquent d'améliorer leur résistance à l'oxydation.
- la formation d'un film d'oxyde de bore visqueux dès 480°C qui joue le rôle de barrière de diffusion du dioxygène et bloque 'physiquement' les sites actifs de la surface
- la présence d'atomes de bore en substitution génère une inhibition de la réaction d'oxydation dite 'chimique' par la redistribution des électrons  $\pi$  dans les plans de graphène entre les atomes de carbone et de bore, ce qui abaisserait le niveau de Fermi du carbone et donc vraisemblablement inhiberait la réaction de désorption de CO et CO<sub>2</sub>.

Une dizaine d'années plus tard, les structures électroniques de plans de graphène et de plans de graphène dopés au bore ont été étudiées en utilisant la méthode semi-empirique de calcul des orbitales moléculaires (MOPAC), dans le but de mieux comprendre le mécanisme d'oxydation [Ma, 1997]. Les auteurs concluent que le mécanisme d'inhibition de l'oxydation est un phénomène chimique, lié à la réduction de la densité d'électrons sur les sites de surface et par conséquent une diminution du nombre total des sites actifs pour la gazéification du carbone. Cependant, les atomes de bore en substitution au sein d'un plan de graphène n'ont pas d'effet significatif sur la distribution des électrons en bord de plan.

Le dernier point du mécanisme d'inhibition de l'oxydation des carbones dopés au bore, proposé par Jones et Thrower, reste de nos jours sujet à controverses car non compatible avec l'effet catalytique du bore observé sur l'oxydation du carbone [Radovic, 1998]. En effet, le bore présente à la fois un effet catalytique et inhibiteur de l'oxydation du carbone. Toutes leurs expériences montrent que le bore inhibe l'oxydation du carbone quand il est fortement dopé, à haute température, et quand le carbone est organisé. Au contraire, le bore catalyse l'oxydation du carbone quand il est en faible quantité, à basse température et dans un carbone 'amorphe'. La présence de bore dans un plan de graphène présente trois effets en compétition sur la délocalisation des électrons :

- la diminution de la densité totale en électrons qui est probablement à l'origine d'une diminution de la chimisorption d'O<sub>2</sub> par la diminution de la densité électronique sur les sites actifs (la réaction d'oxydation étant électrophile)
- la diminution de la délocalisation des électrons  $\pi$  sur les atomes de carbone restants, qui inhibe la chimisorption de O<sub>2</sub> et qui est supposée être responsable d'un effet catalytique de désorption de CO et CO<sub>2</sub>.
- la localisation des électrons  $\sigma$  sur les atomes de carbone plus électronégatifs que les atomes de bore.

L'effet visible sur l'oxydation du carbone dopé au bore est, selon les auteurs, lié à un équilibre complexe pouvant être influencé par le pourcentage en bore et sa position dans la structure graphitique, la nature du carbone (son nombre de sites actifs) et les conditions de la réaction d'oxydation. De plus, les travaux de Karra [Karra, 1996], [Karra, 1998] ont montré que le bore est un inhibiteur de l'oxydation dans des conditions de faibles pressions partielles en dioxygène et un catalyseur dans des conditions de fortes pressions partielles en oxygène. Le bore serait un catalyseur dans des conditions qui favorisent la désorption (basses températures et pression partielle élevée en O<sub>2</sub>) et un inhibiteur dans des conditions favorisant l'absorption (hautes températures et pression

partielle en  $O_2$  faible). Récemment, une étude théorique visant à expliquer le phénomène d'adsorption de l'oxygène sur le graphite dopé au bore a été menée par Ferro et al. [Ferro, 2004].

La combinaison des inhibiteurs ‘bore’ et ‘phosphore’ a été étudiée par Lee et Radovic en 2003 [Lee, 2003]. Les mécanismes d’inhibition de ces deux éléments dopants n’étant pas les mêmes, leurs effets pourraient être complémentaires. Ils ont montré que la concentration en élément dopant dépend fortement de la nature du substrat carboné.

### 1.3.2 *Les pyrocarbones enrichis au bore, élaboration par CVD de matériaux métastables*

Depuis la découverte de l'influence du bore sur l'inhibition de l'oxydation dans le graphite, la synthèse de composés  $C_{1-x}B_x$ , leur microstructure, et leurs propriétés électroniques et de résistance à l'oxydation ont beaucoup été étudiées, tant expérimentalement [Kouvetakis, 1986], [Krishnan, 1991], [Way, 1992], [Fecko, 1993], [Hach, 1999], [Hu, 2008], [Serin, 2000], que d'un point de vue théorique [Magri, 1994], [Wang, 1997], [Ma, 1997] et [Hu, 2006].

De nombreux procédés faisant appel à différents précurseurs ont été utilisés pour élaborer ces composés [Kouvetakis, 1994], [Cermignani, 1995], [Liu, 2008]. La technique de dépôt par voie gazeuse, CVD, bien adaptée à l'élaboration de revêtements de pyrocarbones enrichis au bore, s'est beaucoup développée dans les années 1980-1990. Il a été notamment rapporté que le taux de substitution du carbone par le bore dans le pyrocarbone pouvait conduire à la formation de composés de composition chimique ‘ $BC_3$ ’ [Kouvetakis, 1986] ou ‘ $BC_5$ ’ [Way, 1992] tout en conservant la structure lamellaire du pyrocarbone. Kouvetakis, à partir de benzène,  $C_6H_6$ , et de trichlorure de bore,  $BCl_3$ , à 800°C et sous pression réduite, a synthétisé pour la première fois un matériau de composition chimique globale ‘ $BC_3$ ’. Ce composé stable thermiquement jusqu'à 1200°C évolue à plus haute température vers la formation de graphite et de la phase carbure de bore,  $B_4C$ . La structure de ce composé lamellaire a été modélisée à plusieurs reprises [Tomanek, 1988], [Lee, 1988], [Mizuno, 1995]. Egalement par CVD à partir du benzène et du trichlorure de bore à 900°C, Way et al. [Way, 1992] ont élaboré des solutions solides lamellaires de  $C_{1-x}B_x$  avec  $0 < x < 0,17$ . Ils ont étudié l'anisotropie de ces matériaux par diffraction des rayons X et remarqué que le désordre turbostratique des films diminue avec l'augmentation du pourcentage de bore. Il existe cependant une discontinuité pour x compris entre 0,12 et 0,15, qu'ils ont associée à la formation d'un composé cristallin, ‘ $BC_5$ ’. Suite à des caractérisations par absorption X du carbone et du bore en utilisant le rayonnement synchrotron, les auteurs confirment la présence des atomes de bore en substitution dans le pyrocarbone.

A. Derré [Derré, 1993] a également étudié des composés  $C_{1-x}B_x$  ( $C_{0,78}B_{0,22}$ ) élaborés à plus haute température, entre 800 et 1000°C à partir d'acétylène,  $C_2H_2$ , et de trichlorure de bore,  $BCl_3$ . Il note que la composition ‘ $BC_3$ ’ semble être une composition limite permettant l'obtention de matériaux monophasés, des compositions plus riches en bore générant le co-dépôt de carbure de bore,  $B_{13}C_2$ . Après traitement thermique de ces matériaux graphitables, dès 1750°C et sous atmosphère inerte, il remarque l'apparition en très faible quantité de la phase  $B_{13}C_2$ . Cette phase se décompose au-dessus de 2250°C. Il note de plus, que le composé  $C_{0,78}B_{0,22}$  présente un comportement intéressant en résistance à l'oxydation entre 800 et 1000°C. Au-delà de 1000°C, le  $B_2O_3$  se volatilise et l'oxydation s'accélère.

B. Ottaviani et al. [Ottaviani, 1998] ont complété le travail d'A. Derré en caractérisant principalement par microscopie électronique en transmission, MET, et par diffraction des rayons X, des pyrocarbones dopés au bore préalablement élaborés à partir de  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{H}_2$  à  $1100^\circ\text{C}$  et à 30 mbar. Il montre clairement l'existence d'un minimum de la distance inter-plans,  $d_{002}$ , et de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction dans le cas des matériaux contenant entre 10 et 15% at. de bore (**Figure IV-3a.**).

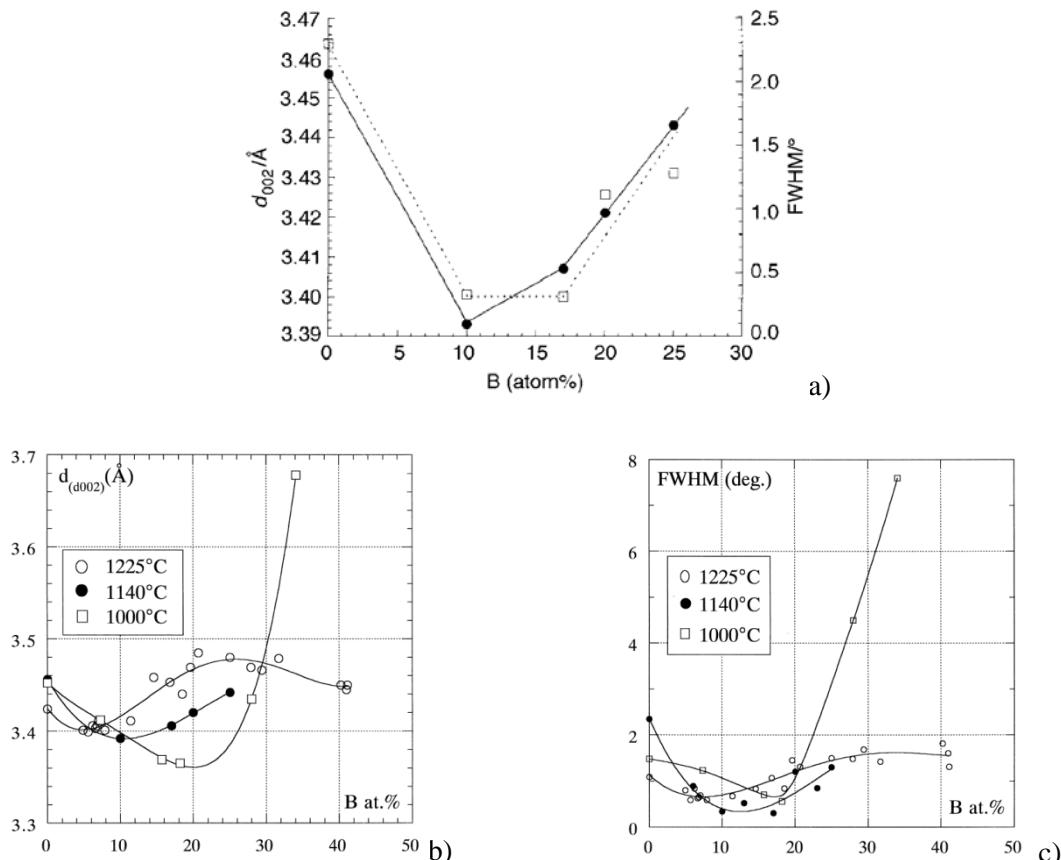


Figure IV-3. a) Distance interplans,  $d_{002}$  (cercles pleins) et FWHM (carré vides) en fonction du pourcentage de bore [Ottaviani, 1998], b) et c) [Shirasaki, 2000]

Ces résultats montrent que les composés 'BC<sub>9</sub>' (10% at. de bore) et 'BC<sub>5</sub>' (16,7% at. de bore) sont mieux cristallisés et mieux organisés que le composé 'BC<sub>3</sub>' (25% at. de bore).

La caractérisation par DRX du composé de composition chimique 'BC<sub>3</sub>', composition proche de la limite de séparation de phase prédicta par Kouvettakis [Kouvettakis, 1986] n'a pas permis de mettre en évidence une phase de carbure de bore (B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> ou B<sub>4</sub>C). Cependant, l'absence de ces pics de diffraction ne permet pas de conclure à l'absence totale de carbure de bore, les domaines cohérents pourraient être de très petite taille, voire la phase carbure amorphe.

Dans les dépôts les moins riches en bore, le bore est inséré par substitution des atomes de carbone, donnant lieu à la formation de composés fortement texturés. En revanche, un excès de bore dans la structure entraîne l'insertion de ces atomes entre les feuillets de graphène et une désorganisation de la structure bidimensionnelle. Les caractérisations menées, et en particulier la DRX, confirment

l'existence de ces deux familles de pyrocarbones dopés au bore, dont la limite avoisine les 17% at. de bore substitués aux atomes de carbone.

Les travaux d'A. Derré et B. Ottaviani et al. ont trouvé une suite dans la publication de Shirasaki [Shirasaki, 2000]. Les revêtements  $C_{1-x}B_x$  ont été élaborés par LPCVD, à 30mbar et à partir des mêmes précurseurs gazeux, l'acétylène et le trichlorure de bore, dilué dans le dihydrogène. L'influence de la température a été étudiée dans une gamme allant de 1000 à 1250°C. Les auteurs ont caractérisé leurs dépôts par diffraction des rayons X (*Figure IV-3c.*). Ils ont observé que le pourcentage atomique limite de substitution des atomes de carbone par des atomes de bore, associé à la valeur minimale atteinte de la  $d_{002}$ , diminue avec une élévation de la température d'élaboration. De plus, la limite de substitution du bore dans les pyrocarbones dopés au bore, associée à un minimum de la distance inter-plans, dépassant la limite de solubilité thermodynamique du bore dans le graphite, Shirasaki et al. concluent que les phases carbonées riches en bore sont probablement métastables.

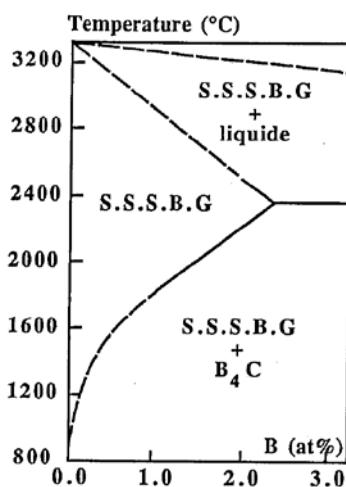


Figure IV-4. Diagramme binaire « bore-carbone », côté riche en carbone. La limite de solubilité du bore dans le graphite est de 2,35 at.% à 2350°C. S.S.S.B.G. signifie solution solide de substitution du bore dans le graphite [Lowell, 1967]

L'originalité de leur étude vient aussi de l'analyse des revêtements par RMN du  $^{11}B$ . Les spectres de RMN du  $^{11}B$  suggèrent que les atomes de bore des  $C_{1-x}B_x$  pauvres en bore sont isolés les uns des autres (environnement  $B-C_3$  unique), alors que la signature de liaisons B-B est aussi observée dans les  $C_{1-x}B_x$  riches en bore.

Au LCTS, des interphases de pyrocarbone dopées au bore ont été élaborées par LP-CVD dans le cadre de la thèse de Sylvain Jacques [Jacques, 1995]. Les précurseurs gazeux utilisés étaient alors le trichlorure de bore,  $BCl_3$ , le propane,  $C_3H_8$ , et le dihydrogène,  $H_2$ . Comme B. Ottaviani, S. Jacques montre par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission qu'un dopage à hauteur de 8% at. augmente fortement l'anisotropie du pyrocarbone. Des analyses par spectroscopie des photoélectrons X mettent en évidence le fait que le bore s'intègre prioritairement par substitution dans les plans de pyrocarbone puis tend à former des clusters amorphes dès lors que la limite de solubilité est dépassée. S. Jacques remarque que pour des pourcentages atomiques en bore supérieurs à

8%, l'anisotropie du matériau diminue en raison de la présence de plus en plus abondante de domaines amorphes riches en bore. La teneur en bore maximale étudiée dans le cadre de sa thèse était de 33% at.

La limite de composition telle que déterminée par Ottaviani, Derré et Shirazaki avoisine les 17% at. de bore dans le pyrocarbone contre 8% at. selon les caractérisations de Jacques. Les techniques de dépôt et de caractérisation étant similaires, élaboration par LPCVD et caractérisation par diffraction des rayons X, on peut expliquer ces différences par le fait que les matériaux n'ont pas été élaborés à partir des mêmes précurseurs ni dans les mêmes conditions de dépôts, notamment la température.

Une amélioration de la résistance à l'oxydation étant recherchée, des analyses thermogravimétriques sous air sec ont été réalisées à 700 et 800°C [Jacques, 1995]. L'effet inhibiteur du bore sur l'oxydation de carbone est mis en évidence et associé à l'amélioration de la cristallinité dans le cas des dépôts ayant des faibles teneurs en bore, et la formation d'une couche protectrice d'oxyde de bore stable sous air sec dans le cas des matériaux les plus riches en bore.

Des microcomposites à interphase de pyrocarbone dopée avec différents pourcentages de bore ont été élaborés et comparés en traction monotone à l'ambiance et en durée de vie en température, sous charge et sous atmosphère ambiante. La conclusion de ces expériences est que l'ajout de bore dans les interphases carbonées permet d'augmenter la résistance à l'oxydation du carbone et par conséquent la durée de vie des microcomposites, mais au détriment de leurs propriétés mécaniques (**Figure IV-5.**).

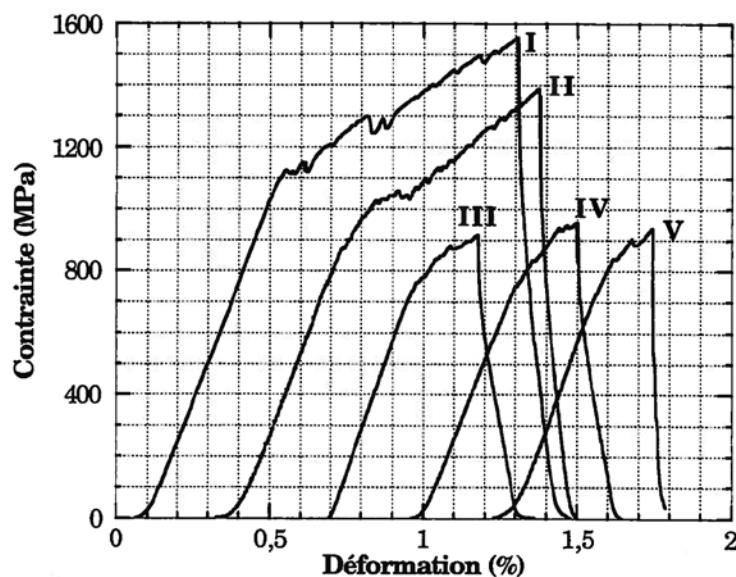


Figure IV-5. Courbes contrainte-déformation de traction à température ambiante de microcomposites SiC/SiC suivant différentes sortes d'interphases uniformes. Cinq lots de microcomposites ont été testés. Le matériau I correspond à du pyrocarbone pur (0% B), II (8% at. B), III (15% at. B), IV (20% at. B) et V (33% at. B).

Un compromis passant par l'ajustement du pourcentage en bore dans l'interphase peut être trouvé de façon à augmenter la résistance à l'oxydation sans dégrader trop fortement les propriétés mécaniques. Il s'agit du dépôt fortement anisotrope contenant environ 8% at. de bore. S. Jacques propose

également d'élaborer des interphases séquencées ou multicoques alliant le pyrocarbone, pour ses caractéristiques mécaniques aptes à dévier les fissures, au pyrocarbone dopé par le bore, pour améliorer la durée de vie. Seule une interphase à gradient de composition dans lequel le taux de bore augmente depuis la surface de la fibre jusqu'à la matrice permet d'obtenir des microcomposites ayant de bonnes propriétés mécaniques. Les déviations de fissures sont observées aux interfaces entre les différentes couches et principalement entre la couche de pyrocarbone contenant 8% at. de bore et celle à 15% at. de bore. Ce comportement est expliqué par les différences de coefficients de dilatation thermique liées à la composition chimique de chacune des couches ainsi qu'au changement d'anisotropie inter-couches entraînant la présence de contraintes radiales et/ou de cisaillement à leur interface.

### 1.3.3 Le nitrure de bore hexagonal

Le nitrure de bore hexagonal présente, comme le pyrocarbone, une structure cristallographique lamellaire caractérisée par des liaisons inter-plans faibles (17 KJ/mol [Niedenzu, 1965]) et des liaisons intra-plans fortes (636 kJ/mol [Handbook of Chemistry and Physics, 1969]), qui le rendent intéressant pour des applications d'interphase. La distance inter-plans du nitrure de bore est de 3,335 Å et la distance inter-atomique (B-N) dans le plan est de 1,45 Å, chaque atome de bore ayant un atome d'azote comme plus proche voisin. L'empilement des feuillets ne présente pas d'alternance comme celui du graphite (ABAB). Les atomes de bore d'un plan sont alignés selon l'axe c avec les atomes d'azote des plans voisins pour respecter des distances bore-azote les plus courtes (*Figure IV-6.*).

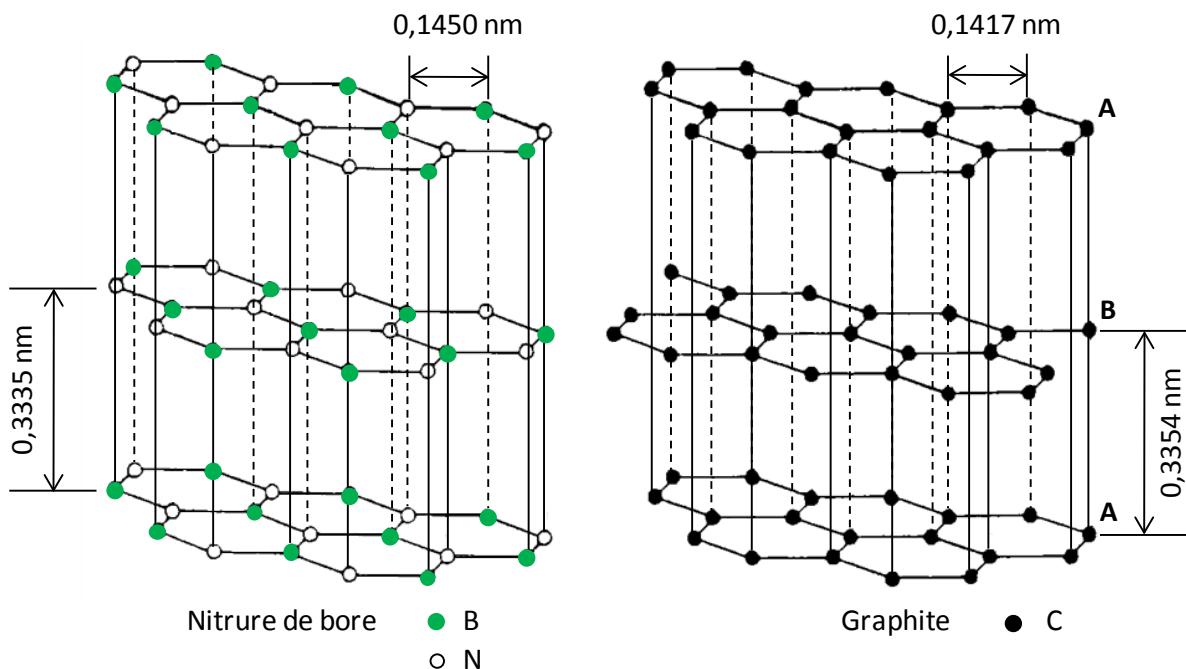
Le nitrure de bore peut être élaboré par CVD/CVI à partir de divers précurseurs gazeux. Les amino-boranes, la borazine ( $B_3N_3H_6$ ), et ses dérivés ont l'avantage de permettent une synthèse à plus basse température à partir d'un seul réactif, mais celui-ci est néanmoins coûteux et instable. Le précurseur d'azote le plus fréquemment utilisé est l'ammoniac,  $NH_3$  pour sa réactivité plus forte que celle du diazote,  $N_2$ . On peut utiliser comme précurseur de bore le trifluorure de bore,  $BF_3$  ou le trichlorure de bore,  $BCl_3$ . Le couple  $BF_3-NH_3$  permet d'élaborer des dépôts bien mieux cristallisés que ceux issus de la décomposition de  $BCl_3$  et  $NH_3$ . Cependant,  $BF_3$  et HF (produit de la réaction) sont des composés très agressifs et qui corrodent la surface des fibres de SiC. La formation de défauts de surface suite à une attaque par HF et/ou  $BF_3$  provoque une chute drastique des propriétés mécaniques des fibres [Rebillat, 1997], [Rebillat, 1999a], [Rebillat, 1999b].

L'intérêt du nitrure de bore turbostratique par rapport au pyrocarbone en tant qu'interphase dans les composites  $SiC_f/SiC_m$  est sa meilleure tenue à l'oxydation (température de début d'oxydation de 600°C contre 450°C). De plus, en s'oxydant, il forme un oxyde de bore,  $B_2O_3$ , qui reste sous forme condensée en raison de sa faible pression de volatilisation sous air sec jusqu'à environ 950°C, ce qui contribue à la diminution de la vitesse d'oxydation du matériau. [Cofer, 1995]. Cependant, le nitrure de bore élaboré à partir de  $BCl_3$ ,  $NH_3$  et  $H_2$  à basse température et sous pression réduite, présente un faible degré de cristallisation. Son degré de cristallisation (taille des domaines cohérents, anisotropie et proportion de bords de plans accessibles à l'oxygène) influençant fortement sa résistance à l'oxydation, à la fois sous air sec et sous air ambiant, une température d'élaboration ou de traitement thermique post-élaboration de revêtement BN de l'ordre de 2000°C est nécessaire [Matsuda, 1989], [Le Gallet, 2001]. Une température aussi élevée est rédhibitoire pour l'élaboration de revêtements de fibres de première génération (la stabilité de ces dernières est limitée à 1100°C (*Partie I*)). Des études ont aussi mis en évidence l'importance de la présence d'oxygène dans les dépôts (introduit lors d'une simple exposition de quelques heures à l'air ambiant) pour favoriser leur cristallisation. Ce procédé d'élaboration est responsable de la formation de couches de silice aux interfaces fibre/BN et BN/matrice car l'oxygène du dépôt réagit avec le silicium des fibres et de la matrice pendant le traitement thermique. Les interphases BN, étudiées dans les matériaux composites, sont par conséquent, caractérisées par leur liaison fibre/matrice faible.

Sophie Le Gallet [Le Gallet, 2001] montre, de plus, que sous air humide, l'intérêt du nitrure de bore par rapport au pyrocarbone est mis en défaut dès les basses températures à cause de la volatilisation de  $B_2O_3$  sous la forme d'espèces  $H_xB_yO_z$ . Pour pallier cet inconvénient, des revêtements de BN enrichis en silicium ou en carbone (les systèmes BN(Si), BN(C)) [Le Gallet, 2001] et BN(P) [Motojima, 1989]

ont été proposés dans le but d'augmenter la stabilité en environnement humide des dépôts de BN élaborés à basse température. Cependant, moins facile à manipuler en milieu industriel que les précurseurs de silicium, le phosphore ( $\text{PCl}_3$  comme précurseur du phosphore) a moins été étudié pour être appliqué aux composite  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ . S. Le Gallet propose, en s'appuyant sur les travaux de Y. Boussant [Boussant, 1998], d'élaborer des dépôts BN(Si). Le MTS est utilisé comme précurseur du silicium dans une phase gazeuse riche en ammoniac et en hydrogène pour favoriser la formation des phases contenant du silicium au dépend du carbone libre. Les matériaux ainsi élaborés présentent une résistance à l'oxydation améliorée vis-à-vis des dépôts BN sous air sec et sous air humide. Ces bons résultats sont liés à la formation d'une couche d'oxyde protectrice riche en silice,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . De plus, « l'ajout de silicium dans le nitride de bore permet d'augmenter l'intensité de la liaison fibre/matrice [...] qui devient cependant déjà trop forte pour une concentration atomique en silicium de seulement 5% » [Le Gallet, 2001].

S. Le Gallet propose également dans sa thèse de doper ses revêtements de nitride de bore avec du carbone ( $\text{CH}_4$  comme précurseur du carbone) à hauteur de 10 %at. et cite les travaux de Saugnac [Saugnac, 1990a] en référence. Elle constate que les dépôts BN(C) ont un degré de cristallisation inférieur à celui d'un nitride de bore non dopé élaboré dans les mêmes conditions et sont aussi peu stables à l'air ambiant. Cependant, ses conditions d'élaboration et par conséquent les matériaux qu'elle obtient sont très différents des 'solutions solides' de carbonitrite de bore riches en carbone étudiées par F. Saugnac.



### 1.3.4 Le concept multicouche appliqu   la matrice, à la interphase et autocicatrisation

Quand un composite subit des sollicitations thermomécaniques, sa matrice en carbure de silicium se microfissure cr  ant des chemins de propagation privilégiés pour l'oxygène vers le renfort fibreux et les interphases. Pour des températures supérieures à 1000 C, l'oxydation de la matrice en carbure de silicium le long des microfissures permet de consommer l'oxygène avant qu'il n'atteigne l'interphase et les fibres [Filipuzzi, 1994], [Lamouroux, 1994]. La passivation du SiC dans les fissures matricielles forme une couche de silice qui agit comme une barrière de protection empêchant l'oxygène de diffuser à cœur du matériaux. Cependant, pour des températures d'utilisation des composites SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub> inférieures à 1100 C, typiquement l'arrière-corps Arcoce, la silice n'est plus produite en quantité suffisante et sa viscosité trop élevée ne lui permet pas colmater les lèvres de la fissure. L'interphase oxydée ne permet plus d'assurer le transfert de charges entre la matrice et les fibres, et les fibres sollicitées mécaniquement en pr esence d'oxygène rompent. Si le matériaux est soumis à des contraintes inférieures à sa contrainte à la rupture, il subit un endommagement qui n'entraîne pas sa destruction immédiate. Cependant, la rupture différée peut se produire si les mécanismes de propagation de fissure sont favorisés par des agents extérieurs (effets de l'environnement, atmosphère oxydante). Ce mécanisme de propagation de fissure au sein du matériaux est nommé 'fissuration lente ou fissuration sous-critique' [Jones, 1995], [Jones, 2005], [Mazerat, 2011].

Pour pallier ce problème et ainsi accroître la durée de vie des composites SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>, dans un environnement oxydant et pour une température comprise entre 600 et 1100 C, les matrices multicouches à base de bore (matrices [Si-B-C]), dites auto-cicatrisantes, ont été d閙velopp es. La matrice auto-cicatrisante est constituée d'un séquençage dans le système Si-B-C, élaboré par infiltration successive en phase gazeuse, CVI. Entre 600 et 800 C, l'oxyde de bore formé par l'oxydation du 'carbure de bore', est suffisamment visqueux pour venir colmater les fissures matricielles et limiter efficacement la diffusion de l'oxygène au cœur du matériaux. Entre 800 et 1100 C, la protection est assurée par la formation d'un oxyde mixte, un verre borosilicaté, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, plus fluide que la silice dans cette gamme de température et donc avec un pouvoir de cicatrisation plus grand. De plus, la formation de liaisons Si-O-B augmente la viscosité du verre borosilicaté par rapport à B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur et limite  g  alement la volatilisation de l'oxyde de bore [Piquero, 1995], [Guo, 1999], [Viricelle, 2001]. Cependant, ce phénomène devient nuisible dans le cas où l'oxyde de bore réagit avec la silice issue de l'oxydation du carbure de silicium des fibres pour former un borosilicate [Wery, 2008]. En effet, la formation du verre borosilicaté est alors à l'origine de défauts de surface qui fragilisent les fibres et provoque la chute des propriétés mécaniques du composite [Quémard, 2005]. De plus, le dioxygène diffuse beaucoup plus vite dans B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> que dans SiO<sub>2</sub> pur.

Une telle matrice présente aussi un comportement mécanique intéressant. En effet, son architecture séquencée permet d'augmenter le nombre d'interfaces susceptibles de dévier les fissures matricielles, retardant ainsi leur accès aux fibres. Le développement de ces matrices de haute technologie a rendu envisageable l'utilisation des composites SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub> pour des applications à plus basses températures, en atmosphère oxydante et pour de longues durées de vies.



Figure IV-7. Exemple de composite à matrice auto-cicatrissante séquencée (MET fond clair, x2350) [Bourrat, 2005] et exemple de multidéviation de fissures dans la matrice séquencée après essais de traction monotone à température ambiante. Les couches de SiC apparaissent en gris clair et les couches borées en gris foncé [Herbreteau, 2011]

Le concept des multicouches générant d'importantes améliorations notamment au niveau des propriétés mécaniques, de nombreuses études ont été menées à la fois concernant la matrice (SiC/PyC, SiC/BN) mais aussi l'interphase.

F. Heurtevent a développé le concept de multicouche  $(\text{PyC}/\text{SiC})_n$  pour dévier les fissures entre les fibres et la matrice des composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  [Heurtevent, 1996]. Il a élaboré au cours de sa thèse des interphases par CVD pulsée (P-CVD). Cette technique permet de contrôler de façon très précise l'épaisseur des couches déposées, leur homogénéité ainsi que leur régularité et leur microstructure, qui sont des paramètres essentiels dans l'élaboration de matériaux multicouches performants. Il explique qu'il est possible d'accroître les propriétés mécaniques : jusqu'à 50% pour les caractéristiques à la limite du domaine élastique et jusqu'à 30% pour celles à la rupture. De plus, le séquençage du pyrocarbone permet d'élaborer des composites avec une résistance à l'oxydation accrue. Le positionnement d'une couche de pyrocarbone de faible épaisseur entre deux couches de carbure de silicium le rendrait pratiquement insensible à l'oxydation. Le couple PyC/SiC, largement étudié [Forio, 2000] présente l'avantage d'associer le caractère déviateur de fissures du pyrocarbone fortement anisotrope à la tenue mécanique et à la résistance à l'oxydation du carbure de silicium.

S. Le Gallet [Le Gallet, 2001], après avoir étudié différentes interphases de nitride de bore pour des applications en tant qu'interphases protectrices contre l'oxydation dans les composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ , a élaboré des mini-composites à matrice et interphase multicouches simples qui peuvent être décrits par la séquence  $(\text{BN}/\text{SiC})_n$  ( $n=2$ ). En s'appuyant sur les travaux de Droillard [Droillard, 1995], elle a conçu des mini-composites présentant une liaison fibre/matrice forte vis-à-vis de la liaison matrice/matrice (au niveau de la 2<sup>ème</sup> interphase). Cette architecture était envisagée pour dévier les fissures préférentiellement au niveau de l'interphase la plus éloignée de la fibre. Le résultat obtenu n'a pas apporté de gain en durée de vie significatif car la déviation de fissure se produisait principalement

à l'interface fibre/matrice. (Le nombre de séquences, l'épaisseur et la microstructure des couches jouent un rôle primordial sur les forces de liaison responsables du comportement mécanique et en durée de vie du composite).

Ces interphases séquencées, inspirées de la structure de la nacre, offrent un grand nombre d'interfaces dans laquelle peuvent se propager les fissures matricielles. Ces architectures peuvent de plus être ajustées sur mesure en fonction des applications recherchées (hautes températures, durée de vie...). Cependant, l'élaboration de ces interphases multicouches rend le procédé de production du matériau composite particulièrement compliqué (changement des gaz et des conditions de dépôts), allonge les temps d'élaboration et par conséquent augmente le coût de production.

## 2 *Les 'solutions solides' de carbonitrure de bore*

### 2.1 *Introduction*

La famille des composés B-C-N regroupe une large variété de matériaux aux compositions et structures diverses et complexes. En général, les structures les plus représentatives des phases du système B-C-N sont : hexagonales (du même type que le graphite et h-BN), cubiques (diamant et c-BN), amorphes, ou comportant des unités icosaédriques (B ou  $B_4C$ ). Plus récemment, la liste de ces structures s'est considérablement allongée avec la possibilité d'élaborer de multiples nanostructures C,  $CN_x$ ,  $BN_x$ ,  $BC_x$  et  $BC_xN_y$  (nanotubes, nano-fibres, nanoparticules, fullerènes, nano-rubans...) [Terrones, 2002], [Golberg, 2002a], [Golberg, 2002b], [Blank, 2009], [Raidongia, 2010], [Rao, 2010], [Meng, 2010].

Par exemple, la pyrolyse équimolaire de  $CH_3CNBCl_3$  (acétonitrile et trichlorure de bore) sur des poudres de cobalt (catalyseur) entre 950 et 1000°C est une voie de synthèse de nanofibres et de nanotubes de  $BC_2N$  (**Figure IV-8.**). La spectroscopie EELS et HR-EELS (High spatial Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy) a été utilisée pour estimer la composition chimique des nano-fibres et réaliser des profils en section des nanotubes. Grâce à cette technique, les auteurs ont découvert que les atomes de bore, de carbone et d'azote ne sont pas distribués de façon homogène dans les nanotubes mais que les parois internes et externes de la nanostructure tubulaire sont composées de carbone et du nitrure de bore lamellaire est situé entre les parois de graphite. Des nanostructures biphasées (h-C)-(h-BN) ont également été mentionnées par Zhang et al. [Zhang, 1997], qui ont procédé par vaporisation assistée par laser et Johansson et al. [Johansson, 2000], par pulvérisation magnétron. Pour autant, cela ne veut pas dire que par d'autres voies d'élaboration, la synthèse de solutions solides  $BC_2N$  n'est pas envisageable. L'élaboration de nano-fibres et nanotubes de B-C-N est également possible par CVD. Yu et al. ont notamment obtenu ces nanostructures à partir de diborane ( $B_2H_6$ ), de méthane ( $CH_4$ ), de diazote ( $N_2$ ) et de dihydrogène ( $H_2$ ) sur un catalyseur en nickel [Yu, 2000].

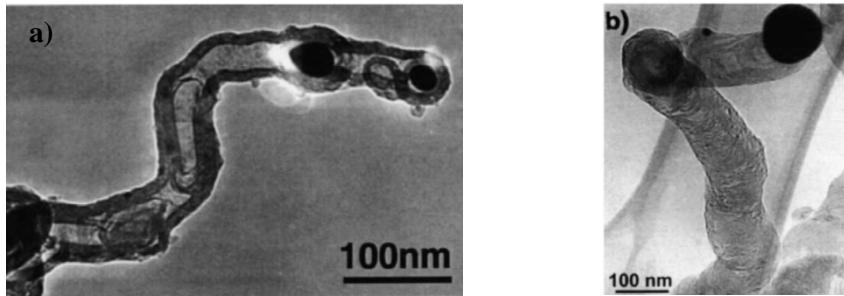


Figure IV-8. a) Nanotube ‘biphasé’ de  $\text{BC}_2\text{N}$  avec une particule de catalyseur à l’extrémité [Terrones, 2002] b) Image MET d’une nano-fibre de  $\text{BC}_2\text{N}$

Ces trente dernières années, inspirée par l’assemblage prometteur des excellentes propriétés chimiques, thermiques, électriques et mécaniques des formes cubiques et hexagonales du nitride de bore et du carbone, la recherche sur les ‘solutions solides’ de carbonitrure de bore a reçu beaucoup d’attention.

## 2.2 *Les phases B-C-N cubiques*

### 2.2.1 *Introduction*

Le B-C-N cubique qui présente une structure similaire à celle du diamant, est notamment étudié en raison de sa très grande dureté [Liu and Cohen, 1989]. Le nitride de bore cubique, le diamant et le carbure de bore jouent notamment un rôle important dans le domaine de l’usinage mécanique et les ‘solutions solides’ de carbonitrure de bore sont étudiées car elles pourraient être plus stables chimiquement (vis-à-vis de l’oxydation notamment) que le diamant et plus dures que le nitride de bore cubique. Cependant, il est très difficile d’élaborer une phase B-C-N cristalline très pure. Le plus souvent ces matériaux ont une structure amorphe ou turbostratique qui présente une faible cristallinité. Seules des méthodes d’élaboration sous haute pression et haute température permettent d’obtenir des phases B-C-N cristallisées par la transformation de la structure hexagonale en structure cubique. En effet, une élévation de la pression entraîne une augmentation du nombre de coordination (et donc de la densité) et de la symétrie de la structure cristalline.

### 2.2.2 *Les phases B-C-N cubiques élaborées sous haute pression et à haute température*

L’existence de phases cubiques de carbonitrure de bore a été rapportée dans la littérature dès les années 1970 [Samsonov, 1972] [Dubovik, 1986]. Les auteurs ont synthétisé un composé isolant électrique par pressage à chaud de BN et de  $\text{B}_4\text{C}$  puis par frittage du mélange sous des atmosphères contrôlées de  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ . De nos jours, Dubovik et al. travaillent toujours sur la synthèse par frittage sous pression de phases ‘composites’ à base de carbonitrure de bore cubiques [Grigor’ev, 2009]. Badzian et al., après avoir mené un travail pionnier sur la synthèse des phases B-C-N hexagonales [Badzian, 1972], ont par la suite, en 1981, compressé leurs matériaux  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  graphitiques sous haute pression (14 GPa) et haute température (3300K) [Badzian, 1981]. Le composé obtenu est un mélange cristallin hybride du diamant et du nitride de bore cubique. En 1993, Sasaki et al. [Sasaki, 1993] ont synthétisé des phases B-C-N cubiques par le procédé de transformation sous haute pression et à haute température grâce à un catalyseur de cobalt. Ils ont observé la cristallisation

simultanée du diamant et du nitrule de bore cubique sous 5,5 GPa et entre 1400 et 1600°C. Nakano et al. ont observé la formation de structures cubiques de  $BC_2N$  à partir de phases  $BC_2N$  graphitiques portées sous haute pression (7,7 GPa) et à haute température (2000-2400K). Les auteurs remarquent une séparation de phase en diamant et nitrule de bore cubique à plus hautes températures [Nakano, 1994]. Knittle et al. ont élaboré des solutions solides de  $BC_xN$  ( $0,9 < x < 3$ ) cubiques à partir de phases B-C-N microcristallines ou d'un mélange de carbone graphitique et de nitrule de bore, sous haute pression (30 GPa) et à haute température (2000-2500K) par chauffage laser dans une enclume en diamant [Knittle, 1995]. Une technique similaire a été utilisée par Solozhenko et al. [Solozhenko, 2001] pour élaborer une phase  $BC_2N$  cubique à partir de  $BC_2N$  hexagonal. De nombreux autres auteurs ont travaillé à la transformation de phases  $BC_2N$  hexagonales en phases très denses et ayant une structure tridimensionnelle [Bando, 1996], [Komatsu, 1996], [Tateyama, 1997], [Nicolich, 2001], [Li, 2011]. Des calculs théoriques ont été réalisés pour déterminer les propriétés de dureté des phases  $BC_2N$  [Mattessini et Matar, 2001]. Les simulations ont de plus montré que ces phases sont métastables et se décomposent en diamant et en nitrule de bore cubique. En 2007, He et al. [He, 2007] ont proposé un court article de revue présentant les propriétés des phases cubiques  $BC_2N$  et  $B_2CN$  [Guo, 2005].

### 2.2.3 *Les phases B-C-N élaborés par PE-CVD et PVD*

Les méthodes de dépôt assistées par apport d'énergie sont de nos jours très développées et de nombreux chercheurs les ont utilisées pour la synthèse de 'solutions solides' de B-C-N cubiques ou hexagonales. L'énergie apportée au système pour décomposer la phase gazeuse et activer la réaction doit être autre que thermique : plasma, radiofréquence, faisceau électronique, lasers... En 1984, Montasser et al. [Montasser, 1985] ont élaboré des films de carbonitrure de bore amorphes, durs et transparents à partir de diborane, de méthane et de diazote par CVD assistée par plasma rf et micro-onde. Weber et al. ont ensuite utilisé la CVD activée par plasma, PE-CVD, avec comme précurseurs, la N-triméthylborazine [Weber 1992], Kosinova la PE-CVD de triméthylamine borane  $(CH_3)_3BH_3$  et  $NH_3$  [Kosinova, 2001], et Stanishevsky et al. la CVD micro-onde à partir de  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $B_2H_6$ ,  $H_2$  entre 800-1350°C [Stanishevsky, 2001]. Yamada et al. [Yamada, 1998] ont élaboré un matériau graphitique par mécanosynthèse d'un mélange intime de graphite et de nitrule de bore hexagonal. Des revêtements de carbonitrure de bore ont été synthétisés par PVD, par exemple [Yap, 1999], [Yu, 1999], [Ulrich, 1998], et [Oliveira 2001], par ablation au laser [Popov, 1998], dépôt assisté par pulses laser (PLD) [Teodorescu, 1999] ou par faisceau ionique, dual-ion-beam deposition, DIBD [Zhao, 1997]. La grande majorité de ces études porte sur le développement de revêtements combinant des propriétés de haute dureté, de résistance à l'usure et à l'oxydation.

Les travaux de Stöckel et al., en 2003, ont retenu notre attention car ils comparant les techniques de dépôt par CVD thermique et CVD activée par plasma (« glow discharge plasma » GD-CVD et « microwave plasma » associé à « rf-discharge » MW-CVD) [Stöckel, 2003]. L'objectif des auteurs est d'élaborer des revêtements B-C-N pour outils de coupe ne nécessitant pas l'ajout de liquide de refroidissement ni de lubrifiant. En effet, sous contrainte et à haute température, le revêtement de B-C-N est susceptible de se décomposer en sub-surface en BN hexagonal et en graphite. Les auteurs ont procédé à partir de triméthylborazine (TMB,  $C_3H_{12}B_3N_3$ ), de toluène et d'ammoniac. Stöckel et al. ont caractérisé la microstructure (EPMA, MET, IR), la résistance à l'oxydation (ATD) et la dureté de leurs revêtements. Les auteurs notent qu'en CVD thermique, la composition chimique des films est répartie, dans la section isotherme du diagramme ternaire B-C-N, dans le domaine BN-C-' $BC_5$ '. Le

carbone est donc inséré partiellement dans la structure du nitre de bore à la place de l'azote. De plus, des analyses par MET montrent que l'ensemble des films élaborés ont une structure hexagonale turbostratique. En CVD thermique, l'insertion de carbone dans le nitre de bore permet d'orienter la croissance des cristallites parallèlement à la surface du substrat à mesure que le taux de carbone augmente. L'inverse est observé dans le cas d'un dépôt par PE-CVD.

En 2002, cette même équipe de chercheur [Dietrich, 2002] a déposé, par un procédé de CVD en continu, à pression atmosphérique et à 1100°C, des films de 200 nm de B-C-N sur la surface de fibres de carbone (Toray T800) et de fibres d'alumine-mullite (Nextel 440). Les précurseurs employés sont l'ammoniac, le toluène et le triméthyl-borate. Pour conserver un rapport B/N égal à un et ainsi obtenir des films stables vis-à-vis de l'humidité, l'ammoniac est envoyé en excès. Cependant, l'excès d'ammoniac, connu pour réagir avec le carbone pour former HCN, ne permet pas d'obtenir des dépôts riches en carbone. En diminuant le rapport  $\text{NH}_3/\text{C}_7\text{H}_8$ , les auteurs ont pu insérer entre 6 et 60 % at. de carbone dans leurs dépôts. Ils observent que la microstructure des dépôts contenant peu de carbone, ressemble fortement à celle d'un nitre de bore de structure hexagonale. Le dépôt a un aspect rugueux, aux plans incurvés et sans orientation préférentielle. Les auteurs précisent que l'orientation des plans de BN hexagonal dépend du substrat [Dietrich, 1999] et de la méthode d'élaboration [Röder, 1997]. En insérant du carbone dans le dépôt, les feuillets atomiques s'organisent dans toutes les directions de l'espace et ne tendent pas à la formation d'un dépôt turbostratique aux plans parallèles à la surface des fibres tels un pyrocarbone. Les auteurs ne se prononcent pas sur la structure mono (B-C-N) ou biphasée (BN/C) de leurs dépôts et proposent des analyses complémentaires pour répondre à cette question, telles des analyses EFTEM, Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy, et ELNES, Electron Energy-Loss Near Edge Structure.

## 2.3 *Les phases B-C-N hexagonales*

### 2.3.1 *Introduction*

Le graphite (semi-métal et excellent matériau d'intercalation) et le nitre de bore hexagonal (isolant et avec des propriétés d'intercalation limitées) ayant des structures lamellaires fortement similaires, la possibilité d'élaborer des matériaux hybrides B-C [Kouvetakis, 1986], [Kouvetakis, 1989], [Kouvetakis, 1994], C-N [Kouvetakis, 1986], [Maya, 1988], [Kouvetakis, 1989], [Sekine, 1990], [Seto, 1993], [Kouvetakis, 1994] et [Kawaguchi, 1995] et B-C-N [Kosolapova, 1971], [Badzian, 1972], [Kaner, 1987], [Kouvetakis, 1989], [Moore, 1989], [Besmann, 1990], [Maya, 1990], [Saugnac, 1991], [Bill, 1992a] et [Kawaguchi, 1993] a été envisagée dès les années 1970. Dans la structure du graphite, les bandes de conduction et de valence se recouvrent partiellement, le niveau de Fermi est ainsi voisin du haut de la bande de valence et du bas de la bande de conduction. Les propriétés semi-métalliques du graphite sont liées aux empilements ABAB des plans de graphène qui entraînent le recouvrement des bandes et des orbitales liantes et anti-liantes des électrons  $\pi$ . Cela n'est pas le cas dans un nitre de bore pour lequel on évalue la largeur de la bande interdite à une valeur supérieure à 3,8 eV [Kaner, 1987], [Kawaguchi, 1997]. Le niveau de Fermi du nitre de bore se retrouve ainsi éloigné de l'une et de l'autre bande par une énergie de l'ordre de l'électronvolt. Ce phénomène est lié à la structure de l'empilement des plans de BN, chaque atome de bore et d'azote, étant aligné et positionné entre des atomes d'azote et de bore respectivement, il en résulte une forte localisation des électrons sur les atomes d'azote à l'origine de la largeur élevée de la bande interdite. Le résultat

attendu lors de la substitution d'atomes de carbone dans la structure du graphite par du bore et de l'azote, est la synthèse d'un matériau plutôt semi-conducteur, ayant une largeur de bande interdite inférieure à celle du nitrate de bore. Cette valeur pourrait dépendre non seulement de la composition chimique de la solution solide mais aussi de l'arrangement particulier des atomes de bore, d'azote et de carbone dans la structure du matériau. Ces atomes, voisins dans la classification périodique et appartenant à la deuxième période, ont un rayon atomique similaire, ce qui est un avantage pour l'élaboration de matériau hybrides B-C-N. Un grand nombre d'études ont été menées avec comme objectif principal l'élaboration de matériaux semi-conducteurs pour l'électronique, [Kaner, 1987], [Kouvetakis, 1989], [Moore, 1989], [Bill, 1992a et b], [Kawaguchi, 1993], [Kawaguchi, 1995], [Watanabe, 1996], [Kawaguchi, 1996], [Wibbelt, 1999], [Kawaguchi, 2000a] et [Kawaguchi, 2002], matériaux émettant de la lumière, [Watanabe, 1996], [Chen, 1999], [Bai, 2000a], [Bai, 2000b], transistors fonctionnant à haute température et de nombreux chercheurs se sont aussi intéressés aux propriétés magnétiques [Filipozzi, 1997] mais surtout d'intercalation de ses matériaux 'ajustables sur mesure' [Kouvetakis, 1986], [Kaner, 1987], [Tomanek, 1988], [Kouvetakis, 1989], [Morita, 1992], [Kawaguchi, 1995], [Flandrois, 1996]. M. Kawaguchi [Kawaguchi, 1997] a publié, en 1997, un article de revue sur les modes d'élaboration et les propriétés physico-chimiques des 'solutions solides' B-C-N, et sur les applications potentielles de ces matériaux. Leur microstructure et leur structure électronique ont été discutées sur la base de calculs théoriques [Tomanek, 1988], [Liu, 1989], [Mizuno, 1995], [Nozaki, 1996], [Wang, 1997], [Kurita, 2000], [Ray, 2004a], [Ray, 2004b] et [Azevedo, 2006] (**Figure IV-9.**).

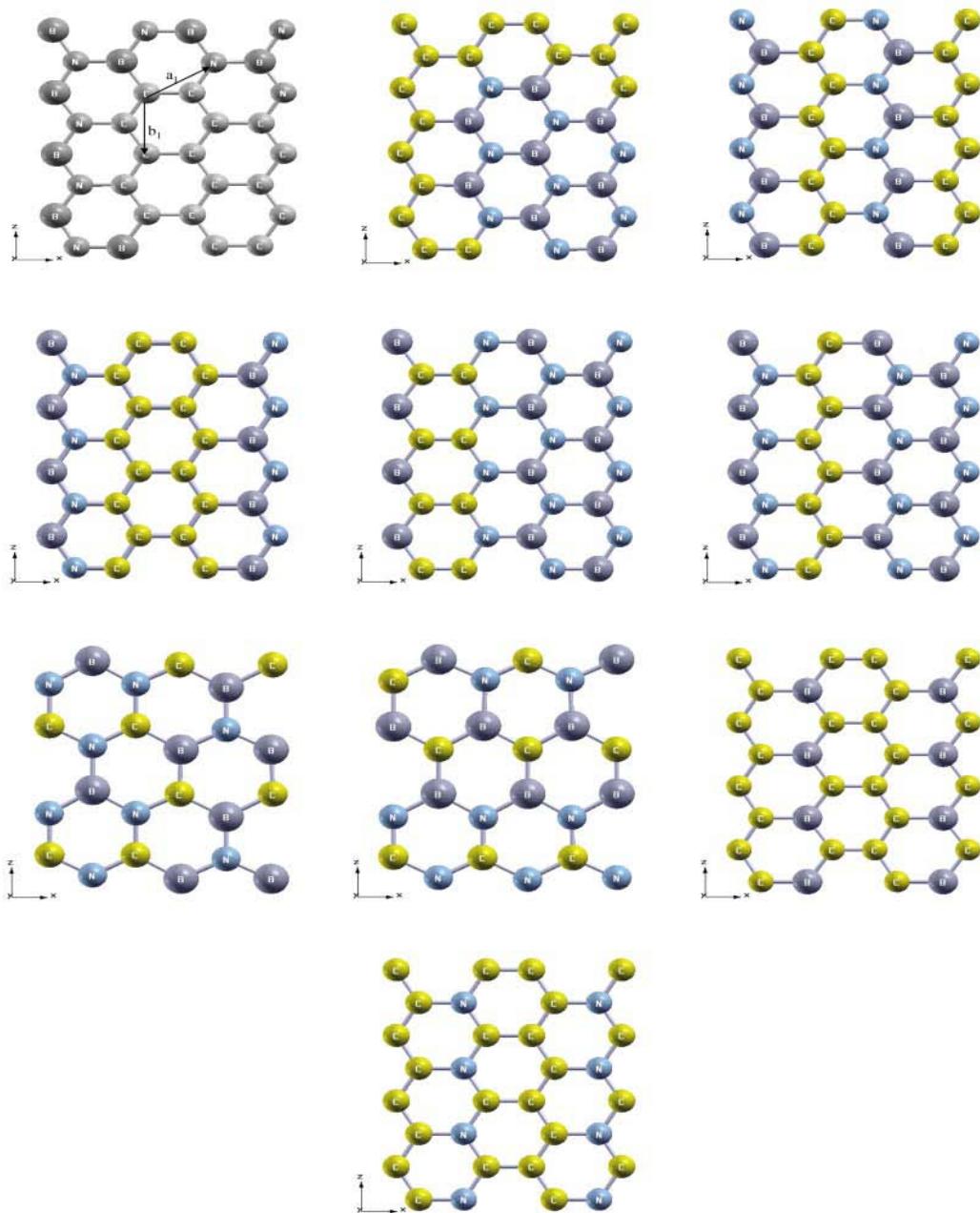


Figure IV-9. Simulation de dix monocouches de B-C-N aux arrangements atomiques différents [Azevedo, 2006] (jaune = carbone, bleu = azote, violet = bore)

Les structures B-C-N les plus stables contiendraient un maximum de liaisons C-C et B-N et seraient similaires aux configurations en bande et sous forme d'îlots (stripe-, island-like configurations). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Liu et al. [Liu, 1989] et Nozaki et al. [Nozaki, 1996]. Par opposition, les structures les moins stables seraient celles qui contiennent le maximum de liaisons C-N et B-C.

Dès les années 1980, un fort intérêt a été porté aux phases  $(BN)_xC_{1-2x}$  stœchiométriques. Par exemple, dans la structure du nitrule de bore, des paires atomiques de B-N sont substituées par des paires C-C iso-électroniques pour satisfaire la condition de neutralité de la charge et ainsi former un composé ternaire stable. ( $B = [He] 2s^2 p^1$ ,  $C = [He] 2s^2 p^2$ ,  $N = [He] 2s^2 p^3$ ). Pour cette raison, un grand nombre de travaux expérimentaux ont été menés sur la synthèse de phases carbonitrures de bore, à la fois pour obtenir des poudres cristallisées de  $C_x(BN)_{1-x}$  hexagonal par voie chimique à partir de différents précurseurs [Kawaguchi, 1996] et pour obtenir des phases cubiques par des techniques à haute pression et haute température [Solozhenko, 2001]. Au contraire, la synthèse de films minces de B-C-N par dépôt physique en phase vapeur, PVD ou par dépôt chimique en phase vapeur, CVD est souvent à l'origine de l'élaboration de dépôts de compositions chimiques beaucoup plus variées.

### 2.3.2 *Historique et évolution des méthodes et des possibilités d'élaboration de matériaux B-C-N à la structure hexagonale*

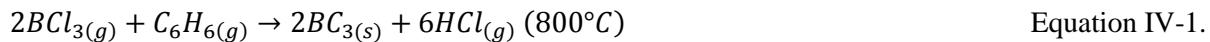
#### 2.3.2.1 *Les premiers travaux de synthèse de matériaux B-C-N*

La première tentative d'élaboration de solutions solides B-C-N a été menée par Kosolapova et al. [Kosolapova, 1971], par réaction solide-gaz entre des poudres de carbone et de bore sous atmosphère de diazote ou d'ammoniac à 1800-2000°C. En 1975, Prilutskii [Prilutskii, 1975] a également élaboré des matériaux graphitiques par réaction à 1900°C entre du bore amorphe et du noir de carbone sous atmosphère de diazote.

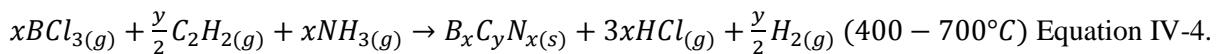
C'est en essayant d'élaborer par CVD un revêtement biphasé  $B_4C$ -BN, pour des applications de protection contre l'usure avec lubrification intrinsèque (BN hexagonal) que Badzian et al. [Badzian, 1972] ont synthétisé des agrégats de 25 nm contenant du bore, de l'azote et du carbone (composition chimique non déterminée) et ayant une structure hexagonale. Les auteurs ont procédé à partir de trichlorure de bore,  $BCl_3$ , de tétrachlorure de carbone,  $CCl_4$ , de diazote,  $N_2$  et de dihydrogène,  $H_2$  et ont obtenu un rendement optimum pour une température de 1950°C. Ils notent que le composé ainsi élaboré est instable et se décompose en  $B_4C$  et en graphite à partir de 2200°C. En ayant connaissance des observations de Badzian et guidé par une étude thermodynamique, Besmann et al. [Besmann, 1990] ont tenté, une nouvelle fois, d'élaborer par CVD des co-dépôts  $B_4C$ -BN. Les auteurs ont procédé à plus basse température (1400°C) et sous pression réduite (33 mbar) avec comme précurseurs gazeux, le trichlorure de bore ( $BCl_3$ ), le méthane ( $CH_4$ ), l'ammoniac ( $NH_3$ ) et le dihydrogène ( $H_2$ ). Des analyses par microscopie électronique à balayage de surfaces brutes et polies semblent indiquer que les dépôts élaborés ne contiennent pas de phase  $B_4C$  et pourraient être monophasés. De plus, des analyses par diffraction des rayons X montrent que ces matériaux ont une structure lamellaire turbostratique. A la différence de son prédecesseur, Besmann, comme Chen et Diefendorf [Chen, 1980] qui ont élaboré des co-dépôts C-BN à partir de  $BCl_3$ ,  $NH_3$  et  $C_2H_2$  à 1700°C, n'observe pas la formation d'une phase de carbure de bore  $B_4C$ . De plus, les compositions chimiques des dépôts, évaluées par spectroscopie Auger ( $BC_{0,43}N_{0,29}$  et  $BC_{1,02}N_{0,32}$ ) ne semblent pas appartenir au quasi-binaire C-BN. Besmann conclut que les phases B-C-N élaborées semblent être thermodynamiquement stables bien que turbostratiques. Cependant Lowell [Lowell, 1967] avait déterminé que la limite de substitution du carbone par le bore dans le graphite était de 2,35 % at. à l'équilibre thermodynamique. On peut alors penser que la CVD, qui est une technique d'élaboration à basse température par rapport aux expériences de Lowell, pourrait générer des phases métastables thermodynamiquement et ayant

une bonne stabilité cinétique. La stabilité ou métastabilité des phases B-C-N, ainsi que le fait que ces matériaux soient des solutions solides sont des sujets qui ont été beaucoup discutés dans les travaux postérieurs, mais qui ne sont pas tranchés à ce jour. En effet, ces dernières années, plusieurs études théoriques et expérimentales ont mis en exergue le caractère métastable des phases B-C-N qui évoluent en phases élémentaires et/ou binaires. Dans le cas de la ségrégation à l'échelle nanométrique, la détection des domaines devient difficile et il est nécessaire d'avoir recourt à des techniques de haute résolution pour l'analyse de la microstructure. Il existe aujourd'hui un grand nombre de techniques de caractérisation pour étudier la composition et les liaisons chimiques dans des couches minces [Bubert, 2002]. Parmi ces techniques, la microscopie électronique en transmission (MET) couplée à la spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) permet une connaissance précise et locale de la structure et de la distribution de chaque élément à l'échelle nanométrique. Ces techniques ont été largement employées dans la description des 'solutions solides' de B-C-N [Caretti, 2010].

A la fin des années 1980, Bartlett et ses collègues, Kaner [Kaner, 1987], Kouvettakis [Kouvettakis, 1986], [Kouvettakis, 1989], Sasaki [Sasaki, 1988], [Sasaki, 1989] ont publié des travaux sur l'élaboration par LP-CVD de matériaux de structure hexagonale contenant du bore, de l'azote et du carbone. Après avoir caractérisé les microstructures de leurs matériaux, les auteurs ont étudié leurs propriétés électroniques (semi-conducteur et matériau d'intercalation). Kouvettakis a élaboré différents matériaux lamellaires tel un semi-métal 'BC<sub>3</sub>' à partir de benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) et de trichlorure de bore (BCl<sub>3</sub>) à 800°C, un composé peu stable C<sub>5</sub>N à 680°C (élimination de HCN, CNCl et (CN)<sub>2</sub> molécules gazeuses stables à plus haute température grâce à leur liaison π) élaboré à partir de dichlore (Cl<sub>2</sub>), et de pyridine (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), et un semi-conducteur, BC<sub>2</sub>N synthétisé à partir d'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN), et de trichlorure de bore, (BCl<sub>3</sub>) à 800°C. Les équations chimiques de bilan des réactions sont respectivement :



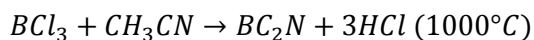
Kaner a travaillé à plus basse température (entre 400 et 700°C) à partir des mêmes précurseurs que Chen et Diefendorf [Chen, 1980] (BCl<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) en les diluant dans du diazote, gaz vecteur, sans effet sur la composition chimique des dépôts. L'utilisation de l'ammoniac comme réactif plutôt que le diazote permet d'abaisser la température de pyrolyse. Les caractérisations microstructurales par diffraction des rayons X et par diffraction électronique mettent en évidence la structure lamellaire des revêtements et l'étude menée par spectroscopie de photoélectron X permet de confirmer l'élaboration d'un matériau B-C-N hybride et d'en évaluer sa composition chimique. Les revêtements élaborés à 400°C et 700°C ont respectivement comme formule brute B<sub>0,485</sub>C<sub>0,03</sub>N<sub>0,485</sub> et B<sub>0,35</sub>C<sub>0,30</sub>N<sub>0,35</sub> et appartiennent donc au quasi-binaire C-BN du diagramme ternaire de composition B-C-N.



Après élaboration de C-BN par LP-CVD et co-dépôt de pyrocarbone et de nitrule de bore hexagonal à partir d'un hydrocarbure ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) et du couple  $\text{BCl}_3\text{-NH}_3$ , à des températures élevées comprises entre 1500 et 1900°C et des basses pressions de l'ordre du millibar, l'objectif de l'étude de Moore [Moore, 1989] est de déterminer si ses matériaux sont des solutions solides B-C-N ou un simple mélange de BN et de carbone pyrolytique à l'échelle nanométrique. Pour obtenir des matériaux encore mieux cristallisés, certains co-dépôts ont été découpés en rectangles et compressés perpendiculairement à l'axe c du pyrocarbone et du BN hexagonal pendant une étape de recuit (2500-2700°C et 75MPa). Suite aux caractérisations par DRX, analyse chimique, XPS, EELS, il conclut que ses échantillons C-BN ayant subi un recuit sont biphasés. Ils contiennent des domaines de nitrule de bore et des domaines carbonés hexagonaux. Cependant, il n'exclut pas la possibilité que ses matériaux après dépôt pourraient être des solutions solides de bore, azote et carbone. De plus, il suggère que la phase graphitique des BN-C est probablement dopée au bore. Moore remarque que les dépôts contenant un pourcentage de carbone supérieur à 24% sont mieux cristallisés que des pyrocarbones purs et que l'étape de recuit sous compression améliore l'alignement de la structure graphitique dans la direction de l'axe c. Il observe également que la composition chimique de ses dépôts varie beaucoup en fonction de la position des échantillons dans le réacteur et ses analyses chimiques ont montré que les dépôts riches en carbone étaient également plus riches en bore qu'en azote ( $\text{B}_{0,43}\text{C}_{0,37}\text{N}_{0,20}$ ). Ces résultats seront confirmés par F. Saugnac [Saugnac, 1990] qui proposera un mécanisme de co-dépôt dans sa thèse. De plus, Moore a réalisé des mesures de résistivité électrique à température ambiante. Celle-ci diminue à mesure que le pourcentage de carbone augmente (8  $\mu\Omega$  à ~4  $\mu\Omega$  pour les échantillons qui contiennent 75% de carbone). Ce résultat reflète l'évolution des propriétés électriques du matériau quand on l'enrichit en carbone, conducteur électrique, au détriment du nitrule de bore, isolant électrique.

Saugnac et al. [Saugnac, 1990a], [Saugnac, 1990b] [Saugnac, 1991] dans le cadre d'un programme de recherche financé par le Centre de Recherche Paul-Pascal, C.N.R.S. et l'Aérospatiale Aquitaine, ont étudié les solutions solides B-C-N en s'appuyant sur les travaux de Bartlett et al. A partir des travaux de Kaner et al. principalement [Kaner 1987], Saugnac et al. [Saugnac 1990] ont obtenu une solution solide riche en carbone avec une composition typique de  $\text{C}_5\text{B}_2\text{N}$  au centre de ce domaine. Leur objectif était d'évaluer l'intérêt des phases B-C-N en tant que matériau d'interphase pour remplacer le pyrocarbone par un matériau plus résistant à l'oxydation. Ces composés sont élaborés par CVD à partir de  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{H}_2$ . Saugnac et al. ont principalement mis en place le procédé d'élaboration, recherché le point de fonctionnement et caractérisé la microstructure des dépôts obtenus. Cependant, aucune étude concernant les propriétés mécaniques d'interphase ou la durée de vie des 'solutions solides' de B-C-N n'a été réalisée au cours de sa thèse. Les points importants de la thèse de Saugnac, qui ont été à l'origine du présent mémoire de thèse, seront discutés dans la dernière partie de cette synthèse bibliographique.

Au début des années 1990, les chercheurs ont pensé remplacer l'ammoniac, très réactif, par une espèce permettant d'apporter à la fois l'azote et le carbone, simplifiant ainsi le procédé d'élaboration. Le composé lamellaire  $\text{BC}_2\text{N}$  stœchiométrique, élaboré par LP-CVD à partir de trichlorure de bore,  $\text{BCl}_3$  et d'acétonitrile,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , [Kouvetakis, 1989], [Morita, 1992], [Kawaguchi 1996], et [Sasaki, 1993] a été largement étudié et modélisé.



Equation IV-5.

Kouvetakis s'est concentré sur les propriétés d'intercalation de ce matériau alors que Kawaguchi et Morita l'ont envisagé pour la fabrication de matrices d'électrodes négatives pour les batteries rechargeables au lithium.

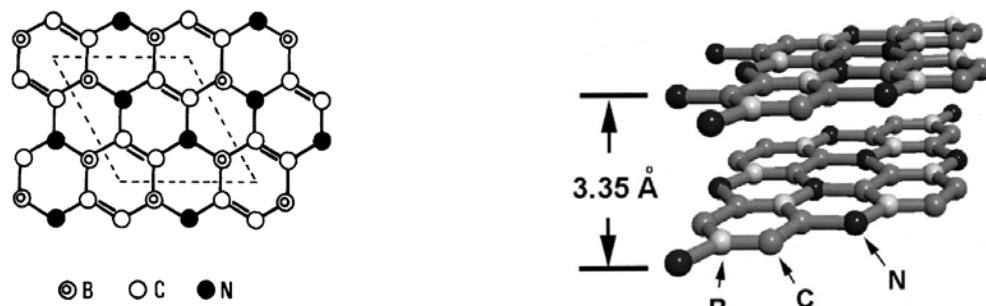


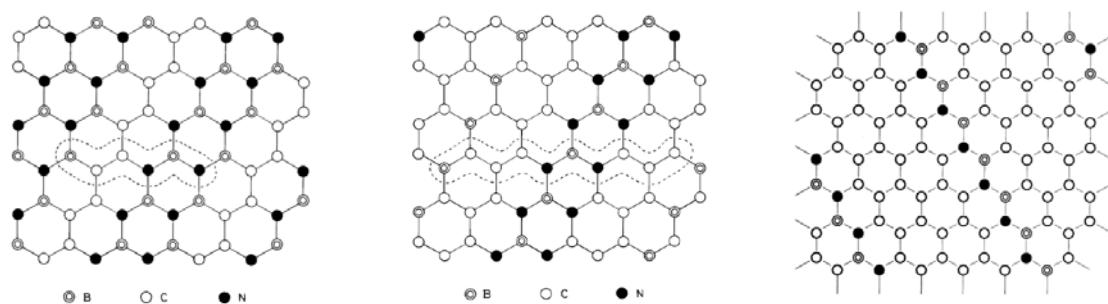
Figure IV-10. Modèle théorique du matériau lamellaire et homogène  $\text{BC}_2\text{N}$  a) [Morita, 1992], b) [Miyamoto, 1994]

A la place de  $\text{BC}_2\text{N}(\text{H})$ , un matériau de composition  $\text{BCN}(\text{H})$  ( $\text{BC}_{0.9-1.3}\text{N}_{0.8-0.9}\text{H}_{0.4-0.7}$ ) a pu être élaboré à partir d'acétonitrile et de trichlorure de bore grâce à une dilution des réactifs dans le dihydrogène et le diazote, qui pourrait être à l'origine d'une réaction secondaire formant du nitride de bore.



### 2.3.2.2 Les travaux de Kawaguchi

Kawaguchi et al. ont par la suite diversifié leurs recherches en employant l'acrylonitrile,  $\text{CH}_2\text{CHCN}$  et la CVD, [Kawaguchi, 1996] ou le polymère poly(acrylonitrile),  $(\text{CH}_2\text{CHCN})_n$ , et la pyrolyse [Kawaguchi, 1993]. La synthèse des résultats est présentée dans leur publication de 1995 [Kawaguchi, 1995]. Le composé stœchiométrique  $\text{BC}_3\text{N}(\text{H})$  ( $\text{BC}_{3.0-3.2}\text{N}_{0.8-1.0}\text{H}_{0.2-2}$ ), obtenu par CVD à  $1000^\circ\text{C}$  avec  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  comme gaz vecteurs, ou par voie solide par interaction entre le poly(acrylonitrile) et  $\text{BCl}_3$  à  $400^\circ\text{C}$ , suivie d'un traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$ , a été caractérisé par analyse chimique, DRX, ESCA et MET.



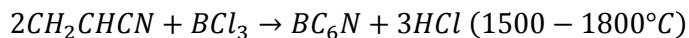
$\text{BCN}(\text{H})$  [Kawaguchi, 1996]    $\text{BC}_2\text{N}(\text{H})$  [Kawaguchi, 1996]    $\text{BC}_3\text{N}$  [Kawaguchi, 2002]

Figure IV-11. Microstructures envisagées des matériaux  $\text{BCN}$ ,  $\text{BC}_2\text{N}$  et  $\text{BC}_3\text{N}$  élaborés à partir d'acétonitrile, acrylonitrile et trichlorure de bore

Les spectres obtenus par diffraction des rayons X sont caractéristiques de matériaux faiblement cristallisés ( $l_c = 6,3\text{nm}$ ). Pour obtenir des matériaux mieux cristallisés, les auteurs ont travaillé par la suite à plus basse pression et à plus haute température (1500°C-1800°C) [Kawaguchi, 1999], et sur un substrat catalytique [Kawano, 2002]. Suite à une étude par spectroscopie des photoélectrons X [Kawaguchi, 1996], un arrangement possible des atomes dans les matériaux de composition BCN et  $\text{BC}_3\text{N}$  a été proposé. Ces microstructures présentent les motifs des monomères acétonitrile et acrylonitrile, C-C-N et C-C-C-N respectivement. Les liaisons B-C peuvent se former par élimination d'HCl à partir de la rupture des liaisons Cl-B et H-C et la liaison B-N peut se former par réaction directe entre  $\text{BCl}_3$  et  $\text{N}_2$  en présence de dihydrogène, et en passant par la formation d'un adduit de Lewis  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{BCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CHCN}:\text{BCl}_3$ . Les auteurs précisent que la formation de liaisons B-B est thermodynamiquement peu probable ainsi que la formation de liaisons N-N, d'après les règles de l'électrostatique. Les auteurs notent que l'azote est toujours lié au bore pour stabiliser le réseau. En effet, les matériaux C-N [Kouvetakis, 1989] ne sont pas aussi stables à haute température que le nitride de bore hexagonal, les B-C-N ou les pyrocarbones dopés au bore. En effet, plus la différence d'électronégativité est importante, plus l'énergie de liaison est élevée (par exemple, B-N, 4,00 > C-C, 3,71 > N-C, 2,83 > N-N, 2,11 eV [Kawaguchi, 1995]).

Leur conductivité électrique dans le plan des feuillets a été déterminée sous vide en fonction de la température. Des mesures de la force thermoélectrique sous vide ont permis de classer ces matériaux dans la famille des semi-conducteurs de type p. Un faible rapport N/B pourrait être à l'origine du déficit en électrons dans la bande de valence.

Kawaguchi poursuit actuellement ses études sur les phases B-C-N élaborées à partir d'amino-borane pour réaliser des anodes de batteries au lithium. En effet, au début des années 2000, il publie sur l'élaboration d'une phase de composition chimique  $\text{BC}_6\text{N}$  (composition chimique exacte par analyse chimique : $\text{BC}_{6,1}\text{N}_{0,91}$ ) aux propriétés de semi-conducteur et d'intercalation nouvelles. Ce composé est obtenu par CVD thermique à pression atmosphérique et entre 1500 et 1800°C. Ces plus hautes températures permettent d'obtenir des matériaux mieux cristallisés. Cependant, dès 2000°C, la formation de la phase  $\text{B}_4\text{C}$  cristallisée semble indiquer que ces phases ne sont pas stables au-delà de cette température. Les précurseurs employés sont l'acrylonitrile dilué dans  $\text{N}_2$ , utilisé comme gaz vecteur, et  $\text{BCl}_3$ . [Kawaguchi, 2000a], [Kawaguchi, 2000b], [Kawaguchi, 2002].



Equation IV-7.

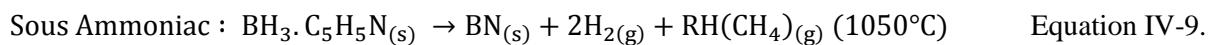
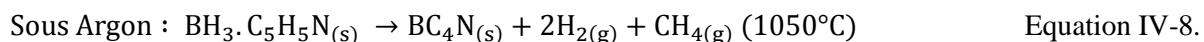
A partir de diffraction des rayons X, de spectrométrie d'émission de rayons X mous (Soft X-ray emission spectra), de calculs « d'orbitale moléculaire par méthode semi-empirique » et de minimisation de l'enthalpie de formation, les auteurs ont proposé un arrangement atomique correspondant à la microstructure de ces matériaux. Ces calculs montrent qu'une monocouche  $\text{BC}_6\text{N}$  aurait la même enthalpie de formation que le graphite et par conséquent pourrait être stable. Des mesures électrochimiques pour évaluer le potentiel d'intercalation du lithium ainsi que la largeur de la bande interdite ont également été réalisées. [Kawaguchi, 2002], [Kawaguchi, 2006], [Kawaguchi, 2008a], [Kawaguchi, 2008b]. Plus récemment, M. Kawaguchi et al. ont publié un travail sur l'intercalation de lithium (Li), de potassium (K) et de sodium (Na) par méthode électrochimique et par réaction en phase vapeur, dans la structure graphitique  $\text{BC}_2\text{N}$ , élaborée par CVD entre 1500 et 1950°C [Kawaguchi, 2010]. D'autres auteurs avaient précédemment travaillé sur l'intercalation de sodium

dans la structure  $\text{BC}_2\text{N}$  du fait de la grande difficulté de son intercalation dans le graphite. Kawaguchi cite par exemple, [Asher, 1959], [Metrot, 1980], [Adhoum, 2006] et [Akuzawa, 2008].

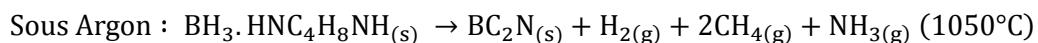
### 2.3.2.3 *Elaboration par pyrolyse de précurseurs*

Une alternative au dépôt de B-C-N par LP-CVD, qui requiert l'utilisation et le contrôle de plusieurs gaz, a été proposée par Maya et al. [Maya, 1988], [Maya, 1990]. Les auteurs ont montré que des films de B-C-N de compositions chimiques variées pouvaient être élaborés dans des systèmes fermés à partir de la pyrolyse aux environs de 800°C de précurseurs amino-borés tels les dérivés de la borazine contenant des groupements carbonés. Les films obtenus sont turbostratiques, denses et semi-conducteurs. Ils ont été caractérisés par spectroscopie IR, Raman et des photoélectrons X.

Les précurseurs amino-borés ont par la suite été utilisés pour élaborer des matériaux massifs monolithiques, par opposition au dépôt de couches minces, ou des poudres de composition  $\text{BC}_x\text{N}$  ( $\text{BC}_2\text{N}$ ,  $\text{BC}_4\text{N}$  et BN), sans avoir recourt à des ajouts ou à des techniques de pressage à chaud [Riedel, 1991], [Bill, 1992a], [Bill, 1992b]. Les amino-boranes comme la pyridine-borane ( $\text{BH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ), précurseur de  $\text{BC}_4\text{N}$  ou la pipérazine-borane ( $\text{BH}_3\text{HNC}_4\text{H}_8\text{NH}$ ), précurseur de  $\text{BC}_2\text{N}$ , peuvent être convertis en polymères infusibles par réticulation thermique à 110°C ou à 420°C respectivement. Puis, une étape de pyrolyse à 1050°C sous argon transforme le polymère en résidu solide de couleur noire. Des analyses microstructurales (DRX, MET, EELS et ESCA) ainsi que des expertises chimiques ont montré la présence d'une seule phase de carbonitrure de bore de structure lamellaire turbostratique avec une distribution homogène des éléments bore, carbone et azote. Sous ammoniac, le nitride de bore est formé préférentiellement.



Equation IV-10.



Les propriétés semi-conductrices des carbonitrures de bore dépendent de la proportion en chaque élément et peuvent être influencées par le type de précurseur amino-borane ou l'atmosphère utilisée pendant la pyrolyse (argon, ammoniac). Un traitement thermique sous argon au-delà de 1800°C entraîne la cristallisation du matériau en phases thermodynamiquement stables, BN, C et  $\text{B}_4\text{C}$  avec départ de  $\text{N}_2$ .

Andreev et al. [Andreev, 1995], [Lundström, 1996] remettent en question l'existence d'une solution solide de B-C-N élaborée par la pyrolyse de précurseurs amino-borés, telle que décrite par Bill et al. [Bill, 1992a], [Bill, 1992b], avec utilisation de pyridine borane, piperazine-borane comme précurseurs, ou telle que décrite par Kawaguchi et al. [Kawaguchi, 1993] avec un précurseur poly(acrylonitrile)- $\text{BCl}_3$ . Andreev et al. ont synthétisé des matériaux B-C-N à partir de ces précurseurs amino-boré en suivant les protocoles existants dans la littérature et les ont caractérisés par DRX et par RMN du solide du bore et du carbone. Les diffractogrammes X des solutions solides supposées, 'BC<sub>4</sub>N', 'BC<sub>2</sub>N'

[Bill, 1992a], [Bill, 1992b] et 'BC<sub>3</sub>N' [Kawaguchi, 1993], présentent, en plus du pic caractéristique des phases de structure turbostratique entre 2θ=20° et 2θ=30°, un pic moins intense aux faibles angles entre 10 et 15°. Andreev et al. associent ce signal à la présence de bore amorphe. Il est possible que ces matériaux soient un mélange à l'échelle nanométrique de phases turbostratiques telles du graphite, du nitre de bore hexagonal et une phase ternaire composée de bore de carbone et d'azote. Les diffractogrammes X pourraient être le reflet de l'association de plusieurs phases en quantités différentes et ayant des paramètres cristallographiques proches mais distincts. En effet, les paramètres du nitre de bore hexagonal, du graphite et d'une solution solide de carbonitrite de bore sont très voisins. Il est par conséquent difficile de distinguer une solution solide ternaire d'un mélange à l'échelle nanométrique de graphite et de h-BN, les deux ayant une structure lamellaire turbostratique. La position du pic sur les spectres RMN du <sup>13</sup>C correspond à du carbone hybridé sp<sup>2</sup> (entre 100 et 200 ppm). Cependant, l'étalement de ce pic est caractéristique d'une dispersion considérable des environnements chimiques et d'une faible cristallinité du matériau. Sur le spectre RMN du <sup>11</sup>B, un épaulement vers les hautes fréquences est visible dans le pic principal (-2 ppm). Le signal observé est associé à la superposition des signaux du bore amorphe et du nitre de bore. Les auteurs ont réalisé des traitements thermiques à 1800°C et 2000°C sous N<sub>2</sub> et 2000°C sous Ar et obtiennent des résultats équivalents à ceux de Bill et al. La taille des cristallites augmente et la distance interplans diminue. Les domaines de bore amorphe réagissent avec l'atmosphère de N<sub>2</sub> pour former une phase de nitre de bore, et sous Ar ils évoluent en une phase de carbure de bore. Des analyses par spectroscopie Raman ont aussi été réalisées par les auteurs. Cependant, les résultats n'ont pas apporté d'informations complémentaires sur la microstructure de ces matériaux.

Bien que les spectres XPS apportent des informations allant dans le sens de l'existence de solutions solides de B-C-N [Kaner, 1987], [Saugnac, 1990], [Riedel, 1991], [Bill, 1992], Kurmaev et al. [Kurmaev, 1997] insistent sur les limites de cette technique de caractérisation qui est très sensible à la pollution de surface notamment lors d'une analyse sur poudres. De plus, l'évaluation de la composition chimique par microsonde X à dispersion de longueur d'onde (EPMA WDS) est difficile dans le cas de l'étude d'éléments légers, typiquement, le bore, le carbone et l'azote. Kurmaev et al. proposent d'employer comme moyen de caractérisation, la spectroscopie d'émission X (XES pour X-ray Emission Spectroscopy). Cette technique permet de caractériser la structure locale, en particulier les liaisons chimiques des matériaux. Les matériaux de Kurmaev et al. ne sont pas des solutions solides mais un mélange de BN hexagonal et de graphite. Cependant, les matériaux analysés par XES ont été élaborés par nitruration de carbure de bore à très haute température et ne sont donc pas comparables aux B-C-N obtenus à partir d'amino-borane.

Une méthode d'élaboration originale de pyrolyse par voie solide a été proposée par Hubáček et Sato [Hubáček, 1995]. Les poudres de bore-carbone-azote sont préparées par nitruration de l'acide borique simultanément avec la carbonisation de saccharose dans de l'urée fondue puis pyrolyse à 1500°C. A partir des analyses chimiques et par spectroscopie infrarouge, les chercheurs ont pu caractériser l'influence de la proportion des précurseurs sur le contrôle du ratio BN/C dans les poudres obtenues. Le matériau obtenu de formule chimique, BC<sub>4</sub>N est turbostratique (DRX) et ne contient ni carbone libre, ni nitre de bore. Une structure 'en sandwich' où des couches de nitre de bore sont insérées entre des couches de graphite est proposée suite à l'interprétation des spectres IR. Le spectre IR du nitre de bore présente deux bandes d'absorption à 1375 et 815 cm<sup>-1</sup> décrites comme les modes de vibration intra-plan et inter-plans. Dans le matériau BC<sub>x</sub>N élaboré, à mesure que le pourcentage en

carbone augmente la bande à  $815\text{cm}^{-1}$  diminue jusqu'à disparaître quand la composition atteint  $\text{BC}_4\text{N}$ . Les auteurs concluent de leurs expériences que les phases B-C-N élaborées ont une structure en alternance de feuillets de graphène et de nitrure de bore hexagonal, la position des feuillets de graphène empêchant la réalisation des interactions inter-plans de nitrure de bore.

Plus récemment, Sauter et al. [Sauter, 2002] ont élaboré des céramiques B-C-N à partir d'un précurseur polymérique contenant les trois éléments. Les matériaux obtenus à partir de poly(boroséquicarbodiimide) de formule  $[\text{B}_2(\text{NCN})_3]_n$  se sont avérés être amorphes (DRX et diffraction des neutrons) avec une structure hexagonale à courte distance similaire à celle du graphite. Des analyses RMN, sensibles aux environnements à courte distance, ont de plus montré que le bore est préférentiellement lié à l'azote. La présence de domaines de nitrure de bore et de carbone amorphe distincts a ainsi été mise en évidence. En 2003, Völger et al. ont travaillé sur l'élaboration de B-C-N par voie sol-gel à partir d' $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$  et de bis(triméthylsilyl)carbodiimide,  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NCN}-\text{SiMe}_3$  dans du THF ou du toluène ou sans aucun solvant. Les auteurs concluent sur le fait que cette phase  $\text{B}_4\text{CN}_4$  pourrait être un précurseur amorphe intéressant du point de vue de la synthèse sous haute pression de phases B-C-N cristallisées [Völger, 2003].

Des recherches ont aussi porté sur des précurseurs permettant d'apporter à la fois le bore et l'azote comme la borazine ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ) et les alkylaminoboranes ( $\text{R}_3\text{N.BH}_3$ ) comme le triméthylamine borane (TMA<sub>B</sub>,  $(\text{CH}_3)_3\text{N.BH}_3$ ) et le triéthylamine borane (TEAB,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N.BH}_3$ ) [Levy, 1995], [Blaake, 2010].

C. Lorrette, thèse 2007 au Laboratoire des Composites ThermoStructuraux [Lorrette, 2007], a déposé du BN sur des fibres de carbone à partir d'un dérivé de la borazine,  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ . Il a utilisé le TriDiMéthylAminoBorane, TDMAB de formule brute  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  connu dans la littérature pour l'obtention de couches pures et homogènes. Il est généralement employé avec de l'ammoniac de manière à accroître la source en azote et pour favoriser le départ de son groupement amine pour le dépôt de BN. En ce qui concerne la croissance d'un revêtement de B-C-N, l'avantage principal de ce composé est qu'il permettrait d'apporter à la fois les atomes B, C et N sans être ni corrosif ni toxique. De plus l'absence de composé halogéné permet d'éviter tout risque de dégradation chimique des fibres traitées. Le TDMAB est un précurseur liquide qui se décompose au contact de l'oxygène. Il est nécessaire de chauffer à au moins 35°C le précurseur est nécessaire pour atteindre la tension de vapeur favorable au dépôt. La vapeur de TDMAB est ensuite acheminée dans le réacteur par un flux contrôlé de  $\text{H}_2$ .

### *2.3.3 Elaboration par LP-CVD de phases B-C-N pour des applications d'interphases dans les composites à matrice céramique*

#### *2.3.3.1 Elaboration et caractérisation microstructurale des dépôts B-C-N*

##### *2.3.3.1.1 Introduction*

Les matériaux hybrides carbone - nitrure de bore hexagonal présentent des propriétés de résistance à l'oxydation améliorées par rapport au pyrocarbone et au nitrure de bore élaborés à basse température. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris d'élaborer des films minces de B-C-N par dépôt

chimique en phase vapeur sur des fibres Si-C-O de première génération à une température comprise entre 950 et 1100°C et selon le procédé de F. Saugnac et al. [Saugnac 1990a]. Les solutions solides sont obtenues par la décomposition et la réaction du mélange gazeux de  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$  et de  $\text{C}_2\text{H}_2$  dilués dans  $\text{H}_2$ .

### 2.3.3.1.2 *Les travaux de Saugnac, influence des paramètres de dépôts*

F. Saugnac explique que pour aboutir à l'élaboration de solutions solides de carbonitrure de bore, les mécanismes de dépôt de nitride de bore et de pyrocarbone doivent être couplés. L'objectif de sa thèse était alors de déterminer les conditions les plus appropriées à la pyrolyse simultanée de l'acétylène et du mélange d'ammoniac et de trichlorure de bore. Ces précurseurs gazeux ont été sélectionnés pour leur forte réactivité. F. Saugnac note que  $\text{BCl}_3$  réagit très rapidement avec  $\text{NH}_3$  pour donner un important dépôt de BN et que l'acétylène est l'hydrocarbure qui se décompose avec le meilleur rendement en carbone. Par ailleurs, il précise que sa décomposition est accélérée en présence de chlore. Cependant, nous avons pu remarquer que le rendement en carbone déposé à 1100°C est très faible même sans aucune dilution dans un gaz vecteur. Dès l'ajout de  $\text{BCl}_3$  dans le réacteur, la pyrolyse de l'acétylène est sensiblement activée et un dépôt de pyrocarbone dopé au bore est obtenu. Le trichlorure de bore participe donc à la fois à la réaction de formation de nitride de bore hexagonal et à la pyrolyse de l'acétylène dans le four d'élaboration de phases B-C-N.

F. Saugnac décrit dans son mémoire [Saugnac, 1990a] les différentes phases obtenues, leur composition et leur morphologie. Il montre que le temps de séjour ainsi que la nature du gaz diluant sont des paramètres primordiaux pour l'élaboration de films minces de B-C-N à partir de  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$  et de  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Les premières tentatives de dépôts ont conduit F. Saugnac et son équipe à la synthèse de films minces par réaction hétérogène au niveau du substrat au début de la zone chaude. Les gaz réactifs étaient alors dilués dans le diazote ou l'hélium. Ces films se sont avérés être biphasés et contenaient principalement du nitride de bore avec 15% de carbone (DRX et XPS). Le deuxième type de dépôt, en sortie de la zone chaude, ressemblaient plutôt à du noir de carbone mais était bien plus compact. Des analyses par MET ont montré que ces dépôts étaient bien des agrégats de particules élémentaires de 'noir de B-C-N' dont la germination et la croissance se font en phase homogène.

Généralement, lorsqu'un hydrocarbure est pyrolyisé en traversant un tube chauffé, il existe un temps de séjour critique, à partir duquel des particules de carbone apparaissent par nucléation en phase homogène, lié à la forte probabilité de contact entre les molécules. Le temps de séjour est le paramètre clé qui permet, entre autre, de contrôler la compétition entre la synthèse de noir de carbone et le dépôt de pyrocarbone. B. Maquin et al. [Maquin, 1998], [Maquin, 2000] ont travaillé à la synthèse de poudres de carbonitrure de bore par nucléation en phase homogène. B. Maquin et al. ont procédé par étape à la synthèse de noir de carbone à partir d'acétylène et de dihydrogène, de poudres de C(B) à partir d'acétylène et de trichlorure de bore et de dihydrogène puis de nucléus de nitride de bore avec  $\text{NH}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  et  $\text{H}_2$  avec pour objectif de déterminer les conditions d'élaboration optimales de 'noirs de B-C-N'. Les analyses par XPS des nucléus de B-C-N ont montré que ces matériaux sont biphasés. Ce résultat peut être expliqué par la différence de réactivité entre les réactions de formation de liaisons B-N et B-C. Les phases gazeuses composées de  $\text{BCl}_3/\text{NH}_3$  réagissent à plus basse température que le

mélange  $\text{BCl}_3/\text{C}_2\text{H}_2$ , ainsi des nucleus de BN peuvent apparaître pour des temps de séjour beaucoup plus courts. Le trichlorure de bore restant et les sous-chlorures peuvent ensuite réagir avec l'acétylène pour des temps de séjour plus longs formant une couche de BC(N) recouvrant un cœur de particules composés de nitride de bore. Des expériences complémentaires ont été effectuées, elles montrent bien la maturation de la phase gazeuse le long du réacteur à l'origine de l'évolution de la composition chimique du dépôt en fonction de la position dans le réacteur.

F. Saugnac a procédé à la réalisation d'une étude thermodynamique aidant à la compréhension des phénomènes à l'équilibre sans pour autant oublier l'importance des facteurs cinétiques dans une réaction de CVD. Il note que l'ammoniac réduit en totalité le trichlorure de bore pour former du BN et conclut qu'un excès d'ammoniac favoriserait l'indépendance des deux réactions (pyrolyse de l'acétylène et réduction du trichlorure de bore par l'ammoniac) et conduirait à la formation de BN et de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en premier puis à un dépôt de carbone (réaction cinétiquement lente). La solution pour coupler les deux mécanismes (pyrolyse de l'acétylène et réduction du trichlorure de bore par l'ammoniac) est de faire intervenir les sous-chlorures de bore dans la décomposition de l'acétylène et ainsi rendre la réaction de pyrolyse de l'acétylène plus rapide. F. Saugnac propose de travailler avec  $\text{BCl}_3$  en excès par rapport à  $\text{NH}_3$  et en présence de dihydrogène, qui favorise la réduction de  $\text{BCl}_3$  et diminue ainsi l'influence de  $\text{NH}_3$ . En conclusion, le mécanisme de formation de solutions solides de carbonitrure de bore passe par la réduction de  $\text{BCl}_3$  en sous-chlorures et par conséquent par une dilution importante des gaz précurseurs dans le dihydrogène.

F. Saugnac définit deux familles de dépôts élaborés à partir de  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{H}_2$ , 1) des dépôts amorphes pour un taux en carbone inférieur à 42% et un rapport B/N égal à 1,43, 2) des solutions solides bien cristallisées de B-C-N avec un taux de carbone supérieur à 60% et un rapport B/N supérieur à 1,87. Il observe que la majorité des dépôts B-C-N cristallisés se concentrent autour d'une composition préférentielle de formule chimique  $\text{C}_5\text{B}_2\text{N}$ . Suite à des caractérisations par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission et spectroscopie des photoélectrons X, il propose un modèle d'arrangement atomique moyen dans lequel la présence de défauts peut être à l'origine de variations de la composition chimique des matériaux caractérisés par microsonde.

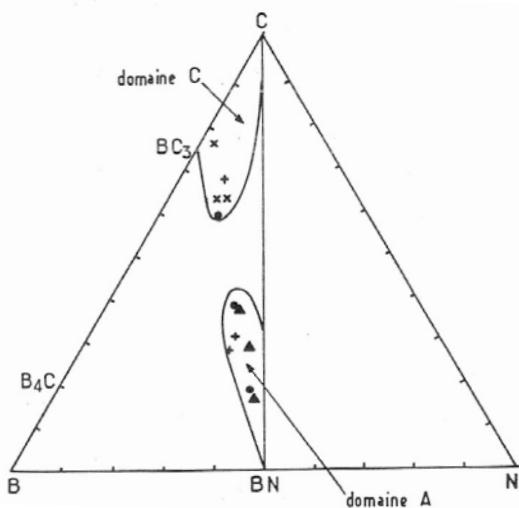


Figure IV-12. Diagramme des compositions des produits B-C-N déposés par F. Saugnac [Saugnac, 1990a]. domaine C correspond à des phases cristallisées, domaine A correspond à des matériaux amorphes caractérisés par DRX

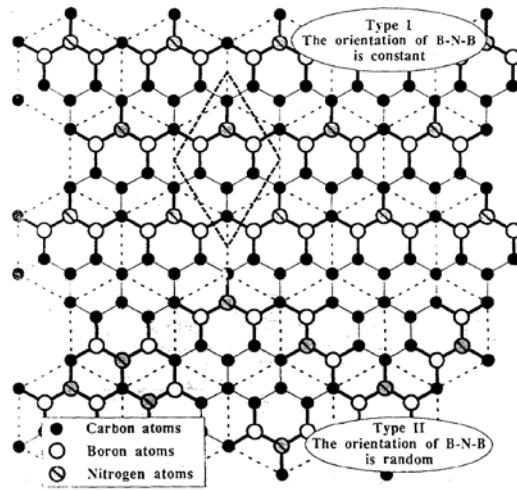


Figure IV-13. Modèle structural des B-C-N appartenant au domaine cristallisé, établi à partir d'une étude par spectroscopie des photoélectrons X. [Saugnac, 1990a]

En conclusion et perspectives de ses travaux de thèse, F. Saugnac propose la mise en place d'une étude paramétrique sur la base d'un plan d'expérience. Quelques années après, ce travail a été réalisé et publié par A. Derré et al. [Derré, 1994], et résumé dans le cadre de la thèse de Filipozzi [Filipozzi, 1994]. L'étude a été menée afin de déterminer les limites de composition atteignables par CVD. Un plan factoriel réduit à 16 expériences a été proposé.

Les cinq variables sélectionnées sont **1)** la température comprise entre 850 et 1175°C, **2)** la pression entre 10 et 60 mbar, **3)** la composition de la phase gazeuse initiale avec la fraction molaire en acétylène comprise entre 0,02 et 0,06, **4)** la fraction molaire en trichlorure de bore comprise entre 0,002 et 0,02. La fraction molaire en ammoniac n'a pas été choisie comme **3<sup>ème</sup>** paramètre de composition à cause de son effet sensible sur la nucléation en phase homogène. **5)** le rapport NH<sub>3</sub>/BCl<sub>3</sub> variant entre 10<sup>-1</sup> et 1. Ainsi la phase gazeuse initiale comporte toujours un excès en espèces précurseurs de bore par rapport aux espèces précurseurs de l'azote.

Les observables sont **1)**  $\Delta m$  (mg.h<sup>-1</sup>) la variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps calculée par la différence de masse avant et après dépôt, **2)**  $t$  (μm.h<sup>-1</sup>) l'épaisseur du dépôt en fonction du temps mesurée par indentation sphérique, **3)**  $a$  et  $b$  les paramètres de composition chimique, celle-ci étant définie par C<sub>a</sub>(BN)<sub>b</sub>B<sub>1-a-b</sub>. Cette formule peut aussi s'écrire sous la forme plus simple C<sub>x</sub>B<sub>y</sub>N<sub>1-x-y</sub> avec  $x = \frac{a}{1+b}$  et  $y = \frac{1-a}{1+b}$ . Les compositions chimiques globales sont obtenues par microsonde (EPMA). L'oxygène a été détecté dans des proportions négligeables et **4)**  $d_{002}$  (nm), la distance entre deux plans de graphène dans la structure turbostratique des solutions solides B-C-N déterminée par diffraction des rayons X sur les dépôts après élaboration.

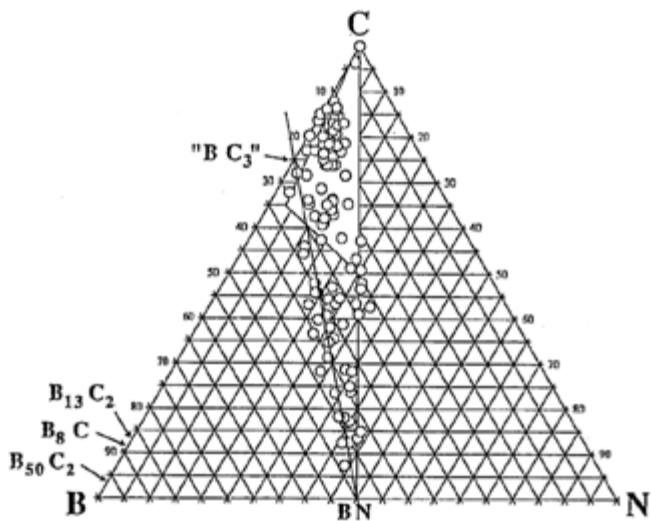


Figure IV-14. Diagramme des compositions des composés B-C-N obtenus par A. Derré [Derré, 1994] dans le cadre d'un plan d'expérience. Les compositions chimiques des phases obtenues appartiennent au domaine ternaire C-BN-‘BC<sub>3</sub>’.

Les conclusions déduites du plan d'expérience sont en bon accord avec les observations de F. Saugnac. Le facteur ayant la plus forte influence sur l'épaisseur du dépôt et la prise de masse est la fraction molaire en trichlorure de bore. Cependant, la différence de classement des échantillons en fonction de la prise de masse ou de l'épaisseur permet de conclure que la densité des revêtements n'est pas constante bien que les dépôts aient toujours un aspect dense, lisse et une teinte métallique. La température est le facteur influençant la valeur du coefficient ‘a’ (C<sub>a</sub>(BN)<sub>b</sub>B<sub>1-a-b</sub>). Plus la température est élevée, plus ‘a’ est grand. Cela met en évidence que la pyrolyse de l'acétylène est fortement activée thermiquement et conduit à l'incorporation de carbone dans les dépôts.

Le coefficient ‘b’, moins dépendant de la température est influencé par le rapport NH<sub>3</sub>/BCl<sub>3</sub>. Ces résultats montrent à quel point les deux processus (la pyrolyse de l'acétylène activée par le trichlorure de bore et le dépôt de nitre de bore hexagonal) sont différents cinétiquement.

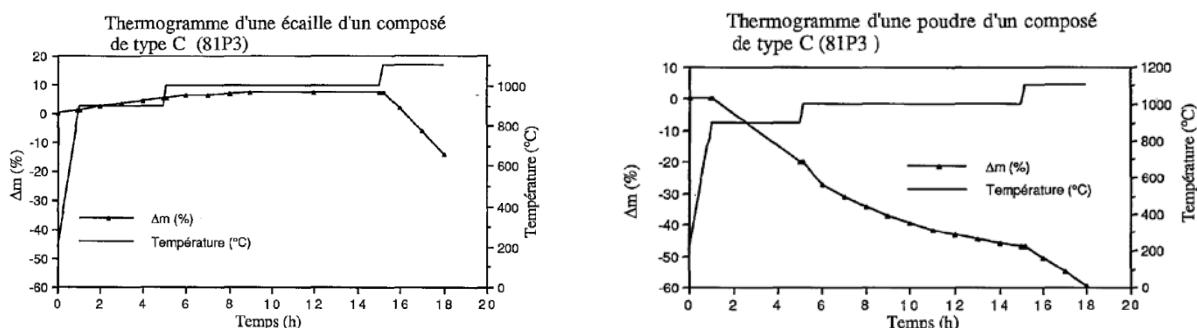
De plus, la question d'une réelle solution solide de B-C-N est soulevée. Les matériaux élaborés sont-ils un simple mélange à l'échelle nanométrique de pyrocarbone et de nitre de bore hexagonal ou bien réellement une solution solide de carbone, de bore et d'azote ? Bien que l'ensemble des solutions solides élaborées apparaissent comme monophasées par DRX et ont une structure cristalline hexagonale turbostratique, des analyses complémentaires par spectroscopie Raman et RMN du solide du carbone et du bore ont été menées [Filipozzi, 1994].

Filipozzi et al. ont caractérisé des composés de type BC<sub>3</sub> (B<sub>0,78</sub>C<sub>0,22</sub>) et B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (B<sub>0,22</sub>C<sub>0,71</sub>N<sub>0,07</sub>, B<sub>0,39</sub>C<sub>0,24</sub>N<sub>0,37</sub>) par RMN du solide. Ils partent de l'hypothèse que ces matériaux sont des solutions solides. En analysant BC<sub>3</sub>, (système binaire carbone-bore ne possédant pas d'azote donc facilitant l'interprétation des spectres) les auteurs ont observé un pic asymétrique simulé par un doublet et ont assimilé ce résultat à une interaction dipolaire mononucléaire pour une paire d'atomes de bore. La distance théorique entre les deux raies du doublet a été calculée en fonction de la distance B-B dans

différentes structures envisagées. D'après ces calculs, la structure du composé  $\text{BC}_3$  possédant des paires B-B isolées dans une matrice d'atomes de carbone semble être la plus probable. Le spectre RMN du  $^{11}\text{B}$  du composé  $\text{BC}_3$  est très semblable à celui du carbonitrure de bore riche en carbone. Les auteurs concluent que le bore paraît également se trouver par paire dans le réseau B-C-N. Le carbonitrure de bore pauvre en carbone s'apparentent plutôt à un nitride de bore enrichi en carbone. Son spectre RMN du bore est désommé en un doublet associé aux liaisons B-B et un singulet correspondant à des atomes de bore (1 atome sur 4) ayant comme premiers voisins des atomes de carbone et d'azote. Les auteurs n'écartent pas l'hypothèse d'un mélange multiphasé composé de clusters de nitride de bore mélangés à du carbone fortement enrichi en bore dans le cas des dépôts pauvres en carbone.

### 2.3.3.2 *Etude de la résistance à l'oxydation de phases B-C-N*

A la fin de son mémoire de thèse, F. Saugnac montre la stabilité remarquable de ses revêtements en atmosphère oxydante. Il observe à partir d'analyses thermogravimétriques, ATG, que la température de début d'oxydation avoisine les **820-830°C** pour les B-C-N de type cristallin. Ces conclusions sur la stabilité à l'oxydation sont déduites de mesures ATG réalisées sur des écailles et des poudres de dépôts CVD de B-C-N. La vitesse d'oxydation sur les poudres est plus rapide du fait de la plus grande surface spécifique.



Au-delà de 830°C, les thermogrammes ont un profil qui indique une oxydation lente correspondant à la formation d'un film de  $\text{B}_2\text{O}_3$  étanche à l'oxygène autour des écailles. Après une longue période d'exposition à 1000°C ou simplement quand la température augmente, les écailles et les poudres de B-C-N présente un comportement identique au comportement de  $\text{B}_2\text{O}_3$  : le thermogramme révèle une perte de masse progressive à cause de l'évaporation du verre.

Un dernier thermogramme présenté dans la thèse de F. Saugnac montre qu'un traitement thermique de recuit à 1500°C, améliore le comportement en atmosphère oxydante d'un B-C-N cristallin. Le produit présente une structure graphitique contenant environ 62% de carbone. Ces solutions solides de B-C-N cristallisées et recuites présentent une stabilité thermique remarquable jusqu'à 2000°C et des cinétiques d'oxydation beaucoup plus lentes que celles d'un carbone ou même d'un nitride de bore élaboré dans des conditions voisines [Saugnac, 1990]. Les fibres Si-O-C ne supportant pas de telles températures, des traitements thermiques à haute température mais de très courte durée, ont tout de même été envisagés et seront présentés dans le dernier chapitre de cette thèse (**Chapitre VI**).

Par la suite Derré et al. [Derré, 1993] ont mené une étude comparative entre l’oxydation de pyrocarbones dopés au bore, élaborés à partir d’acétylène et de trichlorure de bore, et des solutions solides de B-C-N, élaborées entre 1000 et 1250°C et entre 10 et 60 mbar. Les compositions chimiques étudiées sont les suivantes : une phase de carbonitrure de bore riche en carbone  $C_{0.82}B_{0.14}N_{0.04}$ , une phase riche en bore et en azote  $C_{0.50}B_{0.31}N_{0.19}$  et une phase de pyrocarbone contenant 22 % at. de bore ( $C_{0.78}B_{0.22}$ ). Sous air sec, l’oxydation se produit au-dessus de 800°C avec une cinétique très lente. La formation d’une couche d’oxyde de bore protège l’échantillon jusqu’à 1000°C. Au-dessus de cette température, la volatilisation de  $B_2O_3$  est à l’origine de l’accélération de la vitesse d’oxydation. Le matériau montrant la meilleure tenue à l’oxydation est le dépôt  $C_{0.78}B_{0.22}$ . Les auteurs suggèrent que ce matériau pourrait être une solution à la protection de composites C/C à basse température et pourrait également jouer un rôle d’interphase intéressant.

Les revêtements élaborés sont traités en température (1500, 1750, 2000, 2250 et 2500°C) dans un four résistif en graphite pendant une heure sous flux d’argon à pression atmosphérique. Un suivi de la perte de masse, de l’évolution de la composition chimique et la mesure de la  $d_{002}$  par DRX a été réalisé. Une phase secondaire,  $B_{13}C_2$ , présente dans les dépôts traités entre 1750 et 2250°C, est mise en évidence par DRX. L’intensité de ces pics est très faible par rapport à l’intensité du signal du graphite et présente un maximum pour une température de 2000°C. Les auteurs interprètent cela comme étant un début de formation de la phase  $B_4C$  par diffusion à l’état solide des atomes de bore. Au-dessus de 2400°C, la température d’eutectique  $B_4C-C$ , le diagramme de phase montre qu’une phase liquide peut se former. Cela pourrait engendrer la croissance de micro-domaines enrichis en bore. Les matériaux de l’étude, étant exposés pendant une heure à 2500°C, les auteurs expliquent que cette phase liquide s’est probablement décomposée ou sublimée. En effet, après une heure à 2500°C, les trois matériaux étudiés sont fortement dégradés. La composition mesurée est très proche du graphite dans lequel un faible pourcentage d’atomes de bore est intégré. A. Derré et al. concluent que la microstructure d’une phase de carbonitrure de bore élaborée par CVD entre 1000 et 1250°C et traitée à haute température pourrait évoluer vers une dispersion à l’échelle nanométrique de clusters de nitride de bore et de carbone saturé en bore  $C_{0.98}B_{0.02}$ . Cependant, les pourcentages d’environnements BN calculés sont faibles (3 et 17 %mol.). Cela pourrait expliquer le fait que des doubles pics caractéristiques des phases de BN et de graphite ne sont pas visibles sur les diffractogrammes.

### 2.3.3.3 *Les solutions solides de carbonitrure de bore en tant qu’interphases de CMC*

Les ‘solutions solides’ de B-C-N ont été envisagées en tant qu’interphases déviantes de fissures par la SEP (Société Européenne de Propulsion). Dans un brevet déposé en 1994 [Saugnac, 1994], US Patent 5,334,438, par la Société Nationale Industrielle et Aérospatiale, F. Saugnac explique que l’utilisation d’interphases de carbonitrure de bore dans des composites faits de fibres réfractaires, permet d’augmenter les propriétés mécaniques en générant une interphase fibre-matrice faible et plus résistante à l’oxydation que les interphases de pyrocarbone ou bien de nitride de bore. De plus, les proportions en atome de bore, de carbone et d’azote peuvent être ajustées pour former des films minces de B-C-N sur mesure. F. Saugnac et al. fournissent des précisions sur les gammes de débits et les rapports des débits de gaz utilisés pour revêtir les fibres de carbone et les fibres Nextel. En 1994, un second brevet, US Patent 5,356,727, est déposé par Y. Grenier et al. [Grenier, 1994]. Ce dernier paragraphe a pour objectif de résumer les points importants énoncés dans les deux brevets pour l’élaboration de matériaux B-C-N riches en carbone et cristallisés.

Quand la pression partielle en  $C_2H_2$  est inférieure à celle en  $NH_3$ , on forme deux phases, une de B-C-N et une de BN. Au contraire, quand la pression partielle en  $C_2H_2$  est supérieure ou égale à celle en  $NH_3$  alors une seule phase de B-C-N est formée. Pour une pression partielle en  $C_2H_2$  proche de celle de  $NH_3$ , le B-C-N est amorphe alors que pour une pression partielle cinq fois supérieure, le B-C-N est cristallin.

Les paramètres qu'il sera intéressant de faire varier pour améliorer les propriétés du dépôt de B-C-N sont :

- la pression partielle en ammoniac : sa diminution permet d'obtenir une structure cristalline mieux organisée. Il peut être aussi intéressant d'utiliser des réactifs tels l'acétonitrile ( $CH_3CN$ ) ou des hydrocarbures contenant de l'azote ( $N-(R)(R')$ ) pour éviter d'utiliser l'ammoniac qui a l'inconvénient de favoriser les réactions en phase homogène en réduisant  $BCl_3$  et de former un adduit pouvant conduire à de la nucléation en phase homogène.
- la température de dépôt : la cinétique de croissance est proportionnelle à la température et la quantité de carbone présente dans les dépôts B-C-N augmente quand la température augmente.

Le brevet déposé en 1994 par Y. Grenie et al [Grenie, 1994], concerne la protection contre l'oxydation de composites à fibres de carbone. L'exemple 6 cité dans le brevet donne les conditions opératoires permettant de déposer un B-C-N cristallin, sans oxygène, contenant environ 64% en C, 24% en B et 12% de N. Les conditions à respecter sont les suivantes :

- Température comprise entre 1000°C et 1100°C
- Pression totale de 1,8 kPa
- $BCl_3/C_2H_2 > 1,2$
- $C_2H_2/NH_3 > 2$
- Débit de  $BCl_3$  égal à 1 l/h et débit de  $C_2H_2$  de 0,6 l/h (liés au diamètre libre du tube)
- Dilution des gaz dans l'hydrogène en proportion supérieure à 8
- La vitesse des gaz dans le réacteur doit être de l'ordre de 1m/s

Le dépôt ainsi élaboré correspond à une phase de composition chimique  $C_5B_2N$  ou  $C_6B_2N$  en fonction des conditions. Les auteurs écrivent qu'après deux mois d'exposition sous air à la température ambiante, le revêtement de B-C-N cristallin n'est pas pollué par l'oxygène. Il n'est pas hygroscopique contrairement au B-C-N amorphe.

### 3 Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de regrouper les différentes méthodes d'élaboration, employées ces 40 dernières années, pour synthétiser des revêtements ou des matériaux massifs de carbonitrure de bore. Les techniques de caractérisation employées par les chercheurs ont également été présentées. On pourra retenir qu'il est, de nos jours, encore difficile de distinguer une solution solide ternaire B-C-N, d'un mélange à l'échelle nanométrique de graphite et de h-BN, les deux ayant une structure lamellaire turbostratique.

Le chapitre suivant traite de la réalisation d'un réacteur de CVD permettant l'élaboration de phases de carbonitrure de bore. Nous avons souhaité élaborer des solutions solides ayant une composition chimique proche de la composition  $C_5B_2N$  étudiée par F. Saugnac. En effet, cette solution solide présente des caractéristiques intéressantes pour la réalisation d'interphases de composites à matrice céramique (microstructure lamellaire et bonne tenue à l'oxydation sous air sec pour des températures inférieures à 800°C). L'élaboration par voie gazeuse (CVI) et à une température inférieure à 1100°C de ces revêtements répond également aux contraintes industrielles. La microstructure des matériaux a été caractérisée, leur résistance à l'oxydation en température (450-650°C) sous air sec et sous air humide a été évaluée et pour finir nous avons élaboré et caractérisé, mécaniquement et en durée de vie, des microcomposites à interphases B-C-N.

<b>1</b>	<b>Principe du procédé de CVD/CVI (Chemical Vapor Deposition / Chemical Vapor Infiltration)</b>	<b>163</b>
1.1	<i>Généralités</i>	163
1.2	<i>Mécanisme du dépôt par CVD</i>	163
1.3	<i>Régime chimique vs régime diffusionnel</i>	165
<b>2</b>	<b>Le montage expérimental</b>	<b>165</b>
2.1	<i>Descriptif du montage</i>	165
2.2	<i>Les contraintes expérimentales</i>	170
2.2.1	Contraintes liées au substrat et détermination de la gamme de température de dépôt	170
2.2.2	Contraintes liées au choix des gaz précurseurs et réactions à éviter	170
2.2.3	Contraintes liées à la dimension du réacteur	171
<b>3</b>	<b>Optimisation du procédé</b>	<b>171</b>
3.1	<i>Analyse des résultats de F. Saugnac [Saugnac, 1990a], A. Derré [Derré, 1994] et L. Filipozzi [Filipozzi, 1994]</i>	171
3.2	<i>Expériences préliminaires</i>	173
3.2.1	Régime de dépôt cinétique vs régime diffusionnel	173
3.2.1.1	Influence de la température à pression fixée	173
3.2.1.1.1	Vitesse de dépôt	173
3.2.1.1.2	Evaluation de la composition chimique par microsonde X	174
3.2.1.2	Influence de la température à haute et basse pression (10mbar et 50mbar)	176
3.2.1.2.1	Vitesse de dépôt	176
3.2.1.2.2	Evaluation de la composition chimique et de l'homogénéité des dépôts par spectrométrie d'électrons Auger (SEA)	177
3.2.2	Etude de la maturation de la phase gazeuse le long de la zone chaude	179
3.2.2.1	Etalonnage pour analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) des revêtements B-C-N-(O)	180
3.2.2.2	Profils en composition et en épaisseur	181
3.3	<i>Optimisation de la composition chimique, élaboration à 1025°C et sous 40mbar</i>	184
3.3.1	Influence du débit de trichlorure de bore	184
3.3.2	Influence du débit d'acétylène et d'ammoniac	187
3.3.3	Sélection de quatre revêtements B-C-N à caractériser	189
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>195</b>



## ***CHAPITRE V- MOYEN D'ELABORATION DES DEPOTS DE CARBONITRURE DE BORE HEXAGONAL (B-C-N) - ETUDE DU REACTEUR DE CVD***

Le procédé CVD permet l'élaboration de dépôts solides à partir d'espèces gazeuses. Quand le substrat est poreux, telles les préformes fibreuses ou les mousses, la densification du substrat se fait par une technique dérivée du dépôt chimique en phase vapeur (CVD), appelée infiltration chimique en phase vapeur (CVI). Ce procédé permet d'élaborer des revêtements uniformes et denses, à usage thermomécanique (carbures, nitrides, oxydes...) ou de microélectronique, sur des substrats qui peuvent avoir des géométries complexes.

### ***1 Principe du procédé de CVD/CVI (Chemical Vapor Deposition / Chemical Vapor Infiltration)***

#### ***1.1 Généralités***

Un réacteur de CVD/CVI est constitué d'une enceinte traversée par un flux gazeux entraînant les précurseurs du solide. Ces espèces gazeuses réagissent lorsque suffisamment d'énergie thermique est apportée pour activer les réactions chimiques. Cette énergie d'activation est, en CVD/CVI thermique, apportée par le chauffage du substrat et éventuellement des parois du réacteur. Si le substrat réagit lui-même avec les espèces gazeuses, on parle alors de CVD réactive. Deux configurations de réacteurs existent. Dans le cas des fours à parois froides, seul le substrat est porté en température, par induction par exemple. Cette configuration permet de limiter les réactions en phase homogène (dans la phase gazeuse) et les dépôts sur les parois du réacteur. Cependant, il existe des gradients de température élevés et donc de forts courants de convection. Dans le cas des fours à parois chaude, le chauffage du substrat est obtenu principalement par conduction via la phase gazeuse et par rayonnement. La température des parois du réacteur est alors voisine de celle du substrat. Cette configuration permet de réduire les gradients thermiques mais la contribution des réactions chimiques en phase homogène est très importante et un dépôt solide se forme sur les parois chauffées du réacteur. Malgré une consommation élevée en espèces réactives, ce dernier type de réacteur est préférentiellement utilisé pour la CVI car il permet l'obtention d'une phase gazeuse de composition uniforme autour des pièces à infiltrer. Un réacteur à parois chaudes, chauffé par induction, a été utilisé dans le cadre de nos travaux.

#### ***1.2 Mécanisme du dépôt par CVD***

Le mécanisme du dépôt par CVD met en jeu des processus physico-chimiques complexes, schématisés en **figure V-1.** par le transfert des réactifs initiaux et des espèces intermédiaires créées en phase gazeuse, vers le substrat chaud à travers la « couche limite ». Le terme général de « couche limite » est défini comme la zone près du substrat où à la fois la vitesse des gaz et les concentrations des espèces gazeuses diffèrent de façon importante de celles de la phase gazeuse prise dans son ensemble (i.e. il regroupe à la fois la notion de couche limite dynamique et de diffusion)

Les différentes étapes du mécanisme sont les suivantes :

1a-Transport par convection forcée des gaz jusqu'à la zone chaude. b-Eventuellement, décomposition du(des précurseur(s) gazeux pour former des composés intermédiaires réactifs (processus de maturation),

2-Transport par diffusion à travers la couche limite des espèces réactives de la phase gazeuse (précurseur(s) et/ou intermédiaires) vers la surface du substrat,

3-Réactions chimiques à la surface du substrat (hétérogènes), qui peuvent se découpler successivement en :

- adsorption des espèces réactives à la surface du substrat,
- diffusion et réaction de surface entre espèces adsorbées, et/ou entre espèces adsorbées et espèces gazeuses,
- désorption des produits gazeux de réaction.

4-Transport des produits gazeux de réaction à travers la « couche limite »,

5-Transport par convection forcée hors de la zone de dépôt et vers la sortie du réacteur des produits de réaction et des précurseurs n'ayant pas réagi.

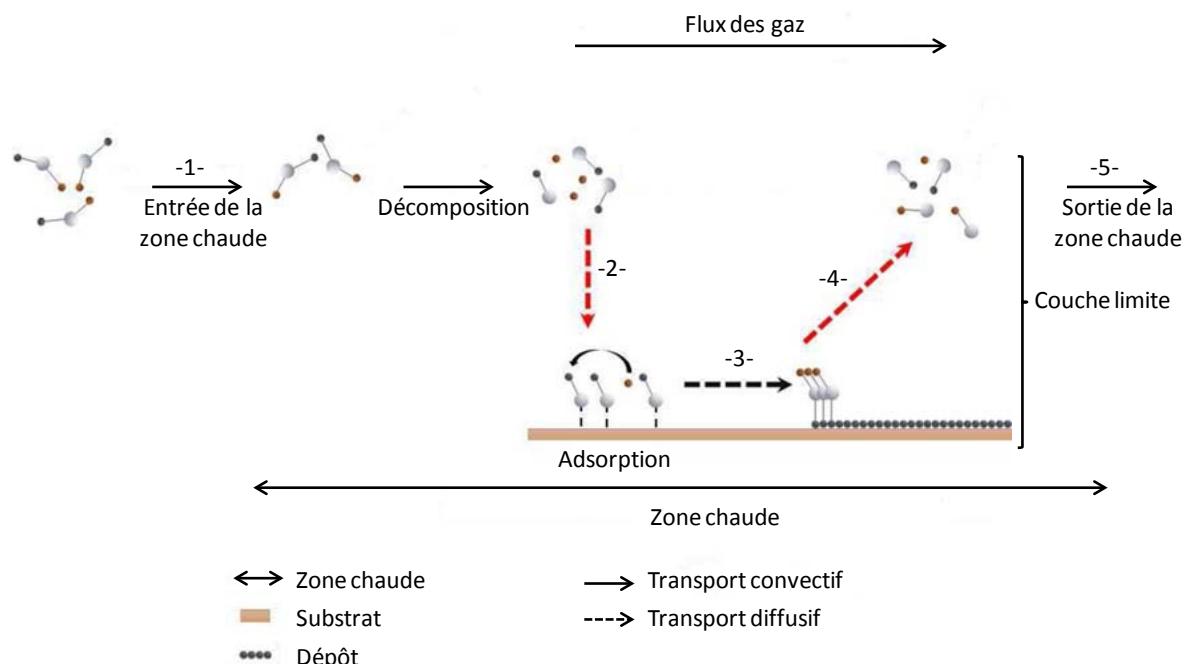


Figure V-1. Représentation schématique du procédé CVD

### 1.3 Régime chimique vs régime diffusionnel

Lorsque la vitesse de croissance du dépôt est limitée par les réactions chimiques, le système est dit en régime chimique ou régime cinétique. C'est le cas lorsque les étapes 1b ou 3, associées à des réactions chimiques, sont limitantes. Ce cas de figure est rencontré plutôt à basse température, basse pression et pour un débit total élevé (apport de matière suffisant). Les vitesses de dépôts sont lentes dans cette configuration. A plus haute température, les réactions chimiques se font plus rapidement et c'est le transfert de masse qui devient l'étape la plus lente. Dans le cas où une des étapes, régies par des processus de transport est limitante, telles les étapes 1a ou 2 du mécanisme, on parle de régime de transfert de masse ou de régime diffusionnel si 2 est limitante.

L'élaboration de revêtements denses, de composition et d'épaisseur uniformes par CVD et la densification à cœur de préformes fibreuses par CVI (les espèces réactives devant diffuser au sein de la porosité avant de réagir pour éviter leur obstruction) n'est possible qu'en régime de limitation par les réactions chimiques en phase hétérogène. Ce régime est favorisé dans des conditions de basse pression (de façon générale  $< 10\text{mbar}$ ), de basse température ( $< 1000^\circ\text{C}$ ) et pour des débits de gaz à la fois suffisamment élevés pour permettre un apport de matière suffisant, et suffisamment faible pour assurer une maturation adéquate de la phase gazeuse.

## 2 Le montage expérimental

### 2.1 Descriptif du montage

Le réacteur à parois chaudes utilisé pour le dépôt de B-C-N qui a été spécialement conçu pour cette étude, est vertical et les gaz sont introduits par le bas du four et pompés par le haut. Cette configuration permet de limiter la convection et d'assurer un écoulement laminaire des gaz. Le chauffage de la zone chaude du réacteur est assuré par un tube en graphite porté à haute température par induction haute fréquence via une spire inductrice générant un champ électromagnétique oscillant. Un système de double paroi de silice constitué de deux tubes coaxiaux de dimension (notée  $\varnothing_{\text{int}} \times \varnothing_{\text{ext}} \times H$  (mm)) : pour le tube extérieur  $36 \times 40 \times 500$  et le tube intérieur  $24 \times 28 \times 611$ , qui permet d'isoler le suscepiteur en graphite (tube de dimension  $30 \times 35 \times 90$ ) de la zone de dépôt. Les précurseurs gazeux sont ainsi introduits dans le tube central et un flux d'argon de débit légèrement supérieur au débit des précurseurs (gaz vecteur et réactifs) est envoyé dans la double paroi de silice. Cette précaution a été prise pour éviter qu'il ne se forme un dépôt à la surface du suscepiteur en graphite, ou que celui-ci ne soit attaqué par l'ammoniac. Nous avons schématisé en rouge l'arrivée de la ligne d'argon entre les deux tubes de silice (**Figure V-3.**). Le suscepiteur en graphite centré dans l'inducteur (spire en cuivre refroidie par circulation d'eau) est soutenu par un thermocouple de type K, schématisé en rose, venant se positionner au centre du suscepiteur (**Figure V-2.**). Le thermocouple est relié à un régulateur (Eurotherm) pilotant le générateur HF.

Le débit des gaz réactifs est contrôlé au moyen de débitmètres massiques (Brooks mass flow controller 5850 TR Series pour  $\text{H}_2$ , Brooks Delta Smart II mass flow pour  $\text{BCl}_3$ , ASM mass flow controller AFC-260 pour  $\text{NH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) étalonnés pour chacun des gaz ( $\text{BCl}_3$ -100sccm,  $\text{NH}_3$ -25sccm,  $\text{C}_2\text{H}_2$ -55sccm et  $\text{H}_2$ -2500sccm) et un débitmètre à bille permet de réguler le débit d'argon à introduire dans

la double paroi de silice (débit maximum d'argon 1000sccm). Dans le cas du trichlorure de bore, gaz corrosif, un système de purge par l'hydrogène a été mis en place. (Un nettoyage après chaque utilisation du débitmètre massique de trichlorure de bore a été effectué pour protéger l'équipement en cas de contact avec l'oxygène de l'air.)

Les gaz en sortie de réacteur sont aspirés par une pompe à palettes (Alcatel) protégée de la corrosion par un système de pièges cryogéniques qui permet de condenser la plupart des réactifs et produits de réaction excepté H<sub>2</sub>. (La pompe est vidangée et nettoyée régulièrement.) Après évaporation des condensats à température ambiante, les pièges cryogéniques sont nettoyés à l'eau et séchés après chaque utilisation. La régulation de pression est effectuée par une électrovanne (MKS Control Valve), placée à l'entrée de la pompe, reliée à un capteur de pression (Keller 0-1000Torr) et à un régulateur de pression (MKS 600 series Pressure Controller). La précision du capteur de pression est de l'ordre de la dizaine de Pascal.

Le substrat est suspendu par le haut du réacteur grâce à un monofilament de SiC (SCS-6 Textron, Ø=140µm) qui maintient également un système d'écrans anti-rayonnement permettant d'augmenter la longueur de la zone chaude. L'ensemble du système de suspension est réalisé en graphite et en carbure de silicium. Les différentes pièces sont assemblées avec de la colle à base de carbone (CM34, GraphTech). Un feutre isolant en aluminosilicate a aussi été positionné entre la paroi externe du tube extérieur et la bobine inductrice pour limiter les pertes de chaleur par rayonnement (feutre blanc aux extrémités de couleur marron sur les photographies (**Figure V-4**)). Ce système permet d'avoir une zone chaude isotherme (+/-10°C) de 4cm de long. Des profils thermiques ont été réalisés à différentes température (950-1100°C), différentes pressions (10-50mbar) et différents débits d'hydrogène (245sccm et 415sccm). Un système de passage étanche permettant de faire glisser un thermocouple au travers d'un obturateur a été utilisé pour réaliser les profils thermiques. Ces mesures nous ont permis de conclure que la longueur de la zone chaude ne varie pas sensiblement en fonction de ces paramètres. Nous avons également étudié l'influence de l'épaisseur de carbonitrure de bore déposé sur les parois du tube de silice sur l'écart de température entre la consigne et la mesure au centre de la zone chaude. Ces mesures préliminaires ont montré qu'il pouvait y avoir jusqu'à 17°C d'écart entre une mesure de température, prise au centre de la zone chaude, quand le tube est neuf et propre et une mesure prise quand il a déjà servi à plusieurs reprises. Le vieillissement du thermocouple a été également surveillé et des profils thermiques ont été réalisés régulièrement durant toute la période d'élaboration de matériaux.

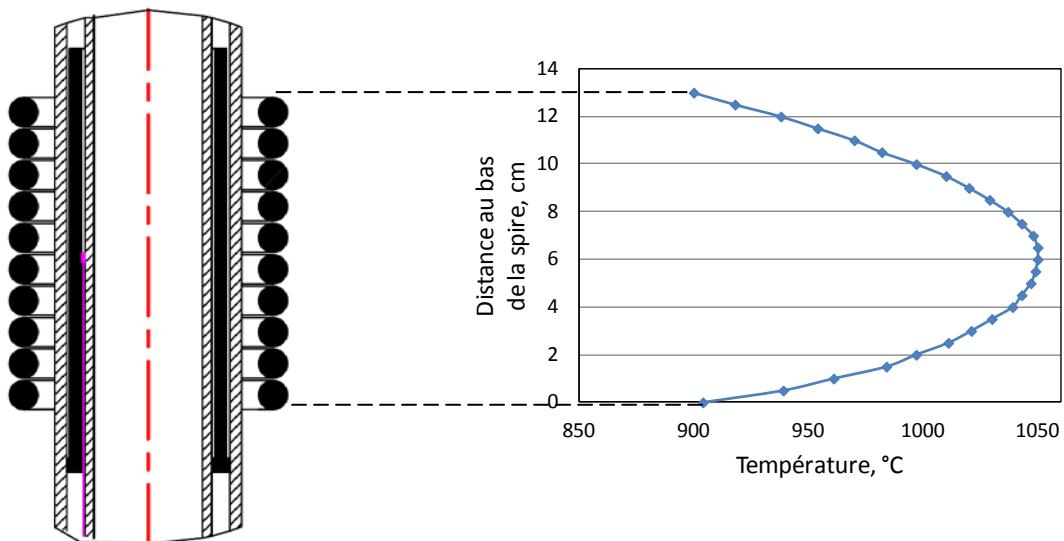


Figure V-2. Profil thermique mesuré au centre du tube intérieur du réacteur. Le débit d'hydrogène est de 415 sccm, la pression totale de 40 mbar et la température lu au centre de la zone chaude du réacteur de 1050°C pour une température de consigne (thermocouple positionné dans le suscepteur) de 1068°C.

Il est à noter que le profil thermique est parfaitement symétrique et centré par rapport à la spire, y compris pour un débit élevé de 415 sccm.

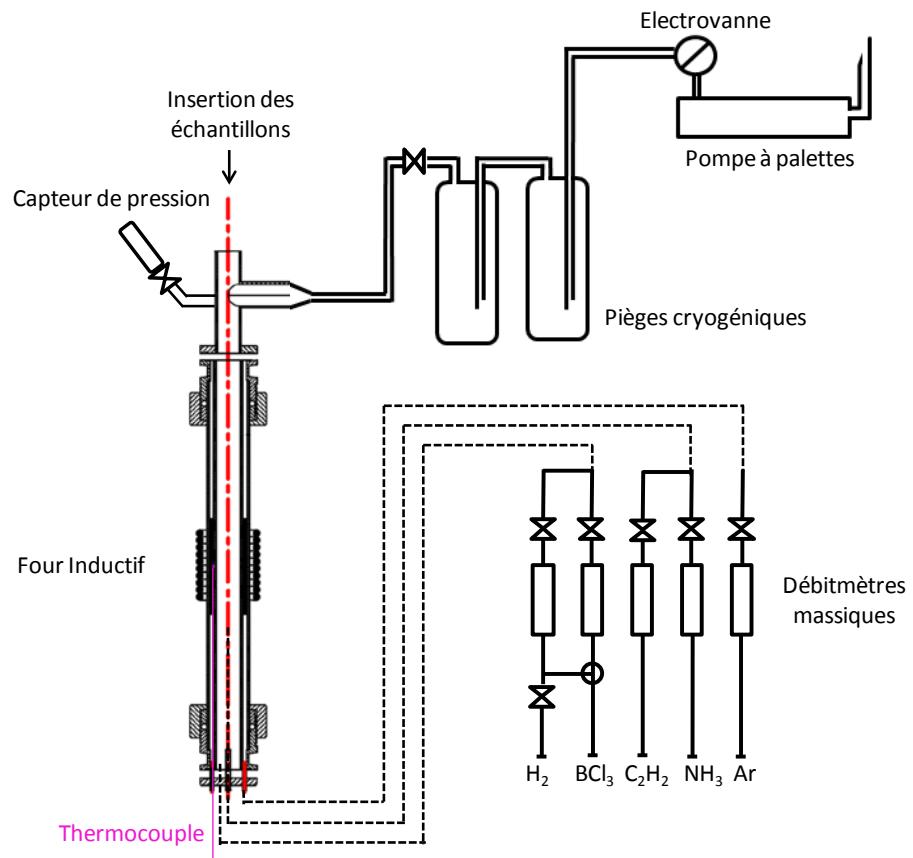


Figure V-3. Représentation schématique du réacteur de CVD



Figure V-4. Photographies du montage CVD-(B-C-N), LCTS laboratoire 74

## 2.2 *Les contraintes expérimentales*

### 2.2.1 *Contraintes liées au substrat et détermination de la gamme de température de dépôt*

Les substrats à revêtir sont des fibres de première génération, Si-C-O. Par conséquent, la première des contraintes est de ne pas dépasser une température d'élaboration de 1100°C pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques des fibres Nicalon et Tyranno (**Chapitre I** de ce mémoire). Nous avons principalement travaillé sur des fibres Nicalon NLM202 dans le cadre de l'optimisation des paramètres de dépôt des revêtements B-C-N.

Comme l'a fait remarquer F. Saugnac [Saugnac, 1990a], les précurseurs du nitrure de bore (BCl<sub>3</sub> et NH<sub>3</sub>), réagissent de manière très rapide par réduction du chlorure par l'ammoniac dès les basses températures, alors que la formation du carbone, qui est issue de la décomposition thermique d'un hydrocarbure (ici l'acétylène), est un processus lent et complexe. La pyrolyse de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> étant extrêmement lente au dessous de 800°C et la réaction de réduction de BCl<sub>3</sub> par NH<sub>3</sub> étant très rapide au-dessus de 1100°C, nous avons choisi de travailler dans la gamme de température 950-1100°C.

De plus, F. Saugnac affirme que « pour obtenir une solution solide, il faut faire en sorte que ces deux réactions soient simultanées (pour ne pas obtenir du nitrure de bore pour des temps de séjour courts puis du carbone pour des temps de séjour long) et couplées (pour avoir une solution solide et non un mélange de nitrure de bore et de pyrocarbone) » [Saugnac, 1990a]. La nature des dépôts est sensible aux paramètres d'élaboration (température, pression, temps de séjour, débits des gaz, pressions partielles en réactifs, dilution des réactifs dans le gaz vecteur) et leur maîtrise apparaît comme absolument nécessaire.

### 2.2.2 *Contraintes liées au choix des gaz précurseurs et réactions à éviter*

Les espèces présentent dans la phase gazeuse en quantité non négligeable, énumérées par F. Saugnac [Saugnac, 1990] suite à une étude thermodynamique, sont les suivantes :

H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, BCl, BCl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, HBCl<sub>2</sub>, HCl, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Cl et H

Une réaction parasite de BCl<sub>3</sub> avec NH<sub>3</sub> est susceptible de se produire dès les basses températures pour former des composés solides (HCl, formé par la réaction de BCl<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>, et NH<sub>3</sub> réagissent pour former NH<sub>4</sub>Cl solide). De plus l'additif Cl<sub>3</sub>B[]:NH<sub>3</sub> peut aussi se former à basse température. Pour éviter la formation de ces espèces, Kaner et al. [Kaner, 1987] ont introduit l'ammoniac directement dans la zone chaude. Saugnac et al. [Saugnac, 1990a] ont procédé de manière similaire en apportant l'ammoniac au voisinage de la zone chaude « grâce à un petit tube coaxial au tube réacteur ». Cet ajustement du procédé CVD ayant fait ses preuves pour éviter de former le chlorure d'ammonium en amont dans le réacteur, nous avons adopté une configuration similaire. L'ammoniac est ainsi apporté par un tube en acier inoxydable, positionné environ 1cm plus bas que le bas du suscepteur en graphite. Cette configuration est fixe et a été conservée tout au long de ce travail.

Les auteurs précisent également que le mélange entre l'acétylène et trichlorure de bore doit être réalisé bien avant la zone chaude du réacteur pour éviter la formation prédominante de h-BN dans la zone

chaude [Kaner, 1987]. Cependant, l'acétylène (triple liaison) est aussi un réducteur des chlorures (réaction acide-base au sens de Lewis) et sa forte réactivité à température ambiante avec le trichlorure de bore (lacune électronique) peut entraîner la formation de complexes solides. Après avoir observé la formation de composés solides dans la ligne du panneau de gaz où se mélangent à température ambiante  $C_2H_2$ ,  $BCl_3$  et  $H_2$ , nous avons choisi d'éviter le contact entre le trichlorure de bore et l'acétylène avant la zone chaude. Ainsi l'ammoniac et l'acétylène sont acheminés par le même tube en acier inoxydable, directement à proximité de la zone chaude, alors que le trichlorure de bore mélangé au dihydrogène dès le panneau de gaz est introduit au niveau de l'obturateur du bas du réacteur.

### 2.2.3 *Contraintes liées à la dimension du réacteur*

La dimension de la zone chaude du réacteur est limitée latéralement à 24mm par le diamètre du tube intérieur et à environ 40mm dans sa longueur par le profil de température (zone homogène en température à  $+/-10^{\circ}C$ ). Nous avons conçu des cadres en graphite, supports de nos substrats, aux dimensions de la zone chaude. Afin de s'assurer de la reproductibilité des essais, en termes de surface de dépôt, six fils de Nicalon NLM202 et deux monofilaments de carbure de silicium (SCS-6) étaient collés à la colle de carbone sur le cadre réservé à l'essai.

## 3 *Optimisation du procédé*

### 3.1 *Analyse des résultats de F. Saugnac [Saugnac, 1990a], A. Derré [Derré, 1994] et L. Filipozzi [Filipozzi, 1994]*

F. Saugnac a mis en évidence l'importance du temps de séjour des réactifs dans la zone chaude sur la texture et la composition des films de carbonitrure de bore. Dans sa thèse, il propose un mécanisme de dépôt qui est fonction de la position de l'échantillon dans le réacteur et donc du temps de séjour ce qui traduit la maturation de la phase gazeuse. Il note que pour favoriser les réactions en phase hétérogène à l'origine du dépôt de films minces, il est nécessaire de diminuer le temps de séjour des espèces réactives en diluant le mélange gazeux. Il propose alors le dihydrogène comme gaz de dilution qui présente l'avantage d'être un gaz réducteur.

Guidée par les conclusions et les remarques de la thèse de F. Saugnac et contrainte par les dimensions de notre réacteur, nous avons tout d'abord choisi de fixer la température à  $1000^{\circ}C$  et la pression à 50mbar. Dans les gammes de température et de pression explorées ( $950$  à  $1100^{\circ}C$  et  $10$  à  $50$ mbar), la température influe peu sur le temps de séjour alors que l'effet de la pression n'est pas négligeable dans notre système (petit volume). Nous avons conservé pour cela (pour ne pas trop réduire le temps de séjour) une pression de travail légèrement plus élevée que celle utilisée par F. Saugnac et al. [Saugnac, 1990]. Ainsi pour un débit total de gaz réactif de 500sccm nous obtenons un temps de séjour total ( $\tau$ ) des gaz dans la zone chaude de 25ms, bien inférieur à la seconde comme le préconise F. Saugnac. En diminuant le débit des gaz par deux, le temps de séjour des gaz est multiplié par deux. On obtient ainsi un temps de séjour de 50ms pour un débit total de 250sccm.

$$\tau(s) = \frac{v}{D_{tot}} \frac{P}{P^{\circ}} \frac{T^{\circ}}{T} * 60 \quad \text{Equation V-1.}$$

Avec  $v$  (cm<sup>3</sup>) le volume de la zone chaude,  $D_{tot}$  (cm<sup>3</sup>/min) le débit total des gaz dans les conditions standards,  $T$  (K) et  $P$  (mbar) la température et la pression au cours de l'expérience et  $T$  (K) et  $P$  (mbar) la température et la pression dans les conditions standards. Le volume considéré est celui de la zone chaude (à +/-10°C) qui s'étend sur une hauteur de 4cm. Le diamètre du tube central du réacteur est de 2,4cm. Les conditions standards de pression et de température sont T°=298K et P°=1013mbar.

Les détails expérimentaux donnés dans les thèses de F. Saugnac, L. Filippozzi et le travail d'A. Derré nous ont permis de réaliser des films minces de carbonitrures de bore sans trop de difficultés. Nous avons ainsi pu éviter de nous trouver en configuration de nucléation en phase homogène en conservant des fractions molaires de  $BCl_3$ ,  $NH_3$  et  $C_2H_2$  respectivement proches de 0,02, 0,002 et 0,06. Cela correspond à une dilution du volume total des trois gaz par 11 dans le dihydrogène, à un excès d'acétylène par rapport au trichlorure de bore et à un large excès de trichlorure de bore par rapport à l'ammoniac. Saugnac a montré par simulation thermodynamique qu'il n'existe pas d'espèce chlorée autre que  $HCl$  dans la phase gazeuse quand  $BCl_3$  n'est pas en excès par rapport à  $NH_3$  car l'ammoniac est un puissant réducteur qui réagit avec  $BCl_3$  pour former du BN. Par conséquent,  $BCl_3$  et  $BHCl_2$ , qui interviennent dans la décomposition de l'acétylène pour la rendre plus rapide, n'existent dans la zone chaude que pour des forts excès de  $BCl_3$  par rapport à  $NH_3$ .

Tableau V-1. Débit des gaz réactifs lors d'expériences préliminaires

	Haut débit (~500 sccm)	Bas débit (~250 sccm)
$BCl_3$	20	10
$NH_3$	2,4	1,2
$C_2H_2$	55	27
$H_2$	415	195
$Q_{total}$ (sccm)	492,4	233,2
Temps de séjours (ms)	~25	~50

Les débits utilisés lors des premiers essais d'optimisation correspondaient à une dilution du volume total des gaz réactifs par 5,4 dans le dihydrogène avec un débit total d'environ 500sccm dans le cas des expériences avec un haut débit et d'environ 250sccm dans le cas des expériences avec un bas débit. Nous avons volontairement respecté un rapport de 10 entre le débit de trichlorure de bore et celui d'ammoniac et un rapport proche de 3 entre le débit d'acétylène et celui de trichlorure de bore tel que préconisé par L. Filippozzi.

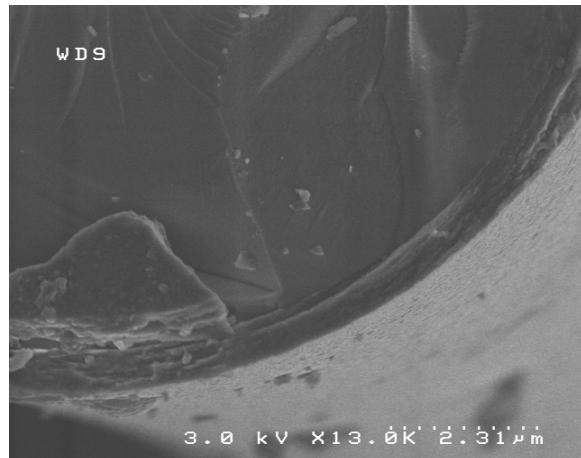


Figure V-5. Observation au MEB d'un dépôt de carbonitrule de bore sur fils de Nicalon NLM202. Le dépôt a été réalisé à 1025°C, sous 40 mbar pendant 30min et avec les débits de gaz précurseurs suivants : NH<sub>3</sub> : 2,4 sccm, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> : 55 sccm, BCl<sub>3</sub> : 20 sccm et H<sub>2</sub> : 415 sccm

### 3.2 Expériences préliminaires

#### 3.2.1 Régime de dépôt cinétique vs régime diffusionnel

##### 3.2.1.1 Influence de la température à pression fixée

###### 3.2.1.1.1 Vitesse de dépôt

L'influence de la température sur la vitesse de dépôt a été étudiée entre 900°C et 1050°C, pour une pression fixée à 50 mbar et pour une durée de dépôt de 30 min. Cette étude a été réalisée sur un ensemble de monofilaments Si-C-O tendus sur des cadres en graphite (configuration CVD). Pour commencer, les épaisseurs de dépôt sont mesurées au microscope électronique à balayage (MEB) sur la section centrale de la fibre Si-C-O placée au centre du cadre, par la suite des profils en composition et en épaisseur ont été réalisés le long de la zone chaude. L'évolution en fonction de la température de l'épaisseur du dépôt a été étudiée pour les deux configurations de débits présentées ci-dessus (**Tableau V-1**). Le tracé des vitesses de croissance dans un diagramme d'Arrhenius, nous a permis de déduire les différents régimes de dépôt et les énergies d'activation apparentes, Ea, du processus (**Figure V-6**).

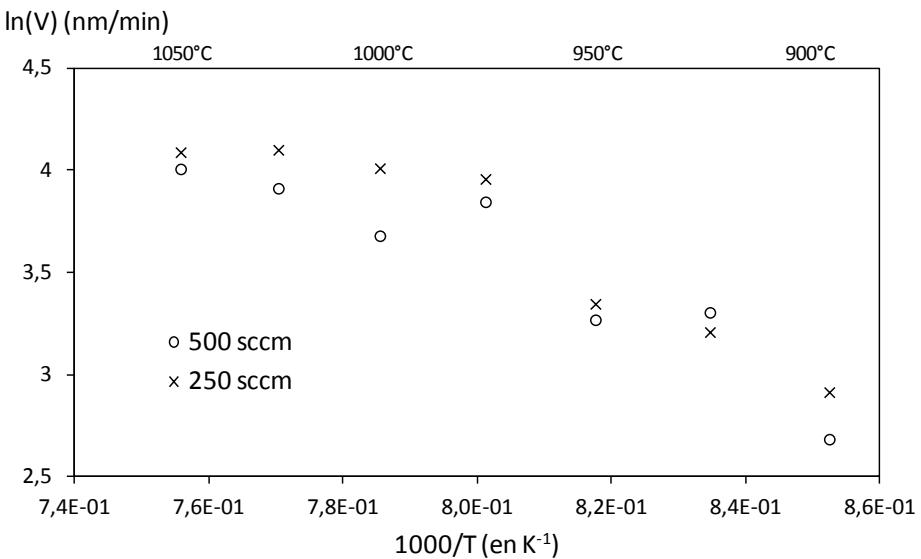


Figure V-6. Diagramme d'Arrhenius de la vitesse de dépôt, influence du débit total des gaz réactifs

Aux plus basses températures ( $T \leq 980^{\circ}\text{C}$ ), la vitesse de dépôt augmente sensiblement avec la température, l'énergie d'activation apparente étant de l'ordre de 150 à 170kJ/mol. Cette évolution traduit un contrôle de la cinétique, au moins partiellement ( $\ln(V)$  ne variant pas strictement linéairement avec  $1/T$ ), par les réactions chimiques. En revanche aux plus hautes températures (980-150°C), la vitesse semble être limitée par les transferts de masse, car elle ne varie pratiquement pas avec la température. A plus haut débit (500sccm), la valeur de la vitesse de dépôt et son évolution avec la température sont assez similaires. La transition entre un régime chimique et un régime de transfert de masse est un peu moins nette. L'évolution de la vitesse de dépôt avec la température semble présenter des minima localement à 950 et 1000°C et un maximum à 975°C. Une seconde expérience a été réalisée à 975 et à 1000°C, afin de mesurer les épaisseurs de dépôt et confirmer ainsi les points singuliers de la courbe. Les valeurs obtenues ne diffèrent que de 200nm environ, ce qui correspond à une erreur relative sur la vitesse de 15% environ, bien inférieure à l'amplitude des variations observées expérimentalement.

Afin de vérifier si l'évolution de la cinétique avait des répercussions sur la nature des dépôts, leur composition chimique a été analysée par microsonde X.

### 3.2.1.1.2 *Evaluation de la composition chimique par microsonde X*

La microsonde X (Cameca SX 100, 7 kV and 10nA) a été étalonnée pour doser précisément les éléments légers. Le bore a été dosé grâce à un étalon de bore pur, le carbone à l'aide d'un échantillon de pyrocarbone et d'un échantillon de graphite POCO massif extrêmement pur. L'azote a été étalonné à partir d'un échantillon de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fritté et sur des échantillons massifs d'AlN et de BN légèrement métallisés. L'échantillon de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a finalement été retenu comme référence de l'azote, l'étape de métallisation de la surface dans le cas d'AlN et BN pouvant être source d'erreurs.

La composition chimique de l'ensemble des dépôts obtenus pour des temps de séjour des réactifs dans la zone chaude de 25ms (Q~500sccm) a été caractérisée par microsonde X. Une série de cinq pointés sur la surface au centre de chaque fibre a été réalisée pour déterminer avec précision la composition chimique des dépôts. L'incertitude de mesure est de l'ordre du pourcent atomique. La surface des dépôts étant suffisamment plane par rapport à la taille de la zone analysée, il n'a pas été nécessaire d'enrober et de polir nos revêtements.

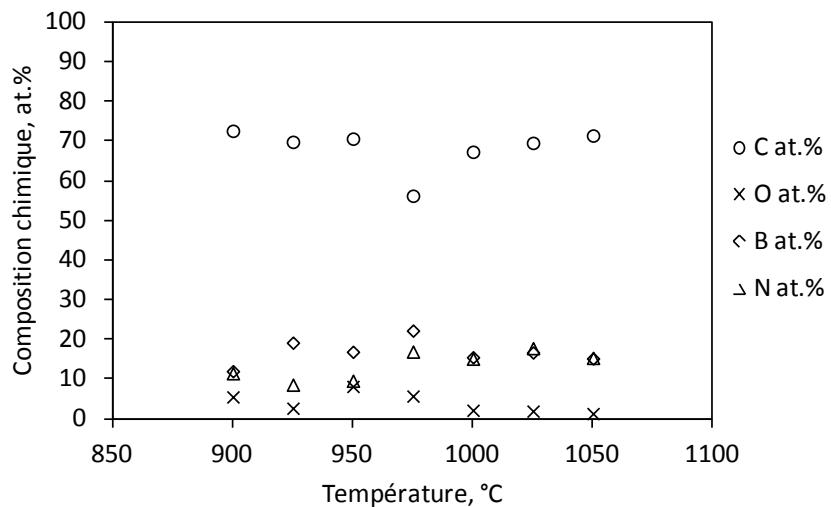


Figure V-7. Composition chimique des dépôts de carbonitrure de bore en fonction de la température. Pression totale de 50 mbar et haut débit (Q~500 sccm)

Dans ces conditions de dépôt, la composition chimique varie peu entre 900°C et 1050°C. On observe seulement une baisse du pourcentage de carbone (de 70 à 55%at.), associée à une légère augmentation du pourcentage en bore et en azote à 975°C (*Figure V-7*). L'analyse d'un second dépôt à 975°C a été réalisée et confirme ce résultat. Cette discontinuité de la composition chimique à 975°C correspond au maximum de la vitesse de dépôt dans le diagramme d'Arrhenius. Il pourrait être associé à un domaine cinétique particulier marquant la limite entre deux régimes de dépôt distincts à basse et à haute température. Son origine n'a pas été encore élucidée.

La décomposition de l'acétylène étant activée thermiquement, nous pensions observer une augmentation avec la température du taux de carbone dans les dépôts. Ces résultats semblent montrer que, dès 900°C, la pyrolyse de l'acétylène est suffisamment avancée pour que le dépôt de carbone soit prépondérant par rapport au dépôt de bore et d'azote, issu de la réduction de  $\text{BCl}_3$  par  $\text{NH}_3$ . Il est probable que la décomposition de  $\text{C}_2\text{H}_2$  en hydrocarbures plus réactifs soit activée par l'ajout de  $\text{BCl}_3$  dans la phase gazeuse. Il paraît donc judicieux de diminuer par la suite le débit d'acétylène pour enrichir les dépôts en bore et en azote.

### 3.2.1.2 Influence de la température à haute et basse pression (10mbar et 50mbar)

#### 3.2.1.2.1 Vitesse de dépôt

L'étude de l'énergie d'activation apparente a été poursuivie pour différentes pressions totales (10mbar, 20mbar, 30mbar et 40mbar) sous les hauts débits et pour des températures comprises entre 975 et 1050°C. La vitesse de dépôt varie significativement avec la pression et devient extrêmement lente pour les basses pressions (**Figure V-8.**). L'énergie d'activation apparente, varie elle-aussi beaucoup en fonction de la pression. Elle est comprise entre 100kJ/mol, pour les expériences à 40mbar, de l'ordre de 170kJ/mol à 30mbar et continue d'augmenter jusqu'à 500 kJ/mol dans le cas des expériences à 10mbar. (On peut noter que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par F. Saugnac dans des conditions de pression et de température similaires.)

Cette évolution de la vitesse de dépôt avec la pression totale suggère d'une part une transition, dans le domaine de température 975-1050°C, d'un régime de transfert de masse à 50mbar à un premier régime cinétique (faiblement activé thermiquement) à 30mbar, puis à un second régime cinétique à 20 et 10mbar, caractérisé par un mécanisme différent, fortement activé par la température.

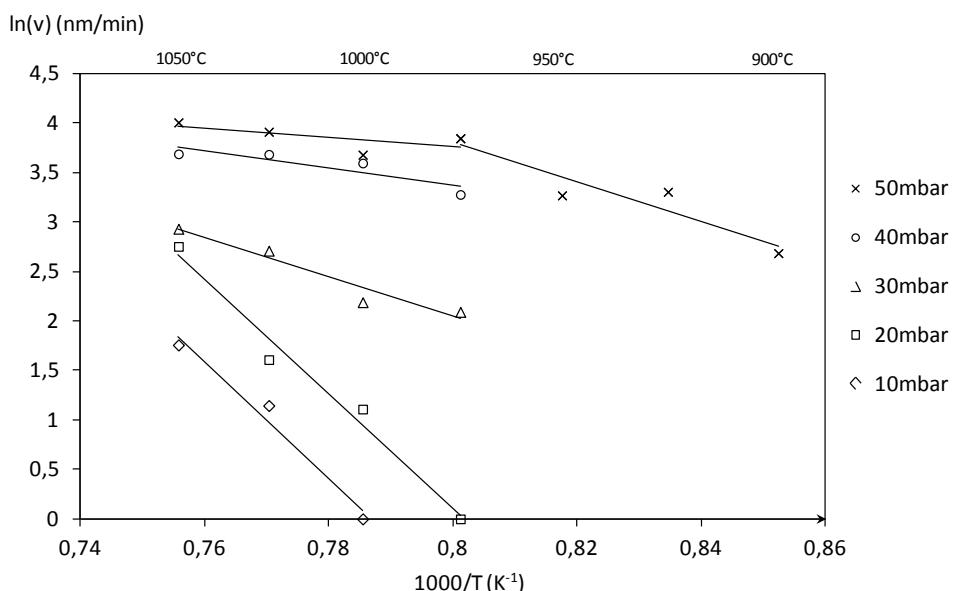


Figure V-8. Diagramme d'Arrhenius : influence de la pression entre 900°C et 1050°C (Q~500sccm)

Les réactions chimiques se produisant au sein du réacteur et à la surface du substrat sont probablement complexes car elles varient avec la température et la pression totale. Des informations complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre la nature des réactions chimiques, notamment hétérogènes, telle l'évolution de la composition chimique du dépôt, en fonction de la température et de la pression. On peut en effet s'attendre, compte tenu de la réactivité des différentes espèces gazeuses (BCl<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>) à une évolution significative de la composition chimique des dépôts selon les différents régimes rencontrés. Quoi qu'il en soit, les conditions nécessaires à une bonne infiltration étant plutôt une faible vitesse de dépôt et un régime limité par les réactions de surface, il paraît préférable de travailler à basse pression et/ou à basse température.

Il est à noter que quelle que soient les conditions, aucun phénomène de nucléation en phase homogène n'a été observé ni même la formation de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 3.2.1.2.2 *Evaluation de la composition chimique et de l'homogénéité des dépôts par spectrométrie d'électrons Auger (SEA)*

L'évolution de la composition chimique en fonction de la pression a été mesurée par SEA (Thermo Microlab 310F, conditions d'analyse 10 kV et 5 nA, décapage  $\text{Ar}^+$  3.5 kV). Les conditions de dépôt étaient les suivantes : débit total d'environ 500sccm et température comprise entre 1000°C et 1050°C (**Figure V-9**).

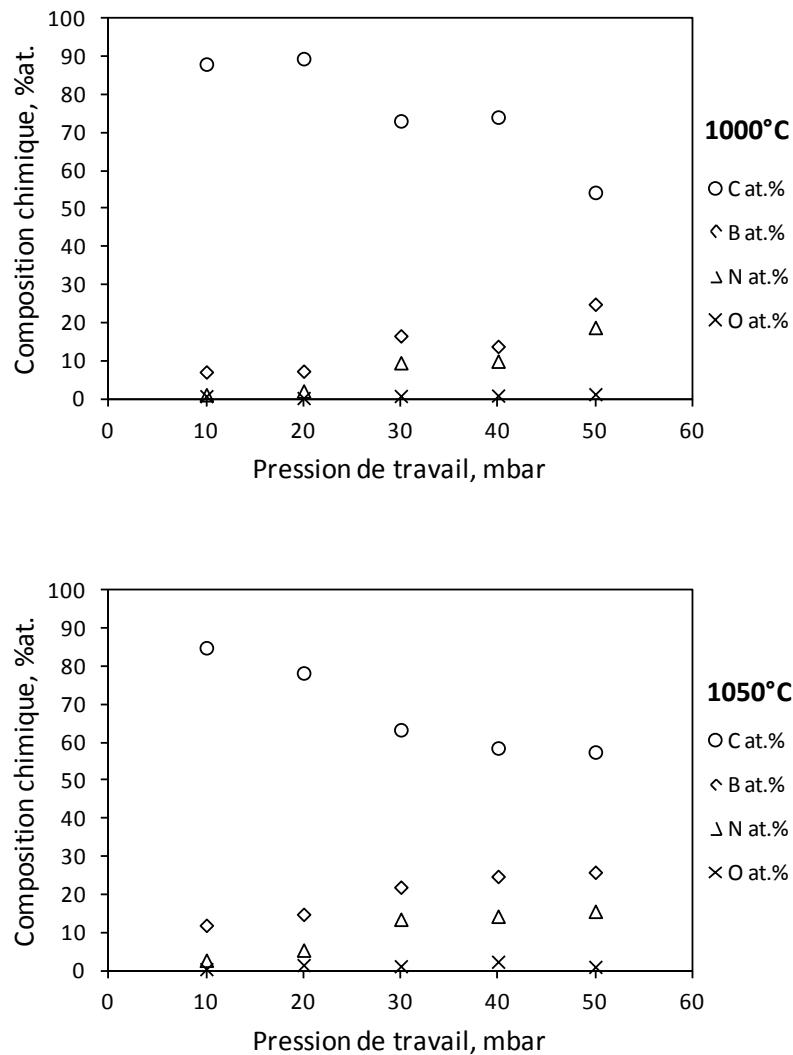


Figure V-9. Evolution de la composition chimique en fonction de la pression à débit constant égal à 500sccm, mesurée par spectroscopie Auger à 1000°C et 1050°C

Les analyses par SEA sont semi-quantitatives (entre 5 et 10% d'erreur sur les concentrations atomiques) et ne permettent donc pas de déterminer précisément la composition chimique de nos matériaux. Cependant des tendances peuvent être observées. Les dépôts étant homogènes en profondeur, nous avons moyenné les valeurs de compositions chimiques obtenues au cours du décapage (sur le plateau de composition, exemple en **Figure V-10.**). Les résultats observés aux deux températures étudiées, 1000°C et 1050°C (**Figure V-9.**), présentent des similitudes. On remarque notamment que le dépôt s'enrichit en carbone et s'appauvrit en bore et en azote à mesure que la pression diminue (de 50mbar à 10mbar).

Ces résultats sont à rapprocher des vitesses de dépôt présentées précédemment. A basse pression (10mbar), la vitesse de dépôt est lente et dominée par le dépôt de carbone et d'une faible proportion de bore. Il est probable que l'étape limitante soit alors la décomposition de  $C_2H_2$  en hydrocarbures plus réactifs, favorisée par  $BCl_3$ , celle-ci étant fortement activée thermiquement. En effet, des expériences ont été réalisées à partir de mélanges  $C_2H_2$ ,  $BCl_3$  et  $H_2$  présents dans des proportions variables de  $BCl_3$ . Elles ont montré que la vitesse de dépôt était négligeable en absence de  $BCl_3$  et qu'elle augmentait très sensiblement avec l'ajout de  $BCl_3$  tout comme la proportion de bore dans les dépôts.

Ce phénomène s'accélère à 20mbar, mais le mécanisme demeure inchangé (Ea constante). Au fur et à mesure que la pression augmente, le dépôt s'enrichit en bore et en azote et la vitesse augmente considérablement, alors que l'énergie d'activation diminue. Cette forte dépendance du dépôt de bore et d'azote vis-à-vis de la pression a été mise en évidence pour les systèmes  $BCl_3-NH_3-H_2$  [Matsuda, 1989]. Ces auteurs ont en effet montré l'existence d'un régime chimique à basse pression ( $P < 13mbar$ ), associé à une énergie d'activation de 134kJ/mol et une forte augmentation de la vitesse de dépôt avec la pression ( $P \geq 26mbar$ ), comme dans le cas précédent, conduisant finalement à une transition vers un régime de transfert de masse à haute température ( $T > 1200^\circ C$ ).

On peut aussi noter grâce aux profils en profondeur réalisés SEA (**Figure V-10.**) que l'évolution de la composition liée probablement à la contamination de surface s'étend en moyenne sur une épaisseur d'une dizaine de nanomètres pour la majorité des dépôts (le matériau de référence pour le décapage est un wafer de silicium recouvert de 425Å de silice, les résultats obtenus sont très voisins de ceux obtenus sur le  $Ta_2O_5$ ).

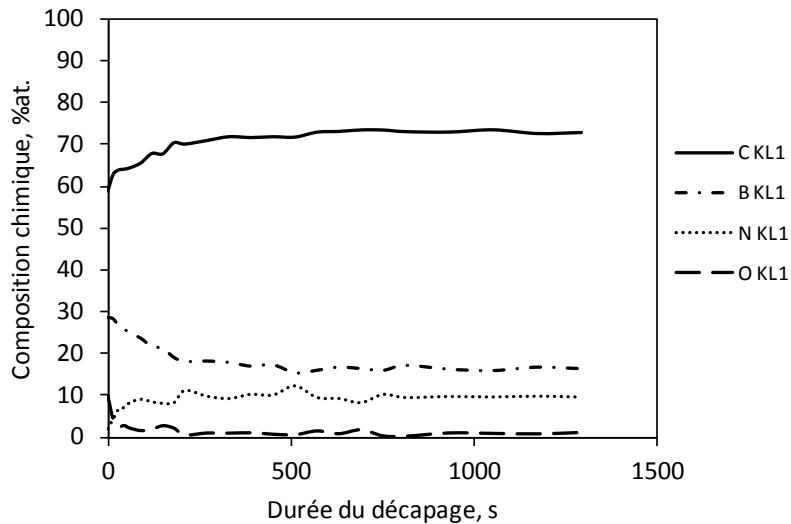


Figure V-10. Profil Auger d'un dépôt élaboré à 1000°C et sous 30mbar dans les conditions de haut débit précitées. L'abscisse correspond à la durée de décapage par les ions argon. Il est plus difficile de décapier un carbonitrure de bore que le matériau de référence, l'estimation en nanomètre de la profondeur de décapage est surévaluée.

### 3.2.2 *Etude de la maturation de la phase gazeuse le long de la zone chaude*

Pour favoriser le mélange des gaz réactifs et ainsi obtenir une phase gazeuse plus homogène dès l'entrée dans la zone chaude, nous avons disposé une mousse de carbone (60 ppi) dans la partie basse des écrans thermiques. La tortuosité de la mousse favorise le mélange, et sa surface, portée à une température intermédiaire entre celle de la zone chaude et la température ambiante, active les réactions chimiques homogènes. La mousse de carbone et les écrans thermiques sont en effet disposés aux extrémités de la bobine inductrice dans des parties plus froides du réacteur. Très peu de dépôt solide est observé dans ces zones.

De plus la mousse de carbone devrait atténuer les gradients thermiques et de ce fait accroître la zone chaude et ainsi augmenter la maturation de la phase gazeuse. Les fours industriels possèdent des systèmes en amont de la zone chaude appelés « réchauffeurs ».

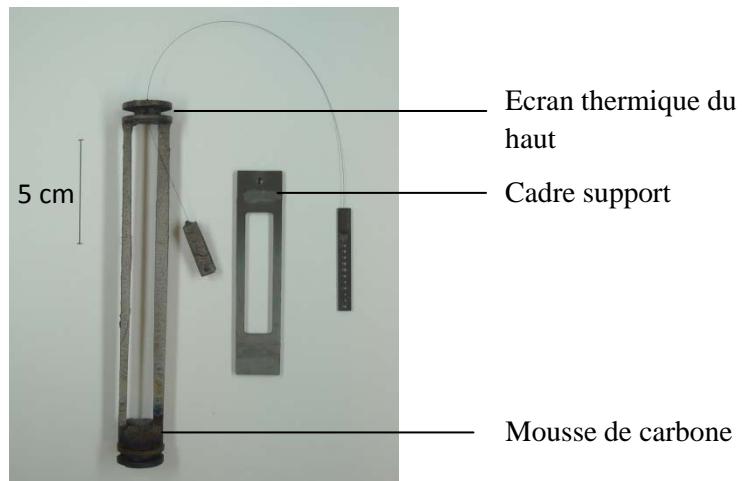


Figure V-11. Système de suspension des échantillons avec écrans thermiques en graphique (à gauche en haut et en bas), mousse de carbone (en bas) et cadre support en graphite (à droite)

Pour l'étude décrite dans le paragraphe « 3.2.2.2-Profils en composition et en épaisseur », le substrat était composé d'un fil de Nicalon NLM202 et d'un monofilament de SiC (Textron SCS-6) traversant entièrement la zone chaude. Ils sont fixés avec de la colle de carbone de part et d'autre des écrans thermiques.

### 3.2.2.1 *Etalonnage pour analyse EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry) des revêtements B-C-N-(O)*

Trois revêtements témoins de B-C-N ont été déposés sur des wafers de silicium. Nous avons ensuite déterminé précisément leur composition chimique par microsonde X, étalonnée pour les éléments légers (B, N, C, O) grâce aux standards précédents. Connaissant la composition chimique exacte de ces dépôts, nous les avons caractérisés par spectrométrie par sélection d'énergie avec un MEB équipé d'un dispositif EDS (MEB FEI, Quanta 400FEG). Lors des analyses, nous avons ensuite ajusté les coefficients correcteurs de composition (paramètres SEK) de façon à obtenir un résultat similaire en composition chimique à celui obtenu par microsonde X.

Tableau V-2. Coefficients correcteurs, EDS

Eléments	Coefficients correcteurs SEK
B	7,1
C	1,8
N	0,9
O	1,9

### 3.2.2.2 Profils en composition et en épaisseur

Par cette étude, nous avons cherché à mieux connaître la maturation de la phase gazeuse dans notre réacteur en considérant que la composition chimique et l'épaisseur du dépôt à une position donnée le long de la zone chaude, traduit l'état de maturation de la phase gazeuse au bout d'un temps de séjour donné. Nous avons alors réalisé des profils de composition (sur le monofilament de SiC Textron SCS-6 par analyses EDS) et en épaisseur (sur monofilament de SiC SCS-6 et sur le fil de Nicalon NLM202 pour évaluer l'homogénéité en épaisseur sur un fil) sur 13cm (distance entre les écrans thermiques du haut et du bas et longueur de la spire). Les profils sont centrés par rapport à la zone chaude du réacteur (entre 4,5cm et 8,5cm **Profils 1 à 4**). Deux revêtements ont été déposés à 1025°C sous une pression totale de 20mbar et deux autres à 1025°C sous 40mbar. Pour chaque dépôt, nous avons observé l'influence de la présence de la mousse de carbone sur les profils.

La même tendance est constatée sur les quatre graphiques présentés sur les **Profils 1 à 4**. En amont de la zone chaude (environ 900°C au niveau des écrans thermiques), les dépôts sont riches en carbone, totalement dépourvus d'azote et ils contiennent du bore en faible quantité (<10% at.).  $\text{BCl}_3$  ou les espèces qui contiennent du bore (sous chlorures de bore) participent vraisemblablement à la décomposition de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et au dépôt de carbone dès 900°C environ. Simultanément, du bore est incorporé au dépôt à partir notamment de  $\text{BHCl}_2$ . En sortie de zone chaude, le pourcentage en carbone chute drastiquement au profit d'un enrichissement simultané en bore et en azote. Ce changement brutal de composition s'accompagne d'une forte augmentation de l'épaisseur des dépôts.

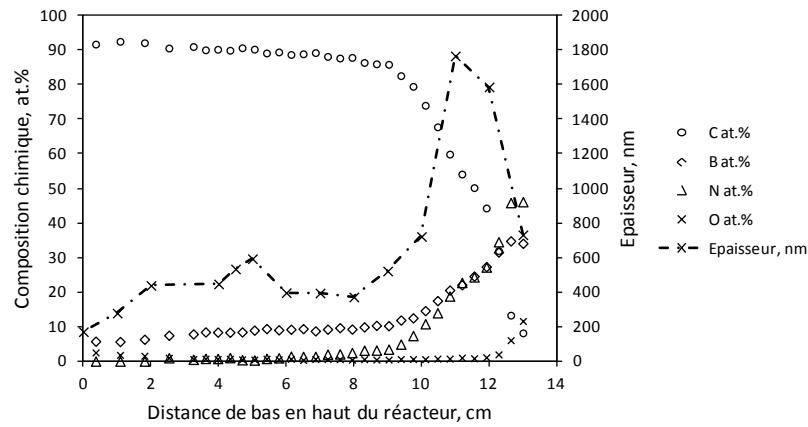
Les profils obtenus suite aux dépôts à 20mbar traduisent clairement que le dépôt de carbone d'une part, et celui de bore et d'azote (simultané) interviennent séparément l'un après l'autre. En présence de la mousse de carbone, l'accroissement de la maturation provoque un décalage de la transition vers le centre de la zone chaude (temps de séjours plus court). On observe ainsi une légère augmentation du pourcentage en azote en sortie de zone chaude.

L'augmentation de la pression de 20 à 40mbar permet d'enrichir les dépôts en bore et en azote dès l'entrée de la zone réactionnelle et d'atténuer les gradients de composition et d'épaisseur le long de la zone chaude (**Profils 1 et 2**). Il semblerait qu'une augmentation de la pression permette de favoriser le couplage des réactions chimiques impliquant  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{BCl}_3$  et  $\text{H}_2$  d'une part et  $\text{NH}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  et  $\text{H}_2$  d'autre part, et par conséquent l'élaboration de dépôts ternaires B-C-N. (Remarque : il est également possible de former un co-dépôt (simultané) de pyrocarbone enrichi en bore et de nitride de bore). De plus, l'introduction de la mousse de carbone améliore encore l'homogénéité du dépôt dans la zone chaude en termes de composition chimique et d'épaisseur (**Profil 4**). Ceci confirme la nécessité d'une maturation de la phase gazeuse suffisante pour l'obtention de carbonitrure de bore.

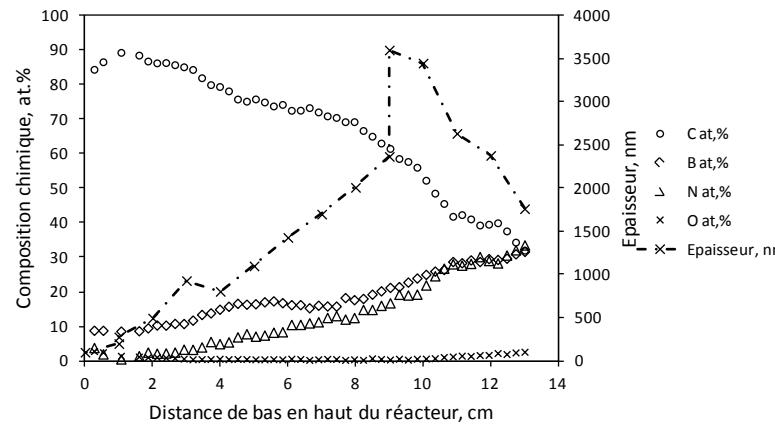
Cette étude est cohérente avec les précédentes, qui avaient montré l'influence considérable de la température et de la pression sur la composition et la vitesse de dépôt. Elle a de plus permis de préciser l'influence du temps de séjour et donc de l'avancement des réactions chimiques homogènes. Si l'on ne peut pas à ce stade proposer de mécanisme, ni même le nombre des espèces intermédiaires mises en jeu lors du dépôt, on peut toutefois conclure que (1) grâce à l'ajout de  $\text{BCl}_3$ , l'acétylène est rapidement décomposé, dès 900°C, en hydrocarbure(s) réactif(s), qui vont conduire à un dépôt de carbone enrichi en bore, et (2) à l'opposé,  $\text{NH}_3$  ne réagit que pour des temps de séjour suffisamment grands, à pression

élevée, et que l'incorporation d'azote dans le dépôt est nécessairement associée à celle du bore en proportion voisine. Il semblerait donc que la présence d'hydrocarbure dans la phase gazeuse, et le dépôt de carbone qui en résulte, inhibe la réaction de l'ammoniac avec le substrat et la formation de liaisons B-N dans le solide.

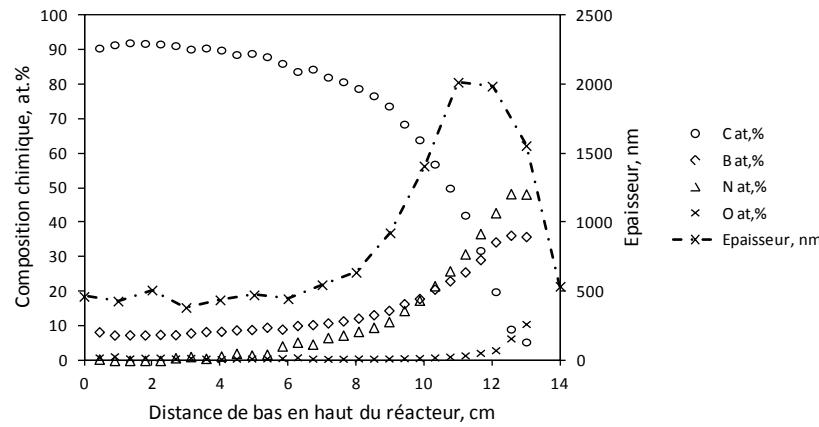
En conclusion de cette étude, pour enrichir les dépôts en bore et en azote et obtenir des épaisseurs régulières, nous avons choisi de conserver la mousse de carbone dans la partie basse des écrans thermiques et nous avons fixé à 40mbar la pression de travail pour la suite de nos expériences.



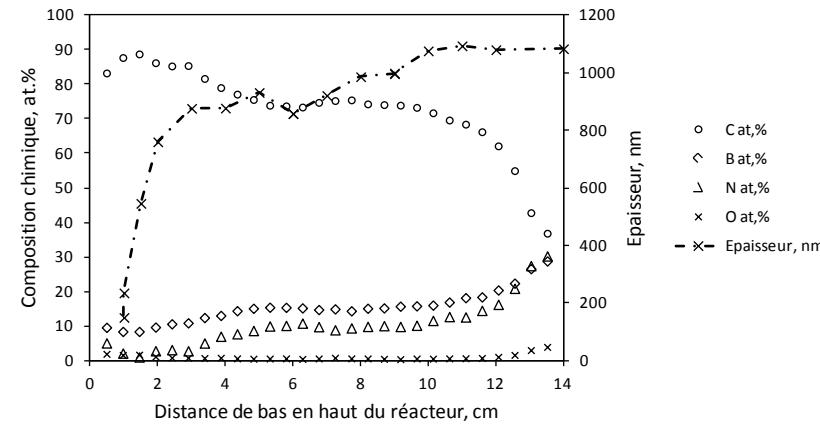
Profil 1. 20 mbar-1025°C – Débit total de 500sccm-sans mousse de carbone



Profil 2. 40 mbar-1025°C – Débit total de 500sccm-sans mousse de carbone



Profil 3. 20 mbar-1025°C – Débit total de 500sccm-avec mousse de carbone



Profil 4. 40 mbar - 1025°C-Débit total de 500sccm-avec mousse de carbone

### 3.3 Optimisation de la composition chimique, élaboration à 1025°C et sous 40mbar

Compte tenu du faible taux d'oxygène mesuré dans les dépôts et principalement sous la forme de contamination de surface, nous avons choisi de représenter les différentes compositions chimiques obtenues dans un diagramme ternaire B-C-N. Le matériau de composition  $C_5B_2N$  correspond à la « phase carbonitrure de bore » cristallisée élaborée et caractérisée par F. Saugnac [Saugnac, 1990]. L'objectif de ce paragraphe est de présenter les résultats de l'étude paramétrique qui nous ont permis d'explorer différentes compositions dans le diagramme ternaire pour se rapprocher de la composition  $C_5B_2N$  (**Figure V-12.**).

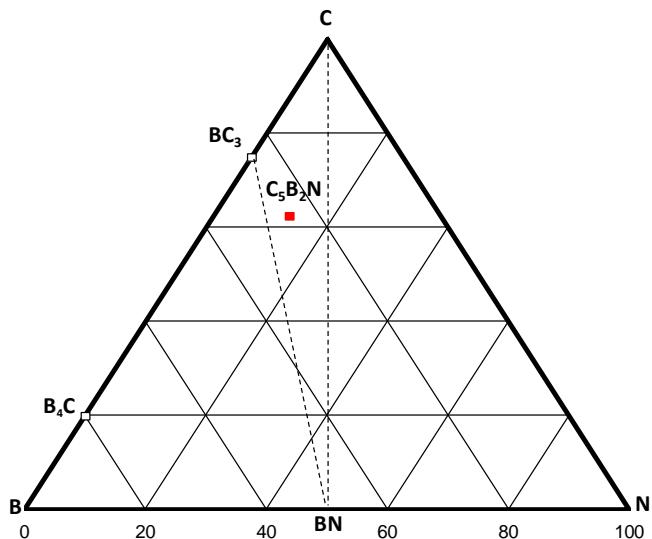


Figure V-12. Diagramme ternaire de composition B-C-N,  $C_5B_2N$  étant la composition chimique du dépôt au centre du domaine des dépôts cristallisés obtenus par F. Saugnac [Saugnac, 1990]. Les pointillés délimitent le domaine des solutions solides de BCN tel qu'identifié par Filipozzi [Filipozzi, 1994]

Les substrats sont constitués de six fils de fibre Nicalon NLM202 et de deux monofilaments de SiC de 140µm (Textron SCS-6). Les six fils Nicalon sont répartis de part et d'autre du cadre (3 fils de chaque côté). Les monofilaments de SiC sont placés entre les fils Nicalon de façon à ce qu'ils ne soient pas en contact. Les monofilaments ont servi de support aux analyses MEB et EDS pour réaliser des profils en épaisseur et en composition et ainsi valider l'homogénéité de chaque dépôt. Les six fils ont été conservés pour des caractérisations ultérieures (Partie II-Chapitre VI).

#### 3.3.1 Influence du débit de trichlorure de bore

Les essais ont été réalisés à température et pression constantes et respectivement égales à 1025°C et 40mbar. Les réactifs ont été dilués en différentes proportions dans le dihydrogène (entre 4,7 (exp.16) et 8,6 (exp.12-13-14) (**Tableau V-3.**)). La légère variation de débit total (~500sccm) n'influe pas significativement le temps de séjour que l'on considère constant pour les différents essais ( $\tau=20ms$ ). Par rapport aux essais précédents, nous avons commencé par diminuer le débit d'acétylène et

augmenté celui d'ammoniac pour abaisser le pourcentage de carbone et augmenter ceux de bore et d'azote dans les dépôts. Les essais 12, 13 et 14 étaient des expériences réalisées dans les mêmes conditions qui nous ont permis d'évaluer la reproductibilité de notre mode opératoire. La durée de dépôt des essais 12 et 14 était de 1h alors qu'elle était de 2h pour l'essai 13. L'épaisseur du dépôt 13 est effectivement environ deux fois plus élevée que celle des dépôts 12 et 14 (**Figure V-13.**).

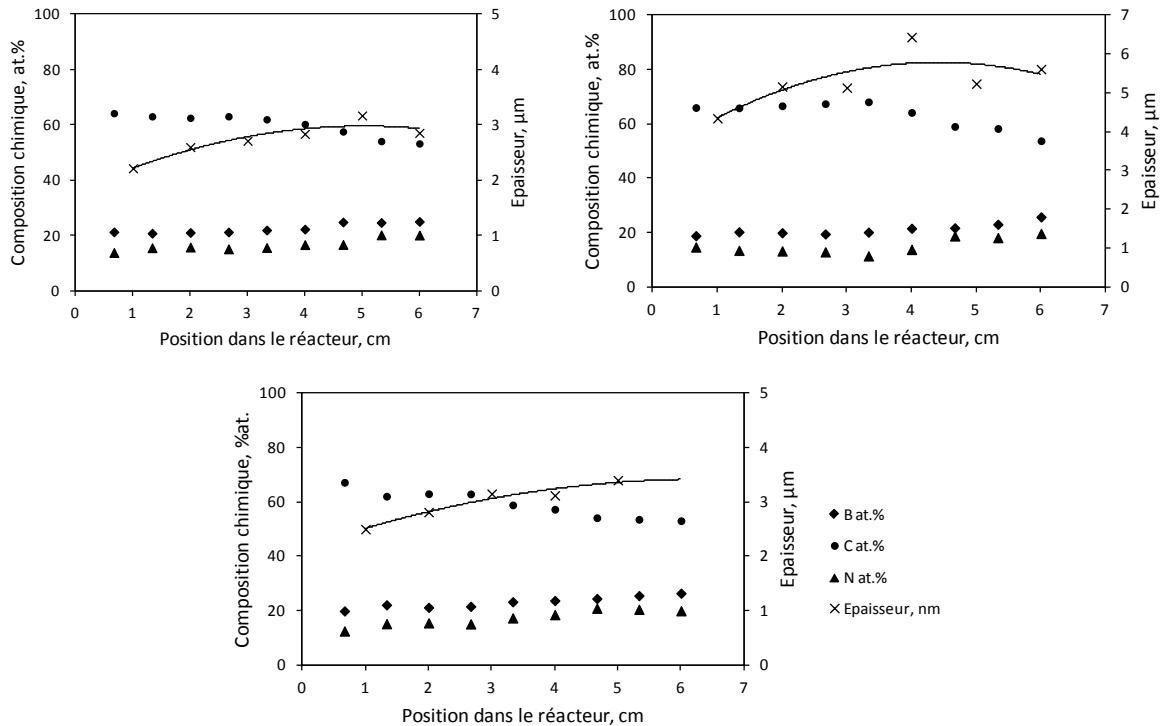


Figure V-13. Essais 12, 13 et 14 de reproductibilité ( $T=1025^{\circ}\text{C}$ ,  $P=40\text{mbar}$ , Débits regroupés dans le **Tableau V-3.**)

Tableau V-3. Composition de la phase gazeuse

Essai n°	$C_2H_2$ (sccm)	$BCl_3$ (sccm)	$NH_3$ (sccm)	$H_2$ (sccm)	Dilution	$BCl_3/C_2H_2$	$C_2H_2/NH_3$	$Q_{tot}$
Précédent	55	20	2,4	415	5,5	0,4	22,9	492
12-13-14	28	20	3,6	415	8,1	0,7	7,8	467
17	28	30	3,6	415	6,7	1,1	7,8	477
15	28	40	3,6	415	5,8	1,4	7,8	487
16	28	60	3,6	415	4,5	2,1	7,8	507

Tableau V-4. Compositions chimiques des dépôts 12 à 17 déterminées par Microsonde X

Essai n°	B (%at.)	C (%at.)	N (%at.)	O (%at.)
12	21	63	15	1
13	20	67	13	0
14	21	64	14	1
15	18	70	11	1
16	16	76	7	1
17	21	62	16	1

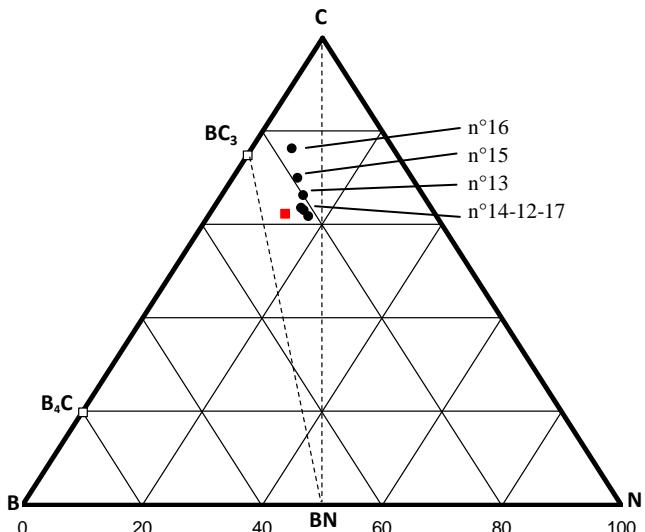


Figure V-14. Représentation graphique des compositions B-C-N 12 à 17 (cercles noirs) et composition obtenue par Saugnac (carré rouge)

La composition la plus riche en carbone et la plus pauvre en bore correspond à l'essai n°16, dont la phase gazeuse était la plus riche en chlorure de bore. En conclusion, l'augmentation du débit de  $BCl_3$  entraîne la formation de dépôts de plus en plus riches en carbone. En effet, comme nous l'avons dit précédemment, la présence de  $BCl_3$  ou de ses dérivés favorise la décomposition de l'acétylène et le dépôt de carbone, y compris à des températures où  $C_2H_2$  est stable à l'état pur. La présence du trichlorure de bore active très probablement la décomposition de l'acétylène rendant cette réaction majoritaire par rapport à la réduction des espèces borées par l'ammoniac. Ainsi, paradoxalement, les

dépôts ne sont donc pas enrichis en bore quand on augmente la pression partielle de  $\text{BCl}_3$  dans la phase gazeuse, mais en carbone.

### 3.3.2 *Influence du débit d'acétylène et d'ammoniac*

Cette étude est réalisée à une température de 1025°C et sous une pression totale de 40mbar. Le débit de trichlorure de bore est fixé à 20sccm.

Les quatre diagrammes ternaires de composition présentés **Tableau V-5.** et **Figure V-15.**, permettent de regrouper les résultats obtenus lors des essais à débit d'hydrogène et de trichlorure de bore constants, pour des débits d'acétylène et d'ammoniac variables. Chaque diagramme ternaire comporte les compositions chimiques à débit de  $\text{BCl}_3$  et de  $\text{C}_2\text{H}_2$  fixé et seul le débit de  $\text{NH}_3$  varie. On constate alors que pour un rapport de débit  $\text{BCl}_3/\text{C}_2\text{H}_2$  constant, l'augmentation du débit de  $\text{NH}_3$  permet d'enrichir les dépôts en bore et en azote. Le dépôt de bore et d'azote est favorisé par rapport à celui de carbone qui est, rappelons-le, activé par  $\text{BCl}_3$ .

En conclusion de cette étude paramétrique à température, pression et débit total fixés, on constate qu'il est aisé de contrôler la composition chimique du dépôt en jouant sur les proportions en gaz réactifs. En travaillant dans ces conditions avec un débit d'acétylène de 7,5sccm, nous avons atteint la composition chimique de la solution solide  $\text{C}_5\text{B}_2\text{N}$  élaborée par F. Saugnac [Saugnac, 1990], qui pourrait avoir des propriétés intéressantes (anisotropie, résistance à l'oxydation) pour jouer le rôle d'interphase dans des matériaux composites à matrice céramique.

Tableau V-5. Récapitulatif des conditions de dépôts pour les compositions présentées *Figure V-15*.

$\text{C}_2\text{H}_2$ (sccm)	<b>28</b>	<b>10</b>	<b>7,5</b>	<b>5</b>
$\text{H}_2$ (sccm)	415	415	415	415
$\text{BCl}_3$ (sccm)	20	20	20	20
$\text{NH}_3$ (sccm)	2,4-2,8	1,2-3,6	3,0-3,6	2,8-4,0
Dilution dans $\text{H}_2$	8,2	13-12,4	13,6-13,3	14,9-14,3
$\text{BCl}_3/\text{C}_2\text{H}_2$	0,7	2,0	2,7	4,0
$\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$	11,7-10	8,3-2,8	2,5-2,1	1,8-1,25
$\tau$ (ms)	21	22	22	22

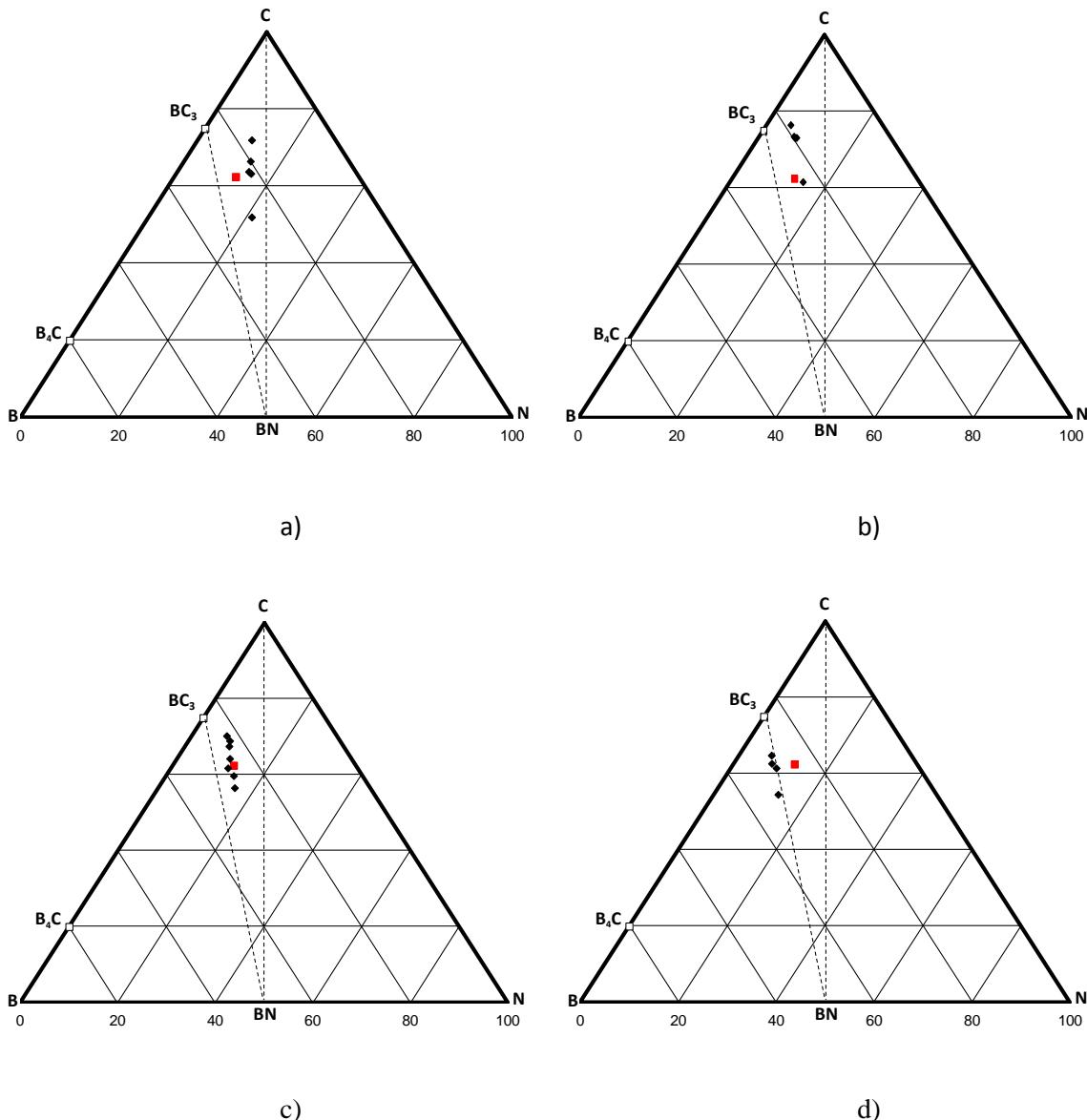


Figure V-15. Représentation ternaire de compositions chimiques B-C-N avec ( $P=40\text{mbar}$ ,  $T=1025^\circ\text{C}$ )  
a) pour  $\text{C}_2\text{H}_2 = 28\text{sccm}$ , b) pour  $\text{C}_2\text{H}_2 = 10\text{sccm}$ , c) pour  $\text{C}_2\text{H}_2 = 7,5\text{sccm}$  et d)  $\text{C}_2\text{H}_2 = 5\text{sccm}$  (Les différents points expérimentaux correspondent aux variations de débit de  $\text{NH}_3$  mentionnés dans le Tableau V-5.)

### 3.3.3 Sélection de quatre revêtements B-C-N à caractériser

Quatre revêtements appartenant au domaine de dépôts cristallisés obtenus par Saugnac ont été sélectionnés. Ils ont ensuite été caractérisés du point de vue de la composition chimique et de l'épaisseur en réalisant des profils le long du cadre par analyse EDS. Il a fallu vérifier la reproductibilité des essais d'élaboration car la quantité de revêtement nécessaire aux caractérisations qui ont été faites par la suite ne pouvait pas être obtenue en une seule fois.

Tableau V-6. Compositions de la phase gazeuse ayant permis d'élaborer les matériaux 1 à 4.

Essai n°	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	BCl <sub>3</sub> (sccm)	NH <sub>3</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	Dilution	BCl <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>
1	10	20	2,8	415	12,7	2,0	3,6
2	28	20	3,6	415	8,0	0,7	7,8
3	7,5	20	3,0	415	13,6	2,7	2,5
4	5	20	3,8	415	14,4	4,0	1,3

Tableau V-7. Composition chimique (EDS) et épaisseur de dépôts élaborés à 1025°C mesurée au centre de la zone chaude. Les notations a, b et c correspondent à trois essais d'élaboration différents.

Dépôt	%at. B	%at. C	%at. N	%at. O	Durée (h)	Epaisseur (μm)	Vitesse de dépôt (μm/h)
1a)	19,4	73,1	7,3	0,2	4	13,8	3,5
1b)	18,4	75,4	5,8	0,4	1	4,3	4,2
1c)	18,4	76,5	4,8	0,3	1	4,0	4,0
2a)	21,3	60,8	17,4	0,5	4	11,6	2,9
2b)	20,2	66,6	12,8	0,4	2	5,1	2,6
2c)	18,9	67,6	13,1	0,4	4	7,0	1,8
3a)	22,3	68,9	8,5	0,3	4	13,2	3,3
3b)	22,3	70,3	7,2	0,2	1	3,1	3,1
3c)	26,2	61,8	11,7	0,3	1	3,3	3,3
4a)	30,1	57,1	12,5	0,3	4	15,1	3,8
4b)	28,9	61,5	9,3	0,3	1	4,4	4,4
4c)	31,4	57,6	10,6	0,4	1	4,7	4,7

Tableau V-8. Composition chimique de ces mêmes dépôts évaluée par Microsonde X

Dépôt	%at. B	%at. C	%at. N	%at. O
1a)	22,2	74,8	3,0	0,0
1b)	17,4	78,3	4,3	0,0
1c)	17,2	80,4	2,4	0,0
2a)	22,2	65,7	11,7	0,4
2b)	17,2	71,2	11,4	0,2
2c)	21,9	67,1	10,6	0,4
3a)	29,5	59,5	10,7	0,3
3b)	22,5	70,3	7,2	0,0
3c)	26,5	61,8	11,7	0,0
4a)	34,1	57,3	8,1	0,5
4b)	26,6	64,3	7,4	1,7
4c)	26,9	64,7	7,8	0,6

Malgré les précautions prises pour étalonner la sonde EDS, dans le cas de certains revêtements, les compositions chimiques mesurées ne sont justes qu'à seulement 4%at. près. En moyenne, nous obtenons une différence de l'ordre du pourcent atomique. Ces écarts entre la mesure par microsonde X et la mesure par EDS, peuvent également être liés au manque d'homogénéité en composition chimique des échantillons sur les 4cm de fibres situés dans la zone chaude du réacteur.

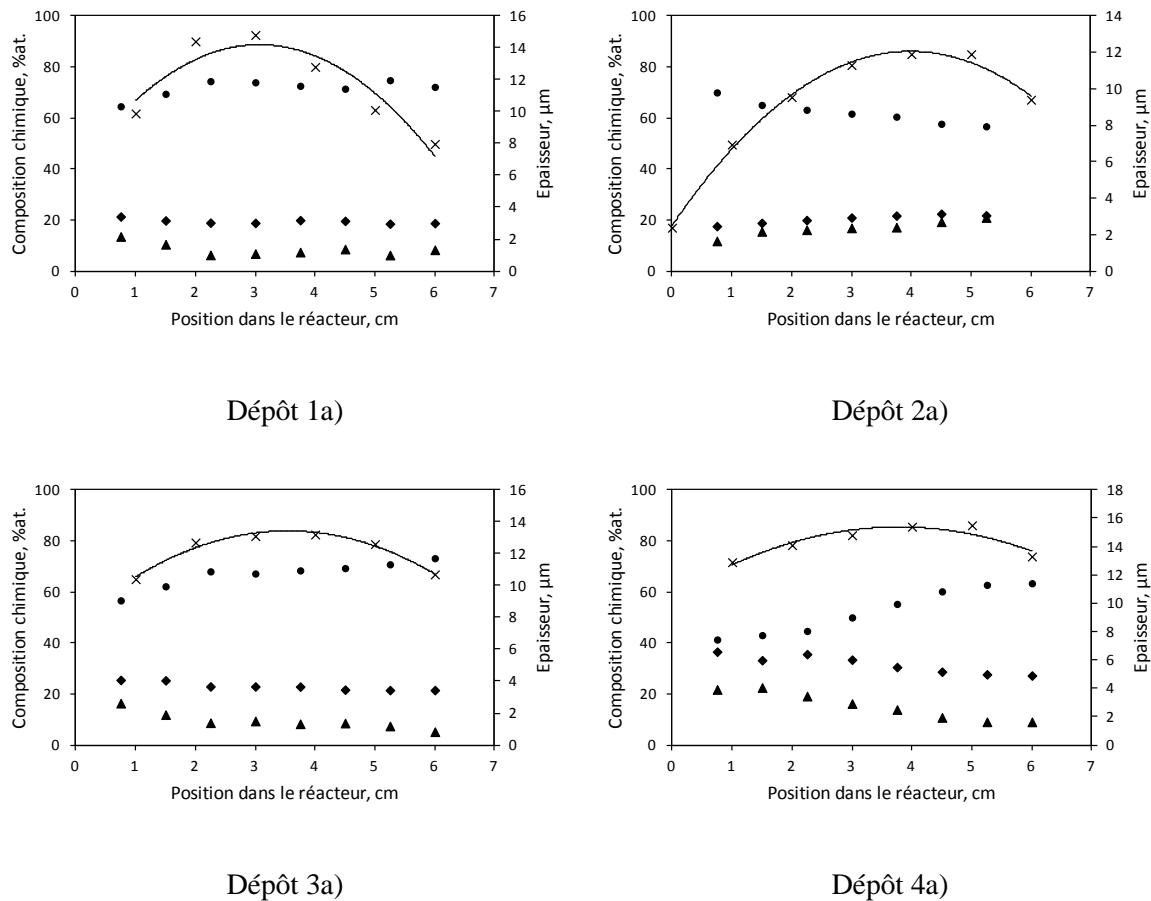
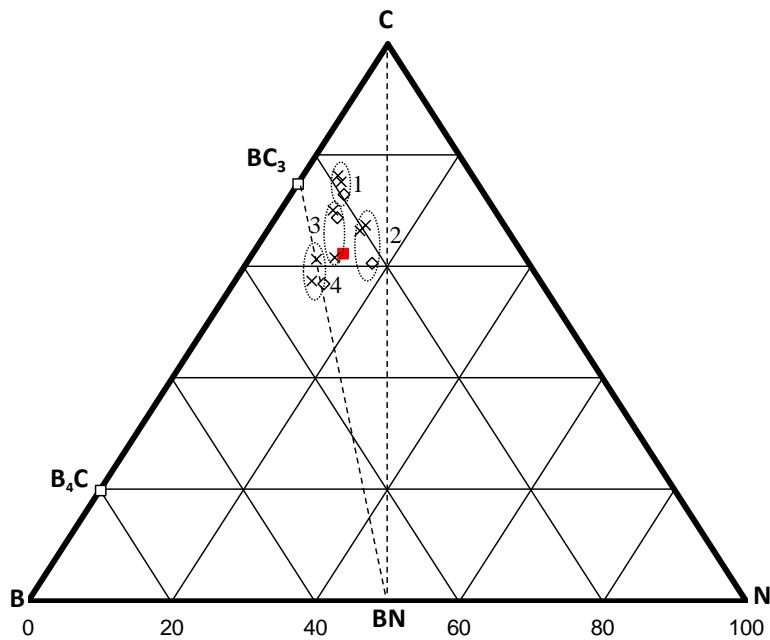
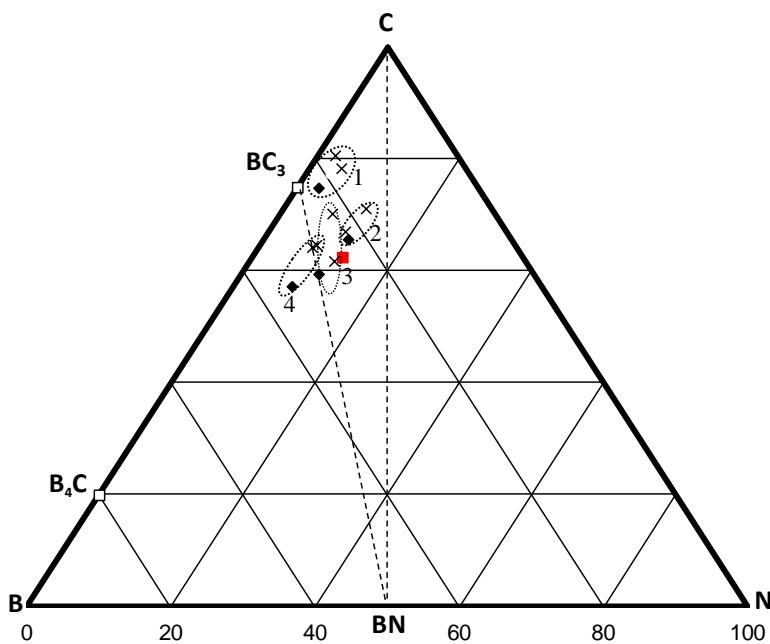


Figure V-16. Profils (sur la longueur du cadre support en graphite) en composition (MEB-EDS) et en épaisseur (MEB) des dépôts 1, 2, 3 et 4 sélectionnés pour des caractérisations supplémentaires. Les croix correspondent à l'épaisseur, les cercles, les losanges et les triangles correspondent respectivement à la concentration en C, B et N en %at. Le profil thermique est, comme présenté précédemment, symétrique par rapport au centre de la zone chaude (en position 3 dans cette figure).



a)



b)

Figure V-17. Représentation graphique des compositions appartenant aux domaines 1 à 4 avec a) les compositions chimiques déterminées par analyses EDS au centre de la zone chaude (zone homogène en composition) et b) les compositions chimiques déterminées par microsonde X au centre de la zone chaude. Les losanges représentent les dépôts de 1a, 2a, 3a et 4a et les croix les dépôts permettant de vérifier la reproductibilité (1b, 1c, 2b, 2c, 3b, 3c, 4b et 4c *Tableau V-7.* et *Tableau V-8.*).

Les matériaux 1a, 1b et 1c (matériaux les plus riches en carbone) sont homogènes en composition le long du cadre support, et leur épaisseur suit le profil thermique du réacteur. Les mesures de composition chimique et d'épaisseur réalisées sur ces matériaux montrent que pour ces paramètres d'élaboration, les expériences sont bien reproductibles.

Dans les conditions d'élaboration permettant d'obtenir les revêtements 2a, 2b et 2c (matériaux proches du quasi-binaire C-BN,  $C_x(BN)_{1-x}$ ) les expériences sont là encore bien reproductibles : cependant ces dépôts sont un peu moins homogènes en composition le long de la zone chaude. On remarquera que ces dépôts B-C-N, obtenus à partir d'un débit élevé d'acétylène, sont plus riches en carbone en amont de la zone chaude. La réaction de réduction du trichlorure de bore (ou de ses dérivés) par l'ammoniac est activée en sortie de la zone chaude entraînant une légère baisse de la teneur en carbone. La maturation de la phase gazeuse le long de la zone chaude du réacteur explique donc l'irrégularité du profil en composition chimique de ce dépôt, plus riche en bore et en azote vers la sortie du four. L'épaisseur suit le profil thermique et la vitesse de dépôt augmente avec la réaction de formation de nitrule de bore.

Les matériaux 3a, 3b et 3c sont homogènes en composition le long du cadre support, et leur épaisseur suit le profil thermique du réacteur comme illustré par les dépôts de la série 1. Cependant, les expériences sont moins bien reproductibles en particulier en termes de composition chimique.

Les dépôts 4a, 4b et 4c, élaborés à partir du débit de  $C_2H_2$  le plus faible, présentent un profil opposé à celui des dépôts de la série 2. Les dépôts 4 sont plutôt pauvres en carbone et riches en bore et en azote en amont de la zone chaude et ils s'enrichissent en carbone et s'appauvriscent en bore et en azote vers l'aval. Les réactions majoritaires impliquent les espèces borées et la réduction de  $BCl_3$  par  $NH_3$  pour former des liaisons B-N. Il est à noter que ces compositions sont les plus éloignées du quasi-binaire C-BN (proches du segment «  $BC_3$  »-BN).

Tableau V-9. Vitesses de croissance de dépôt des matériaux élaborés à 1025°C, sous 40 mbar selon les conditions 1, 2, 3 et 4

Dépôts n°	Vitesses de dépôt moyennes ( $\mu m/h$ )
1	3,9
2	2,4
3	3,2
4	4,3

Dans ces conditions de travail, les vitesses de dépôt sont très rapides. (Nous avons tenté d'évaluer la densité de nos dépôts par pycnométrie à hélium cependant, la masse, trop faible, de nos échantillons ne nous a pas permis d'obtenir des mesures fiables.) On remarque aussi que la vitesse de dépôt n°2 (qui correspond au débit d'acétylène le plus élevé) est la plus faible, alors que la vitesse de dépôt n°4 (qui correspond au débit d'acétylène le plus faible) est la plus élevée. Ces résultats sont cohérents avec les conclusions précédentes, déduites de la mesure des profils d'épaisseur et de composition sur tout le long du réacteur (**Profils 1 à 4.**). Nous avions noté que la réaction de décomposition de l'acétylène

était à l'origine de dépôts de faible épaisseur, malgré l'activation par les chlorures de bore, alors que la réaction de réduction du trichlorure de bore par l'ammoniac est associée à des dépôts épais.

De plus, nous avons souhaité vérifier l'homogénéité des dépôts au sein d'un fil de fibres Nicalon NLM202 densifié par une matrice de carbonitrure de bore. L'exemple présenté *figure V-18.* est un fil de Nicalon NLM202 densifié par le revêtement B-C-N n°4.

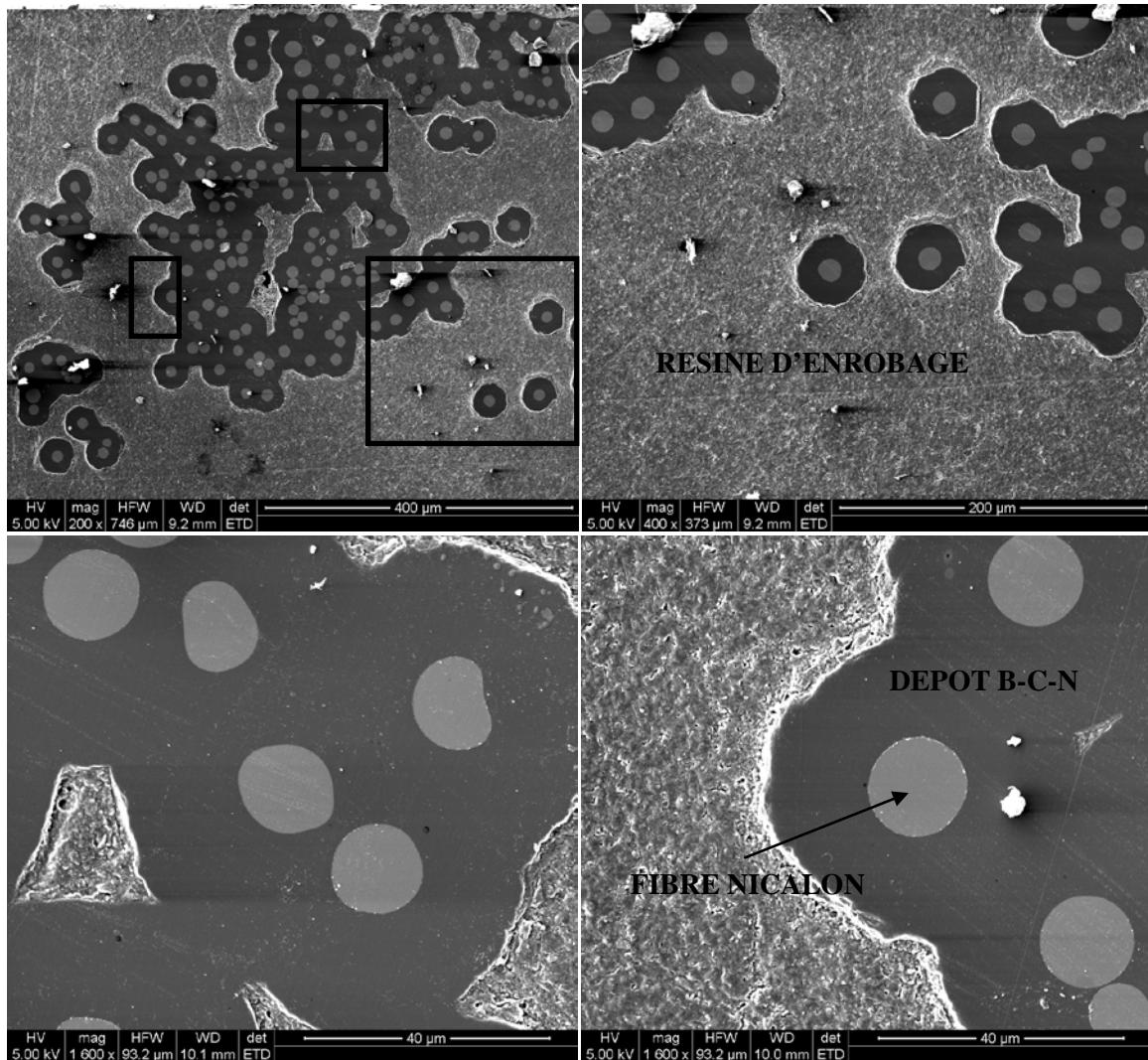


Figure V-18. Sections polies mécaniquement d'un fil de Nicalon NLM202 revêtu de B-C-N n°4 (15μm de dépôt)

Nous avons noté une légère baisse du pourcentage en azote dans les dépôts au cœur du fil par rapport aux dépôts sur les fibres en surface du fil. La densification à cœur d'un fil (environ 15μm de dépôt) est globalement satisfaisante car le dépôt conserve la même épaisseur et une composition chimique relativement constante. Ces analyses ont été réalisées par MEB avec une sonde EDS nous permettant d'évaluer la composition chimique.

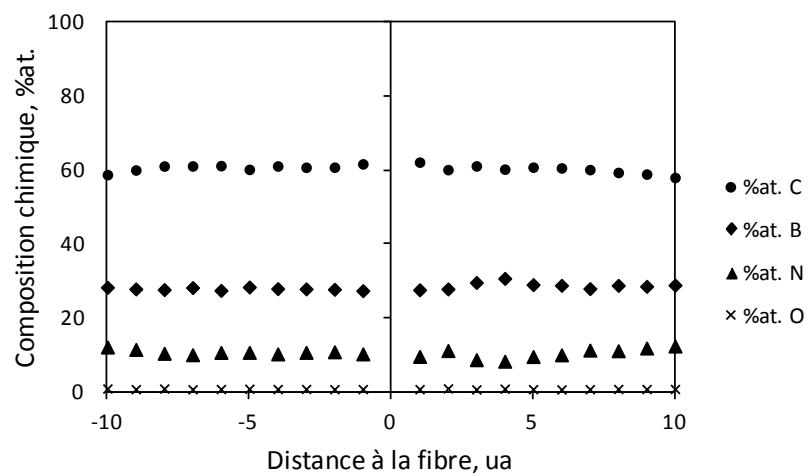


Figure V-19. Profil en composition chimique du revêtement d'une fibre isolée polie sur la section

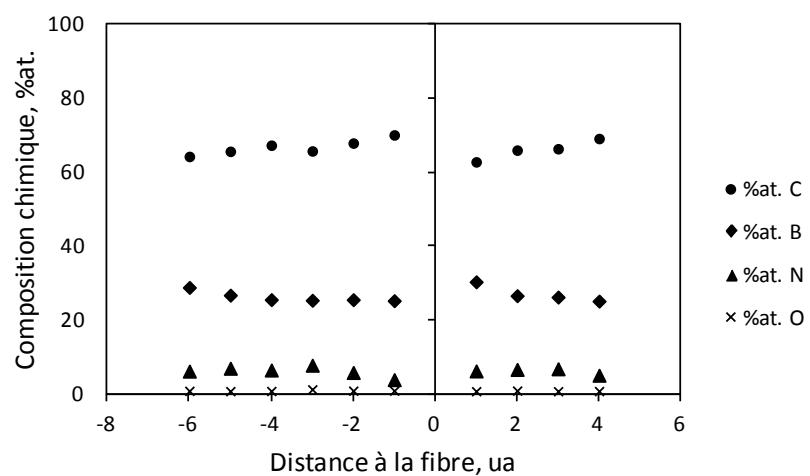


Figure V-20. Profil en composition chimique du revêtement au cœur du fil densifié poli sur la section

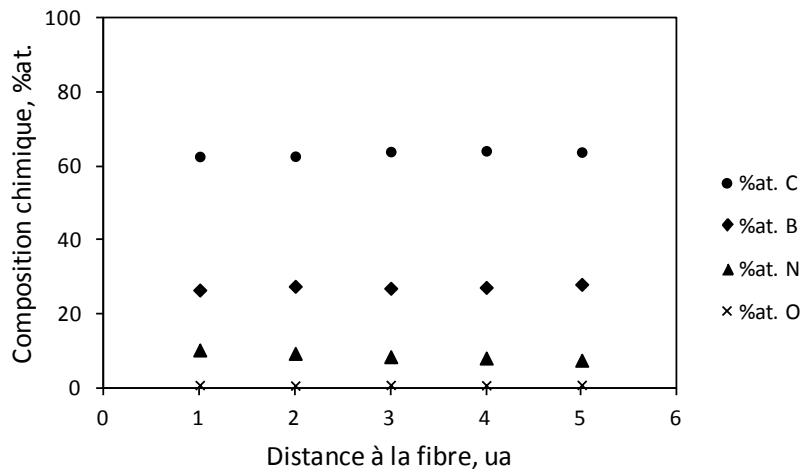


Figure V-21. Profil en composition chimique du revêtement en bord de paquet

#### 4 Conclusion

Ce chapitre présente le réacteur de CVD utilisé dans le cadre de cette thèse pour élaborer les interphases de B-C-N, ainsi que les expériences préliminaires nécessaires à la recherche du point de fonctionnement du procédé.

Ces études ont montré l'influence considérable de la température et de la pression sur la composition et la vitesse de croissance de dépôt. Elles ont de plus permis de préciser l'influence du temps de séjour et donc de l'avancement des réactions chimiques homogènes. Nous avons aussi souligné l'importance de la maturation de la phase gazeuse qui doit être suffisante pour l'obtention de carbonitrure de bore et précisément les conditions d'élaboration des revêtements sélectionnés pour une étude plus approfondie de leur microstructure et de leurs propriétés chimiques et mécaniques en vue de l'élaboration d'interphases de composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ .



<b>1 Caractérisations microstructurales des dépôts h-B-C-N n°1 à 4, élaborés à 1025°C et sous 40mbar</b>	<b>199</b>
1.1 <i>Etude morphologique</i>	199
1.2 <i>Etude de l'anisotropie des dépôts B-C-N n°1 à n°4 et du pyrocarbone de référence</i>	200
1.2.1 Eude de l'anisotropie par microscopie optique	200
1.2.2 Etude de l'anisotropie par diffraction électronique (MET)	201
1.2.2.1 Technique expérimentale : Préparation des lames minces	201
1.2.2.2 Résultats	201
1.2.3 Etude de l'anisotropie par spectroscopie Raman (détermination du rapport d'anisotropie Raman et quantification des défauts de structure)	205
1.3 <i>Etude de la structure par diffraction des rayons X (DRX)</i>	207
1.4 <i>Etude de la microstructure par spectrométrie photoélectronique X (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy)</i>	211
1.4.1 Préparation des échantillons	211
1.4.2 Synthèse bibliographique des données XPS (B, C, h-BN, B <sub>4</sub> C, PyC(B) et h-B-C-N)	212
1.4.3 Résultats de l'analyse des B-C-N 1 à 4 par XPS	216
<b>2 Résistance à l'oxydation</b>	<b>222</b>
2.1 <i>Oxydation sous air sec</i>	222
2.1.1 Résistance à l'oxydation à différentes températures des revêtements (n°1, n°2, n°3 et n°4) élaborés à 1025°C	224
2.1.2 Influence de la température d'élaboration	228
2.1.2.1 Elaboration de carbonitrure de bore à 950°C et à 1100°C	228
2.1.2.2 Résistance à l'oxydation des dépôts élaborés à 950°C et traités en température à 1300°C	230
2.1.3 Influence d'un traitement thermique post élaboration (1250°C et 1400°C)	232
2.1.3.1 Propriétés mécaniques des fibres Nicalon NLM207 après traitement thermique	232
2.1.3.2 Augmentation de la résistance à l'oxydation des revêtements h-B-C-N par traitements thermiques	232
2.2 <i>Oxydation sous air humide des carbonitrures de bore n°1d à n°4d à 450°C et 550°C</i>	238
<b>3 Les carbonitrures de bore : Interphases de microcomposites SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub></b>	<b>240</b>
3.1 <i>Elaboration des microcomposites</i>	240
3.1.1 Propriétés mécaniques des fibres Nicalon et sélection de l'interphase de pyrocarbone de référence	241

3.1.2 Dépôt de l'interphase de $B_xC_yN_z$ sur monofilaments – Optimisation des paramètres de dépôts dans les conditions de dépôt n°1	243
3.1.3 Procédé de dépôt de la matrice SiC	245
<b>3.2 Caractérisation mécanique et en durée de vie</b>	<b>248</b>
3.2.1 Détermination des propriétés mécaniques de microcomposites	248
3.2.1.1 Préparation des essais	248
3.2.1.2 Optimisation de l'épaisseur d'interphase	250
3.2.1.2.1 Interphase de 500nm	250
3.2.1.2.2 Interphase de 150nm	251
3.2.1.3 Comparaison entre une interphase de pyrocarbone et les interphases de B-C-N n°1 à 4	253
3.2.2 Essais de durée de vie	258
3.2.2.1 Préparation des essais	258
3.2.2.2 Résultats	259
3.2.2.3 Caractérisation MET des microcomposites à interphase B-C-N après 2000h sous charge à 550°C	262
3.2.2.3.1 Préparation de la lame mince pour des observations selon une coupe longitudinale (dans la direction des fibres)	262
3.2.2.3.2 Résultats de l'analyse MET	264
3.2.2.3.3 L'interphase B-C-N	267
3.2.2.3.4 La matrice SiC-(Si)	268
<b>4 Conclusion et perspectives</b>	<b>270</b>

## **CHAPITRE VI- CARACTERISATION DE REVETEMENTS *h*-B-C-N ET DE MICROCOMPOSITES A INTERPHASE *h*-B-C-N**

### *1 Caractérisations microstructurales des dépôts *h*-B-C-N n°1 à 4, élaborés à 1025°C et sous 40mbar*

#### *1.1 Etude morphologique*

Un dépôt de pyrocarbone de référence a été élaboré par LP-CVD (**Figure VI-38**). Représentation schématique de l'unité CVD ayant servi à l'élaboration du pyrocarbone de référence et de la matrice SiC des microcomposites, sur des fils Nicalon NLM202, à 1000°C et 50mbar à partir de propane ( $C_3H_8$ ) dilué dans du dihydrogène ( $H_2$ ) dans les proportions 1:1). Le temps de séjour des gaz dans le réacteur est évalué à 6s. La présence de  $H_2$  en grande quantité inhibe la maturation de la phase gazeuse (formation d'espèces insaturées et finalement de HAP : hydrocarbure aromatique polycyclique) ainsi que les réactions hétérogènes conduisant au dépôt de carbone. La vitesse de dépôt est donc favorable à l'élaboration d'une interphase, dont l'épaisseur est généralement faible et donc les durées de dépôt relativement courtes.

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB, *Hitachi S4500FEG*) ont été réalisées sur la section perpendiculaire à l'axe longitudinal des fibres pour observer la morphologie des revêtements h-B-C-N et de pyrocarbone. Les échantillons sont préparés en découpant au scalpel les fils Nicalon NLM202 revêtus. Ils sont maintenus sur du scotch carbone pendant l'observation au MEB. Des décohésions entre le dépôt et la fibre sont observées. Cette observation peut être expliquée par l'existence d'une interface fibre/interphase faible résultant de la différence de coefficients de dilatation entre la fibre Si-C-O ( $3,1$  à  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  entre  $25$  et  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et le revêtement ( $1,9$  à  $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  entre  $25$  et  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour un pyrocarbone laminaire lisse et  $0,9$  à  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  entre  $25$  et  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour un pyrocarbone laminaire rugueux (évolution du CTE linéaire avec la température) [Sauder, 2002]) ou encore par la présence d'une fine couche de silice à la surface des fibres qui limite fortement l'adhésion du revêtement aux fibres. Les fibres « brutes », telles que reçues du fabricant sont ensimées, c'est-à-dire revêtues d'un polymère de protection. Cette protection est ôtée avant tout traitement par oxydation sous air à  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 10min. Une fine couche de silice est souvent présente à la surface des fibres qui peut être formée lors du traitement, ou bien être initialement présente sous le polymère de protection (liée au procédé de fabrication des fibres). Pour éliminer cette couche de silice résiduelle, un traitement chimique dans un bain d'acide fluorhydrique (HF) est réalisé pendant 4min, suivi de trois bains de rinçage de 15min dans de l'eau distillée.

La morphologie des dépôts varie selon les conditions d'élaboration utilisées (**Figure VI-1**). On peut remarquer que les dépôts n°3 et n°4, les plus riches en bore et en azote présentent une surface de rupture plutôt lisse. Au contraire, les dépôts de carbonitrure de bore qui contiennent le plus de carbone tels les dépôts n°1 et n°2 présentent un aspect feuilleté caractéristique d'une interphase lamellaire. Le dépôt n°2, élaboré avec la pression partielle en acétylène la plus élevée des quatre matériaux, apparaît comme le revêtement h-B-C-N le plus lamellaire après le pyrocarbone de référence, dont l'aspect feuilleté est nettement plus prononcé. Il semblerait, de plus, que le pyrocarbone de référence soit plus apte à la déviation de fissures que les revêtements h-B-C-N. On peut émettre l'hypothèse que les

revêtements de carbonitrure de bore forment des interactions inter-plans plus fortes que le pyrocarbone.

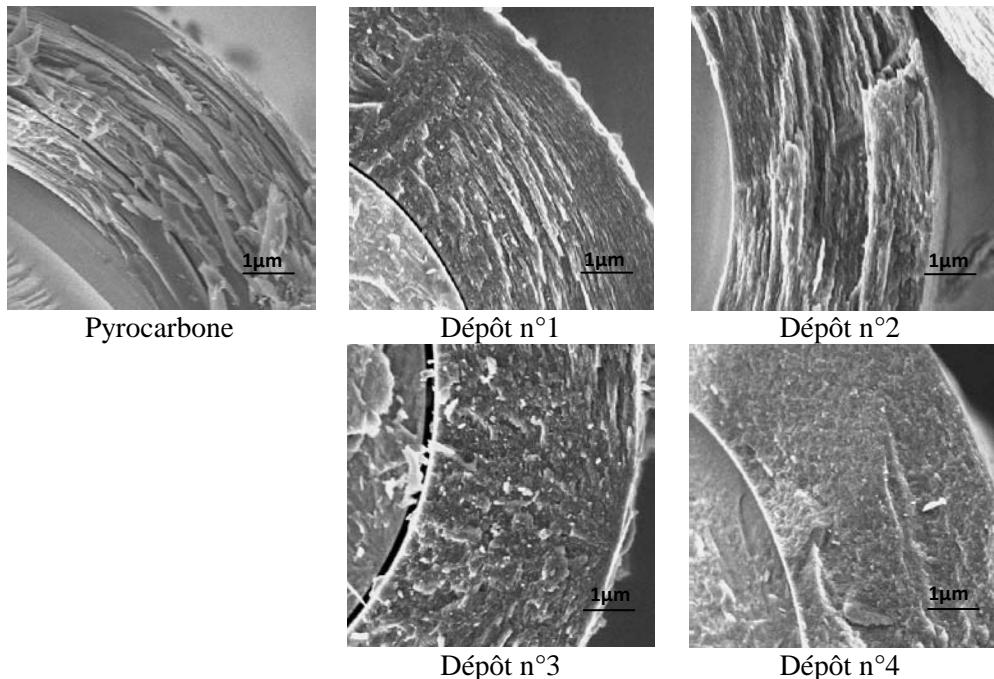


Figure VI-1. Image MEB des dépôts de carbonitrure de bore n°1 à n°4 élaborés sur des fibres Si-C-O Nicalon NLM202 (entre 3 et 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) selon la section perpendiculaire à l'axe longitudinal des fibres

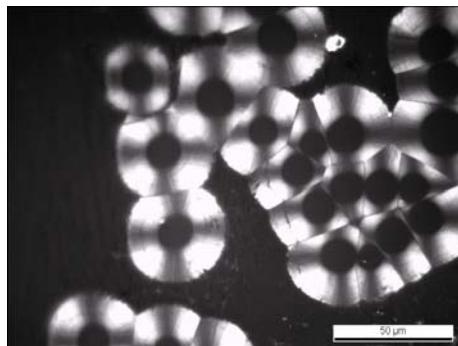
## 1.2 *Etude de l'anisotropie des dépôts B-C-N n°1 à n°4 et du pyrocarbone de référence*

Les quatre dépôts de carbonitrure de bore étudiés sont riches en carbone sp<sub>2</sub> et leurs compositions appartiennent au domaine des matériaux cristallisés du diagramme ternaire B-C-N mis en évidence par F. Saugnac et al. [Saugnac, 1990] (**Figure IV-12.**). L'anisotropie des dépôts h-B-C-N élaborés suivant les conditions définies précédemment et dont la structure s'apparente à celle des pyrocarbones et des pyrocarbones enrichis en bore, a été évaluée en utilisant trois techniques expérimentales, classiquement utilisées pour la mesure d'anisotropie des pyrocarbones.

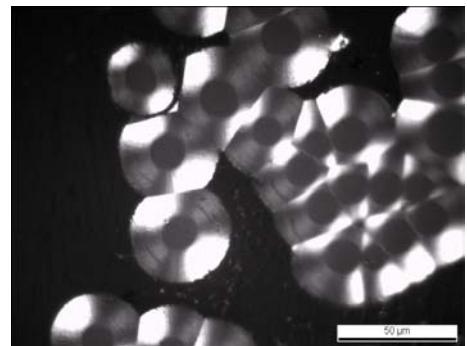
### 1.2.1 *Etude de l'anisotropie par microscopie optique*

L'anisotropie des dépôts h-B-C-N peut être mesurée à l'échelle du micromètre par microscopie optique en lumière polarisée sur des coupes polies, perpendiculairement à l'axe longitudinal des fibres. Cette technique présente l'avantage d'obtenir rapidement une information sur le degré d'anisotropie de nos dépôts [Diefendorf, 1972], [Bourrat, 2000] et [Vallerot, 2004]. Des revêtements épais de carbonitrure de bore ont été déposés sur des fibres Nicalon NLM202 pour être analysés. Ces mesures consistent à tourner l'analyseur par rapport au polariseur du microscope optique, à partir de la position « polarisation croisée » (0°), pour déterminer l'angle d'extinction (Ae) de la croix de Malte caractéristique des dépôts anisotropes. Il a été montré dans le cas du pyrocarbone, que plus l'Ae est élevé, plus le dépôt est anisotrope. Ainsi, nous avons comparé l'anisotropie des différents échantillons

de h-B-C-N à celle du pyrocarbone de référence, en utilisant des réglages de lumière identiques. Les dépôts n°1 et 2 sont les plus anisotropes mais demeurent plus faiblement anisotropes que le pyrocarbone.



B-C-N n°1, Polarisation croisée : 0°



B-C-N n°1, Ae = 10°

Figure VI-2. Exemple de la mesure de l'angle d'extinction sur le dépôt n°1

Tableau VI-1. Angle d'extinction optique (Ae) mesuré en lumière polarisée (n.m. : non mesurable pour des valeurs d'angle inférieures à 4°)

Dépôts	PyC	n°1	n°2	n°3	n°4
Ae (°)	16	10	8	n.m.	n.m.

## 1.2.2 *Etude de l'anisotropie par diffraction électronique (MET)*

### 1.2.2.1 *Technique expérimentale : Préparation des lames minces*

La préparation des lames minces de MET a été mise au point au laboratoire par P. Weisbecker [Weisbecker, 2009] (**Figure II-20.**). Les fibres revêtues des dépôts B-C-N à caractériser sont initialement enrobées dans de la résine G2 et maintenues en sandwich entre une lame de verre et un wafer de silicium, qui assure le contact entre les fibres et le porte échantillon dans l'Ion Slicer. Ce montage permet aussi d'évacuer les charges, d'éviter la surchauffe de l'échantillon et par conséquent la fusion de la résine. La lame de verre protège la partie haute de l'échantillon du faisceau ionique, lors de l'amincissement et assure le maintien de la lame mince. L'échantillon est ensuite découpé à la scie à fil diamanté aux dimensions du porte échantillon et poli mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 100μm avant d'être aminci par le faisceau d'ions argon de l'Ion Slicer (Jeol IS, 6kV et 0,5° pendant 2 heures et 2,4° pendant 1 heure environ) jusqu'à l'apparition d'un trou dans la zone à observer. Les bords du trou sont les zones minces, d'environ 10nm d'épaisseur, idéales pour réaliser des clichés MET de haute résolution.

### 1.2.2.2 *Résultats*

L'anisotropie des dépôts a aussi été évaluée en mesurant l'angle d'orientation (OA) de l'arc de diffraction (002) sur les clichés de diffraction électronique obtenus par MET. Cette technique permet d'évaluer l'anisotropie des matériaux à l'échelle submicronique [Bourrat, 2000]. La surface analysée

est définie grâce au diaphragme de sélection d'aire. Nous avons choisi pour cette étude un diaphragme de taille  $0,1\mu\text{m}$ .

Pour un pyrocarbone anisotrope, si l'anisotropie locale est parfaite, les grains sont orientés dans des directions privilégiées et ont des tailles supérieures au diaphragme de sélection d'aire du MET. Le cliché de diffraction alors obtenu est composé de tâches (002), (004) [Vallerot, 2004]. Les clichés de diffraction, observé dans cette étude, sont composés d'arcs (002), dont la mesure de l'ouverture angulaire est caractéristique du degré d'anisotropie.

L'angle d'orientation est ici déterminé grâce à la simulation des arcs de diffraction par deux gaussiennes représentant la distribution azimutale (Intensité diffractée en fonction de l'angle, de  $0^\circ$  à  $360^\circ$ ). Elle est faite à l'aide du logiciel ANADIF (développé au LCTS) et selon la méthode décrite par Vallerot. L'angle d'orientation est alors égal à la largeur à mi-hauteur des gaussiennes (mesurée sur le logiciel EVA). Lorsque la valeur de OA dépasse  $65^\circ$ , les arcs de diffraction se recouvrent partiellement et la valeur de OA déterminée par cette méthode est faussée. On utilise alors la table de conversion établie par Vallerot [Vallerot, 2004].

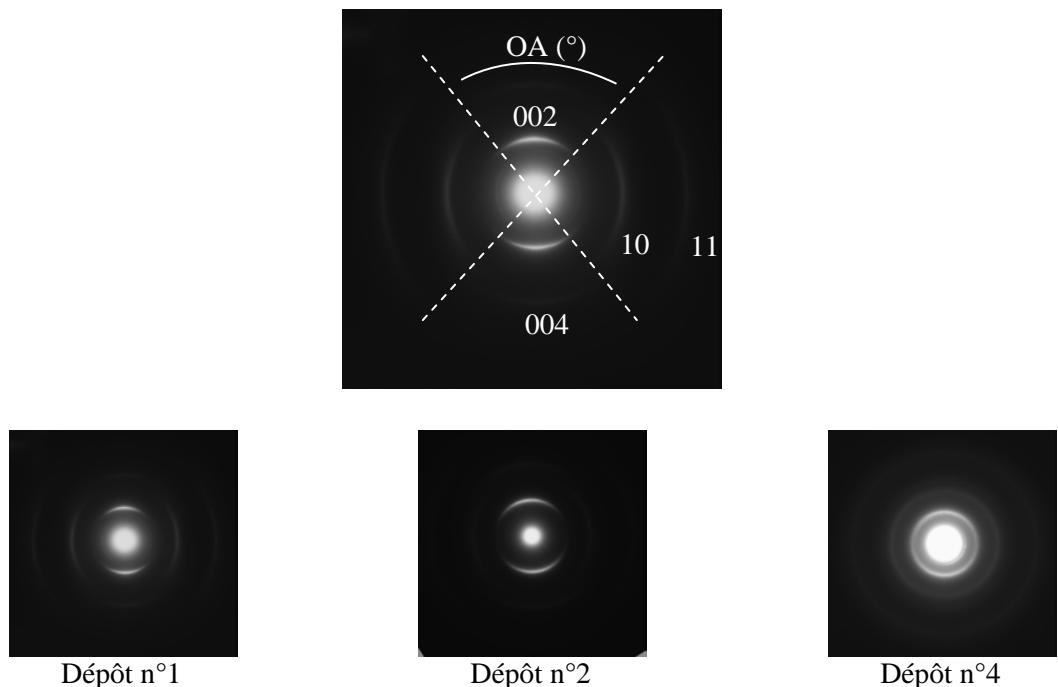


Figure VI-3. Clichés de diffraction des dépôts n°1, n°2 et n°4 obtenus par MET en section transverse

Tableau VI-2. Angle d'orientation (OA) mesuré à partir les arcs 002 des clichés de diffraction obtenus par MET (n.d. : non déterminé)

Dépôts	PyC	n°1	n°2	n°3	n°4
OA ( $^\circ$ )	n.d.	55	68	n.d.	135

Tableau VI-3. Classification de Reznik et Hüttinger

OA(°)	Classe
OA=180	Isotrope
80<OA<180	Faiblement texturé
50<OA<80	Moyennement texturé
OA<50	Hautement texturé

Selon la classification de Reznik et Hüttinger [Reznik, 2002], le dépôt n°1 est très proche de la famille des dépôts hautement texturés, le dépôt n°2 appartient à la famille des dépôts moyennement texturés et le dépôt n°4 est classé comme faiblement texturé. Les dépôts B-C-N n°3 et le dépôt de pyrocarbone de référence n'ont pas été caractérisés par MET, mais les analyses par microscopie optique permettent de déduire que le dépôt n°3 appartient très probablement à la famille des dépôts faiblement texturés (Ae non mesurable) alors que le dépôt de pyrocarbone, lui, est hautement texturé (Ae=16°).

Les résultats présentés dans le **tableau VI-1** montrent que le pyrocarbone de référence est plus anisotrope que les carbonitrures de bore que nous avons synthétisés. Les analyses par microscopie optique et MET s'accordent sur le fait que le dépôt n°1 est plus anisotrope que le dépôt n°2. Enfin, Les dépôts n°3 et n°4, tels des matériaux isotropes, n'ont quasiment pas d'activité optique et la valeur de l'AO du dépôt n°4 est caractéristique d'un dépôt faiblement texturé d'après la classification de Reznik et Hüttinger. Ces observations s'accordent avec les résultats de F. Saugnac qui annonce une perte de cristallinité quand le pourcentage en carbone diminue. Il distingue le domaine cristallin riche en carbone, du domaine amorphe riche en bore et en azote (**Figure IV-12.**).

L'analyse MET des dépôts, selon la section perpendiculaire à l'axe longitudinal des fibres, a été complétée en réalisant des images en haute résolution. Les images MET en haute résolution (**Figure VI-4.**) sont cohérentes avec les mesures d'Ae et d'OA, et permettent de confirmer la forte anisotropie des dépôts n°1 et n°2. Les images en haute résolution montrent des franges fortement contrastées et des épaisseurs élevées d'empilements de couches (Lc). Le dépôt n°1 présente des tailles moyennes de domaines cristallisés légèrement plus grandes que celles du dépôt n°2. De plus, les couches dans ces dépôts riches en carbone sont préférentiellement orientées parallèlement à la surface des fibres.

Quand le pourcentage en bore et en azote augmente dans le dépôt, au dépend de la quantité de carbone, l'anisotropie des dépôts diminue et leur structure se désorganise. Ce phénomène est illustré par les clichés en haute résolution du matériau n°4 (**Figure VI-4.**). Les contrastes sont élevés et nous permettent de bien distinguer les couches de h-B-C-N (zones sombres), des zones amorphes ou poreuses apparaissant plus claires sur les clichés. Les couches sont fortement distordues et la proportion de zones amorphes ou poreuses est beaucoup plus grande, en comparaison aux dépôts n°1 et n°2. Des informations sur la nature de ces clusters pourraient être obtenues par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS). De plus, alors qu'au sein du matériau, les empilements de feuillets sont incurvés et entremêlés autour des zones amorphes ou poreuses, le dépôt à l'interface fibre/matrice semble davantage lamellaire et orienté parallèlement à la surface du substrat (**Figure VI-5.**). Il est probable qu'il existe un gradient de composition entre les premières couches atomiques et le cœur du dépôt, lié aux phénomènes transitoires en CVD.

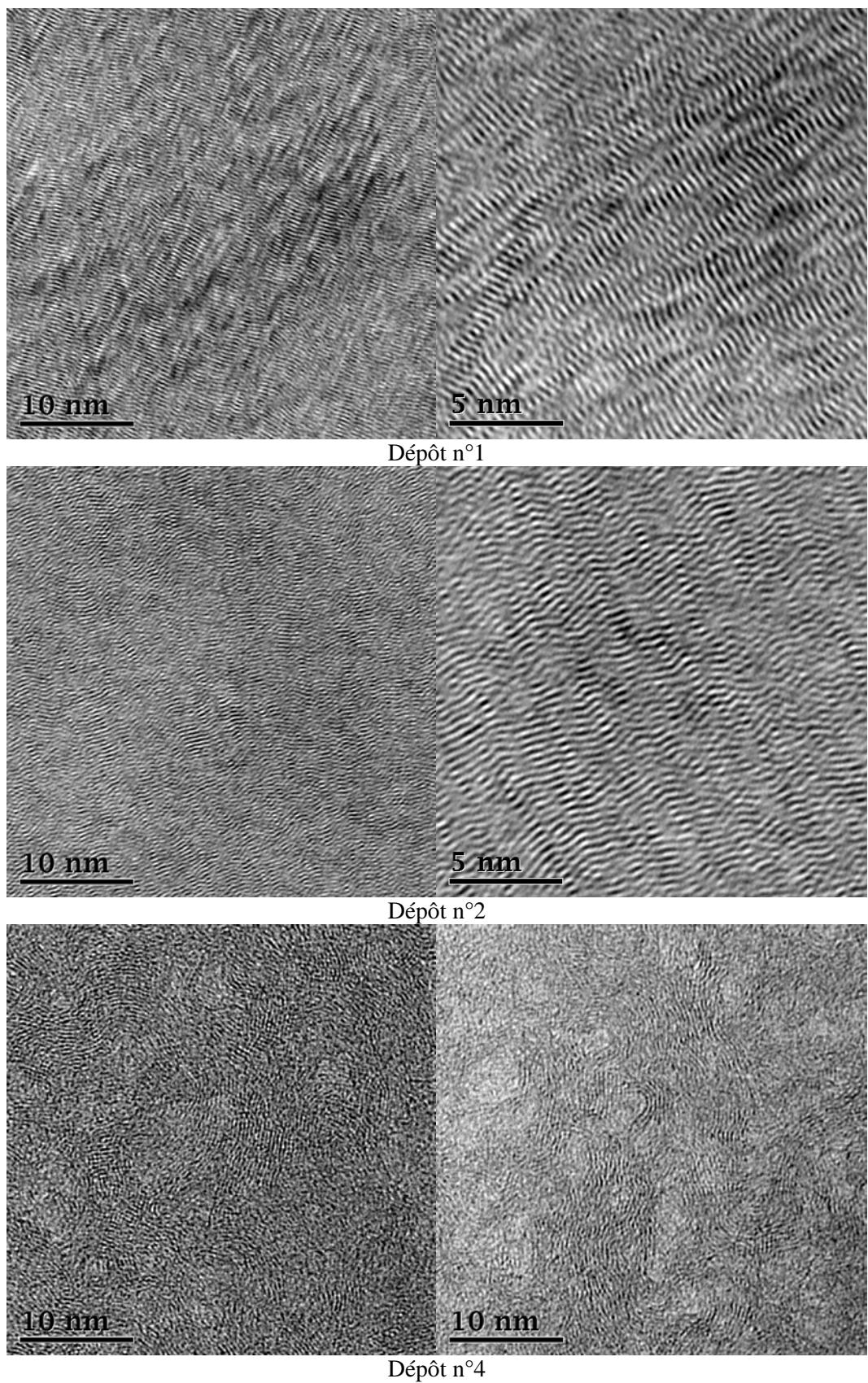


Figure VI-4. Images MET en haute résolution des dépôts n°1, n°2 et n°4

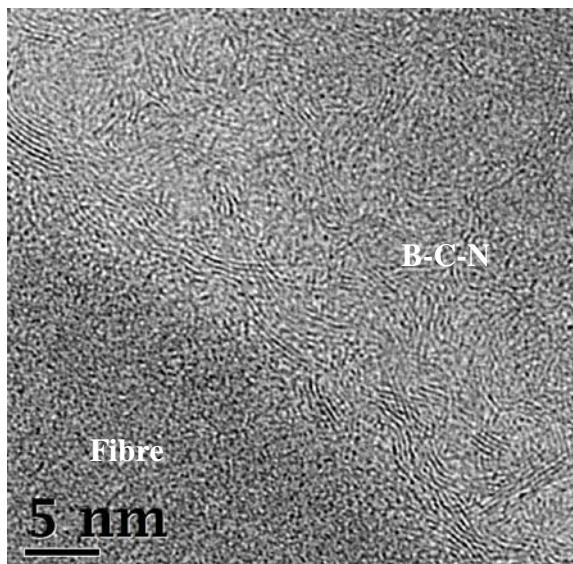


Figure VI-5. Dépôt n°4 Interface fibre/interphase

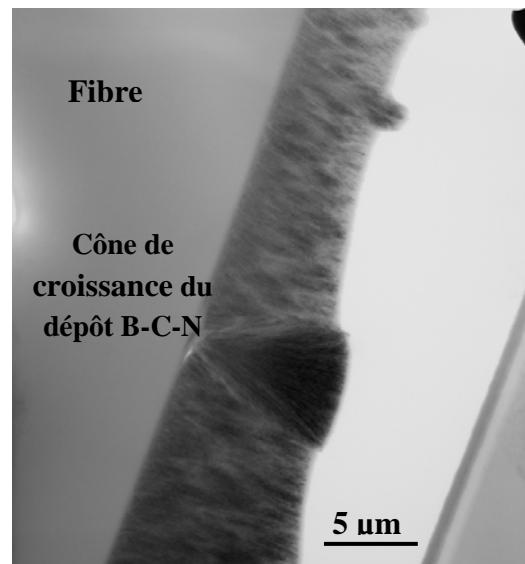


Figure VI-6. Fond noir en négatif préparation de l'échantillon n°1 sur l'axe longitudinal des fibres

Sur le négatif en fond noir, obtenu sur une lame mince préparée selon l'axe longitudinal des fibres revêtues du dépôt n°1 (**Figure VI-6**), on voit clairement des cônes de croissance dont le plus visible est initié par un défaut de surface ou une particule polluante à la surface de la fibre.

### 1.2.3 *Etude de l'anisotropie par spectroscopie Raman (détermination du rapport d'anisotropie Raman et quantification des défauts de structure)*

L'anisotropie des dépôts h-B-C-N est étudiée par spectroscopie Raman polarisée (Spectromètre Raman *Jobin Yvon Horiba, LabRAM*, longueur d'onde du laser de 632,8nm) par analogie avec les pyrocarbones. L'acquisition des spectres est réalisée avec une résolution latérale du spot de l'ordre du micromètre. La bande G, de symétrie  $E_{2g}$ , à  $1575\text{cm}^{-1}$  [Tuinstra, 1970] est typique de la structure graphitique et le mode D, pour carbone « désordonné », à environ  $1330\text{cm}^{-1}$  [Vallerot, 2004] (pour une longueur d'onde du laser de 632,8nm), met en évidence les imperfections du réseau et un désordre dans la structure. De même que pour les pyrocarbones, les modes Raman de vibration associés aux bandes D et G sont très intenses pour les dépôts h-B-C-N n°1 à n°4. En effet, les similitudes structurales avec le pyrocarbone font que les fréquences de vibration sont relativement proches. Il faut préciser que dans le cas de BN hexagonal, une seule bande, correspondant au plan en  $E_{2g}$ , est visible à  $1370\text{cm}^{-1}$  [Nemanich, 1981]. Celle-ci peut être facilement confondue à la bande D du carbone.

Les fibres revêtues d'un dépôt épais de carbonitrure de bore sont enrobées dans de la résine et subissent une préparation métallographique sur la section perpendiculaire à l'axe longitudinal des fibres. Le faisceau laser incident du spectromètre Raman étant polarisé, seule l'excitation des plans parallèles à la polarisation incidente est normalement active. On positionne le faisceau incident de façon à ce que sa direction de polarisation soit parallèle aux plans de graphène de l'échantillon, direction d'anisotropie (x). On réalise deux mesures : pour la première, l'intégralité du signal diffusé (quelle que soit sa polarisation) contribue à l'intensité du spectre ( $I_{x+y}$ ). Pour la seconde, on ajoute

dans le trajet du faisceau diffusé, un analyseur orienté perpendiculairement à la direction de polarisation du faisceau incident (y). Dans le cas où le dépôt est parfaitement anisotrope, l'intensité du spectre après positionnement de l'analyseur est nulle ( $I_y=0$ ). Le degré d'anisotropie du dépôt est défini par le rapport  $R_A = \frac{Ix+y}{Ix}$ . Pour un dépôt parfaitement anisotrope  $R_A$  tend vers l'infini. Pour un dépôt parfaitement isotrope  $R_A$  est légèrement inférieur à 4 [Vallerot, 2004].

Pour obtenir une moyenne de spectres représentatifs de l'échantillon, dix acquisitions ont été effectuées, avant et après avoir placé l'analyseur. Les spectres Raman obtenus sont ensuite désommés à l'aide du modèle de désommation à 5 bandes établi par Vallerot pour les pyrocarbones [Vallerot, 2004].

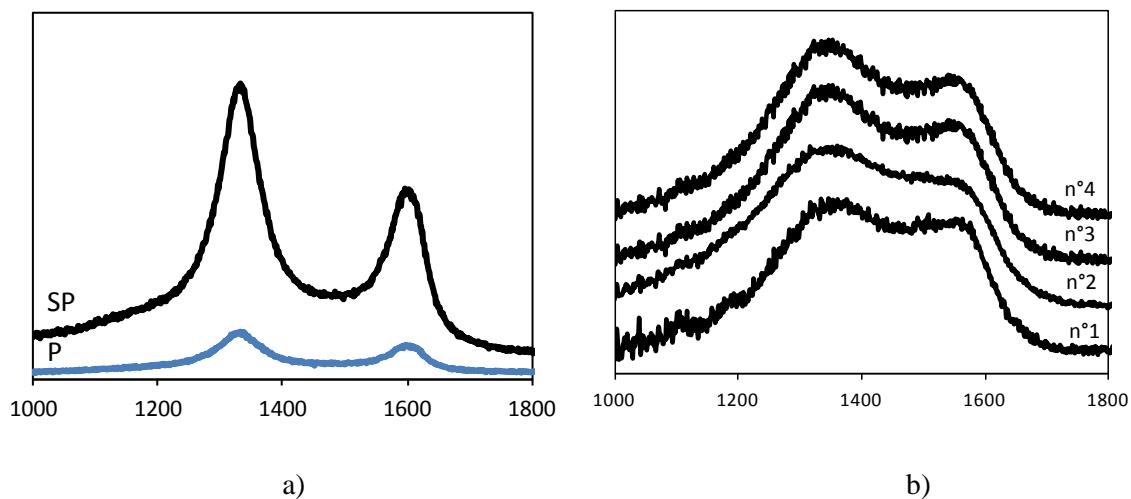


Figure VI-7. Spectres Raman a) d'un pyrocarbone laminaire rugueux de référence avec (P) et sans polariseur (SP) b) des films h-B-C-N n°1 à n°4 sans polariseur

Tableau VI-4. Rapport d'anisotropie Raman ( $R_A$ ) et largeur à mi-hauteur de la bande D (wD) des dépôts n°1 à n°4. Cette étude est principalement destinée à la comparaison des échantillons.

Dépôt	Pyrocarbone rugueux	B-C-N n°1	B-C-N n°2	B-C-N n°3	B-C-N n°4
$R_A$	5,36	4,5±0,6	4,6±0,4	3,5±0,5	3,5±0,2
wD	-	193±3	174±9	157±13	167±7

Les mesures d'anisotropie obtenues par spectroscopie Raman confortent celles obtenues par microscopie optique et MET. Les rapports d'anisotropie Raman ( $R_A$ ) calculés sont plus élevés dans le cas des dépôts n°1 et n°2 ce qui traduit un degré d'anisotropie plus élevé. Le revêtement n°1 est celui qui possède le pourcentage en carbone le plus élevé et le revêtement n°2 celui qui est élaboré avec la pression partielle en acétylène la plus élevée.

A la différence de la mesure de OA qui permet simplement de caractériser l'anisotropie de texture, la spectroscopie Raman informe aussi sur les défauts de structure intra-plan du matériau. En effet, la

largeur à mi-hauteur de la bande D (wD) permet de quantifier les défauts « peu énergétiques » des pyrocarbones non traités en température [Vallerot, 2004]. L’élargissement de la bande D varie grandement suivant la densité de défauts dans les plans. On remarque que les dépôts qui présentent la moins bonne organisation intra-plan sont les dépôts les plus anisotropes (n°1 et n°2). Tels les pyrocarbones régénérés, bien que ces matériaux aient une forte anisotropie à l’échelle microscopique, ils présentent des ondulations des couches révélatrices des défauts intra-plan, bien visibles sur les clichés MET en haute résolution. Celles-ci se traduisent sur les spectres Raman par une grande largeur des bandes D et G.

Les données structurales précises ont été également apportées par diffraction des rayons X en configuration rasante.

### 1.3 *Etude de la structure par diffraction des rayons X (DRX)*

Les analyses par DRX sont directement effectuées sur des fils Nicalon NLM202 revêtus d’une épaisseur d’environ 4µm de h-B-C-N. Ces fils sont maintenus sur une lame de verre par un scotch double face transparent aux rayons X dans la gamme d’angles d’intérêt. L’appareillage (D8 Advance Bruker,  $\lambda_{K\alpha Cu}=0,15406$  nm) est paramétré en configuration rasante qui est habituellement utilisée pour analyser des couches minces (GIXRD Grazing-Incidence X-Ray Diffraction). L’angle d’incidence du faisceau est fixé à 5° par rapport à la surface de l’échantillon et le détecteur est mobile et se déplace de 10° à 60°. Le montage expérimental nécessite la présence d’un miroir parabolique générant un faisceau parallèle et de fentes de Soller longues dans le chemin du faisceau diffracté. Dans cette configuration, la position des pics ainsi que leur largeur à mi-hauteur ne sont pas affectées par le relief que constituent les fils Nicalon revêtus.

Tableau VI-5. Compositions chimiques et épaisseurs des dépôts h-B-C-N n°1 à n°4 élaborés pour les analyses par DRX et pour les essais d’oxydation sous air humide. Les matériaux 1d à 4d sont élaborés dans les conditions 1 à 4. Les durées de dépôts ont été ajustées pour obtenir des épaisseurs de dépôts voisines de 4µm.

Dépôt B-C-N	%at. B	%at. C	%at. N	Epaisseur, µm
1d	24,0	72,2	4,1	3,6
2d	15,4	76,9	7,8	4,2
3d	20,9	71,7	7,5	4,1
4d	33,1	58,0	8,8	4,2

La *figure VI-8* présente le diffractogramme du dépôt de pyrocarbone de référence (en noir) et ceux des h-B-C-N numérotés n°1 à n°4 (en bleu), enregistrés dans les mêmes conditions par DRX en incidence rasante. L’ensemble des revêtements possède une structure turbostratique avec un ordre bidimensionnel typique de pyrocarbones élaborés à basse température. En effet, sur les diffractogrammes, l’absence de signaux (hkl) pour  $h\neq0$  et/ou  $k\neq0$  témoigne du manque d’ordre tridimensionnel, par opposition au graphite. Un décalage significatif et variable selon les échantillons de la position du pic (002), par rapport au graphite, est caractéristique de fluctuations de la distance

inter-plans. Un élargissement de ce pic (002) traduit, lui, la diminution de la taille moyenne des cristallites. Les différents paramètres mesurés sont regroupés dans le **Tableau VI-6**.

Nous avons estimé la taille des cristallites (taille des empilements ou longueur de cohérence selon l'axe c,  $L_c$ ) à partir de la formule de Scherrer :

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad \text{Equation VI-1}$$

avec  $L_c$ , la taille moyenne des cristallites (pondérée en volume) dans la direction perpendiculaire aux plans (002),  $K$  une constante égale à 0,9,  $\lambda=0,15406\text{nm}$ , la longueur d'onde monochromatique,  $\beta$  la largeur à mi-hauteur de la raie en radians avec  $\beta = \sqrt{(\beta_{002}^2 - \beta_{instrumental}^2)}$ , où  $\beta_{002}$  est la valeur expérimentale et  $\beta_{instrumental}$  est un facteur correctif lié à l'élargissement dû à l'appareil. La formule de Scherrer n'est applicable que dans certaines conditions : on suppose ici que les imperfections du réseau sont en quantité négligeable et que la distribution de la taille des cristallites n'est pas trop large.

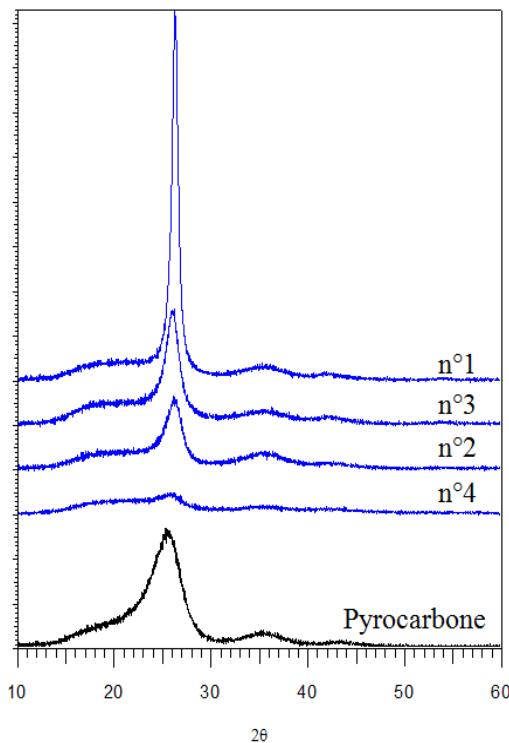


Figure VI-8. Diffractogramme (de bas en haut) du pyrocarbone de référence, des dépôts n°4, n°2, n°3 et n°1 ( $2\theta \sim 35^\circ$  pic (111) du SiC des fibres Nicalon)

Tableau VI-6. Largeur à mi-hauteur ( $\beta_{002}$ ), taille moyenne de cristallite (Lc) déterminée par la formule de Scherrer, distance ( $d_{002}$ ) entre les plans (002) mesurée à partir du pic (002) en diffraction des rayons X pour le pyrocarbone de référence et les quatre dépôts de h-B-C-N.

Revêtement	Pyrocarbone	Dépôt n°1	Dépôt n°2	Dépôt n°3	Dépôt n°4
$\beta(002)$ ( $^{\circ}$ )	3,07	0,73	1,70	1,56	2,04
Lc (nm)	2,7	11,3	4,8	5,3	4
$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	25,36	26,23	26,10	25,94	25,7
$d_{002}$ ( $\text{\AA}$ )	3,51	3,40	3,41	3,43	3,46

Dans le cadre de cette étude par DRX, les revêtements h-B-C-N apparaissent comme relativement mieux structurés ( $d_{002}$  plus faible, Lc plus grand) que le pyrocarbone de référence élaboré à 1000°C. Il a été montré, dans le cas des pyrocarbones dopés au bore, que le bore est un excellent catalyseur de graphitisation des carbones [Jones, 1987]. En effet, le bore en faible proportion et en position de substitution entraîne une diminution de la distance inter-plans. Le dépôt n°1 possède la taille moyenne de cristallites la plus élevée (Lc de l'ordre de 10nm) et la distance inter-plans la plus faible (3,395  $\text{\AA}$  contre 3,354  $\text{\AA}$  pour le graphite). Ces résultats sont en bon accord avec les observations effectuées par MET sur la structure du dépôt et confirment que le dépôt n°1 possède bien une cristallinité plus élevée que les autres dépôts de h-B-C-N.

Pour compléter cette étude, nous avons élaboré dans le même réacteur de CVD utilisé pour l'élaboration du carbonitrure de bore, trois revêtements de pyrocarbone enrichis en bore (contenant 6, 10 et 21%at. de bore), à partir d'acétylène et de trichlorure de bore dilués dans le dihydrogène. La **figure VI-9.** présente la distance inter-plans ( $d_{002}$ ) et la taille moyenne de cristallites (Lc) en fonction du pourcentage de bore dans les dépôts pour des dépôts de pyrocarbone enrichis en bore et pour les quatre dépôts de h-B-C-N étudiés. On remarque, dans le cas des dépôts de pyrocarbone enrichis en bore, que la valeur minimale de  $d_{002}$  est obtenue pour un taux de bore proche de 10%at. Ce résultat est en bon accord avec les résultats d'Ottaviani et al. [Ottaviani, 1998] qui ont travaillé sur des dépôts élaborés dans des conditions voisines des nôtres (1100°C et 30mbar) et à partir de réactifs similaires ( $\text{BCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{H}_2$ ).

Les pourcentages en azote restant faibles par rapport aux pourcentages en bore, nous avons choisi de présenter l'évolution des paramètres structuraux des dépôts h-B-C-N en fonction de leur pourcentage de bore, en gardant en mémoire que le dépôt n°1 contient moins d'azote (3-4%at.) que les autres dépôts (8-11%at.). On remarque que le dépôt n°1 qui possède un faible pourcentage d'azote est plus cristallisé que les autres revêtements. Le dépôt n°2, le moins riche en bore des h-B-C-N étudiés semble ensuite être légèrement mieux organisé que les dépôts n°3 et 4. On peut émettre comme hypothèse que la présence d'un faible pourcentage d'azote (<5%at.) dans les dépôts permet d'insérer des atomes de bore en plus grande quantité dans le réseau carboné par la formation de liaisons B-N stables. La cristallinité de ce type de dépôt h-B-C-N serait améliorée par rapport à un pyrocarbone simplement enrichi en bore. Cependant, pour un pourcentage d'azote plus élevé (7-11%at.), quand le pourcentage de bore augmente, la cristallinité du dépôt et son caractère anisotrope diminuent. Deux hypothèses sont proposées : premièrement, la formation de liaisons B-N et h-B-C-N à basse température pourrait

entraîner la création de nombreux défauts dans les plans de B-C-N et en bord de plans ou bien de deuxièmement on pourrait assister au passage d'une solution solide B-C-N à un matériau biphasé contenant des nanodomains imbriqués de pyrocarbone enrichis en bore, PyC(B), et du nitre de bore hexagonal.

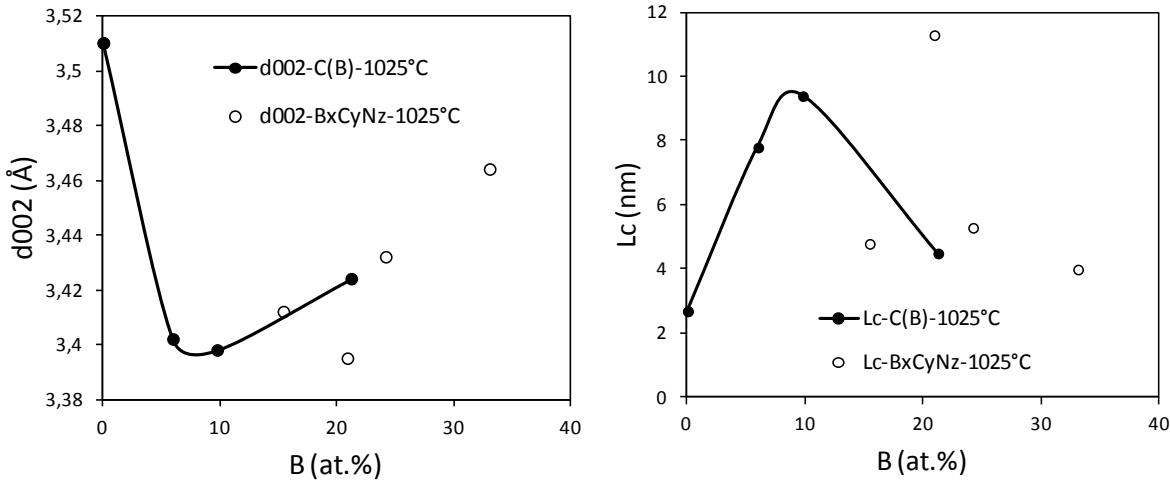


Figure VI-9. Paramètres de structure déterminés par DRX pour les quatre revêtements de carbonitrure de bore et les quatre pyrocarbones enrichis en bore, élaborés par CVD à partir de  $\text{BCl}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  dilué dans  $\text{H}_2$  à  $1025^\circ\text{C}$  et 40mbar.

La question de l'existence d'une solution solide de carbonitrure de bore a souvent été soulevée dans la littérature. Saugnac et al. [Saugnac, 1990] s'étant fondés sur des caractérisations par diffraction des rayons X couplées à de l'analyse par spectrométrie photoélectronique X pour mettre en évidence ces phases. Andreev et al., [Andreev, 1995] en réponse aux travaux de Bill et al. [Bill, 1992a], [Bill, 1992b], expliquent que les positions des pics (002) du graphite et du nitre de bore hexagonal sont voisines et pourraient se superposer dans le cas de dépôts biphasés PyC(B) + h-BN. La DRX n'est donc pas une méthode de caractérisation pouvant mettre en évidence, de manière catégorique, l'existence d'une phase de carbonitrure de bore. Des analyses par perte d'énergie électronique (EELS) ont apporté des informations supplémentaires sur l'homogénéité de dépôt h-B-C-N à l'échelle atomique suggérant l'existence d'une phase h-B-C-N. De nombreux travaux ont aussi été réalisés par spectroscopie photoélectronique, XPS avec pour objectif d'identifier les liaisons chimiques spécifiques à la phase h-B-C-N.

## 1.4 Etude de la microstructure par spectrométrie photoélectronique X (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy)

### 1.4.1 Préparation des échantillons

Afin de compléter l'étude sur la microstructure des dépôts h-B-C-N, la nature des liaisons chimiques des atomes de bore, d'azote et de carbone a été caractérisée par XPS (Spectromètre ESCALAB VG 220i-XL avec une source monochromatique RX Al K $\alpha$  ( $h\nu=1486,6\text{eV}$ )). L'XPS permet d'obtenir le spectre des énergies de liaison des photoélectrons émis d'une couche électronique profonde qui est spécifique d'un atome. Cette technique de caractérisation permet ainsi l'identification et le dosage (précision à 5%at.) des éléments d'un composé donné. De plus, les énergies de liaisons observées dépendent des liaisons chimiques établies par l'atome émetteur et sont donc caractéristiques de l'environnement chimique et donc du degré d'oxydation de cet atome. Plus l'atome voisin est électronégatif (**Tableau VI-7.**), plus le signal est déplacé vers les hautes énergies. La structure cristalline hexagonale des pyrocarbones enrichis en bore et des h-B-C-N permet de considérer chacun des atomes C, B et N comme tri-coordonné dans le plan.

Tableau VI-7. Electronégativité des éléments B, C, N et O selon Pauling

Elément	Electronégativité
B	2,04
C	2,55
N	3,04
O	3,44

Par exemple, dans les matériaux h-B-C ou h-B-C-N, les photoélectrons B1s caractéristiques des liaisons B-B ont les énergies les plus basses. Les énergies caractéristiques des photoélectrons du bore liés au carbone, puis l'azote et enfin l'oxygène, sont respectivement croissantes.

Les analyses ont été réalisées sur un faisceau de fibres de Nicalon NLM202 revêtues. La surface analysée correspond au diamètre d'environ 200 nm du spot de rayons X incident. L'XPS étant une technique de caractérisation d'extrême surface (3 à 5nm de profondeur), elle est par conséquent très sensible à la pollution de surface (présence d'oxygène et de carbone de contamination). Par précaution, les matériaux ont été conservés sous vide statique après élaboration. Un léger décapage de la surface à l'aide d'ion argon, *in situ* avant analyse, peut permettre de s'affranchir de la pollution de surface. Cependant, l'implantation d'ions Ar $^+$  modifie les valeurs des énergies de liaisons et la forme des pics sur le spectre [Shirasaki, 2000]. Pour cette raison, nous n'avons pas procédé à un décapage avant analyse. Par la suite, des profils de composition chimique ont été réalisés pour vérifier l'homogénéité des dépôts et nous avons observé la diminution du pourcentage en oxygène de contamination au cours du décapage en profondeur. Tout en restant conscient des limites de cette méthode d'analyse, nous avons raisonné sur la structure globale des dépôts h-B-C-N en nous appuyant sur des informations de surface.

#### 1.4.2 Synthèse bibliographique des données XPS (B, C, h-BN, B<sub>4</sub>C, PyC(B) et h-B-C-N)

L’XPS est une technique de caractérisation délicate à exploiter qui a été souvent utilisée pour étudier la nature des liaisons chimiques du bore dans des pyrocarbones enrichis en bore, PyC(B). L’avantage de l’atome de bore est que le pic du photoélectron présente d’importants décalages énergétiques en fonction de son environnement chimique. Sa désommation est par conséquent facilitée pour cette raison.

Cermignani et al. [Cermignani, 1995] ont observé un pic B1s très large centré sur 188,5eV attribué à des liaisons B-C de type trigonal. Par conséquent, les composantes de plus haute énergie du pic B1s sont associées à des environnements oxydés ou à des environnements mixtes B-C et B-O et les composantes de plus basses énergies sont attribuées à un environnement B<sub>4</sub>C. Jacques et al. ont étudié des pyrocarbones enrichis avec différents taux de bore (de 8 à 33%at.). Les spectres XPS B1s de ces dépôts sont désommés avec des composantes identiques dont seules les intensités relatives diffèrent [Jacques, 1995]. Ils concluent de cette étude que le bore est substitué au carbone dans le réseau du pyrocarbone jusqu’à hauteur de 8%at. Pour des pourcentages de bore supérieurs à 8%at., les dépôts sont riches en liaisons B-B (sous forme de clusters de bore) et en environnements de type B<sub>4</sub>C.

Tableau VI-8. Table de désommation du spectre du bore B1s dans des pyrocarbones enrichis en bore (entre 8 et 33%at.) [Jacques, 1995]

Environnement chimique du bore B1s [Jacques, 1995]			
Forme oxydée	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		193,2 +/- 0,1eV
Forme oxydée		<u>B</u> -CO <sub>2</sub>	192,0 +/- 0,1eV
Forme oxydée		<u>B</u> -C <sub>2</sub> O	190,0 +/- 0,1eV
Bore de substitution PyC(B)		<u>B</u> -C <sub>3</sub>	188,8 +/- 0,1eV
Carbure de bore	B <sub>4</sub> C		187,8 +/- 0,1eV
Atomes de bore élémentaire	B (clusters de taille réduite)		186,5 +/- 0,1
Bore massif, pur	B		187,0eV

En 1998, Ottaviani et al. (**Figure VI-10.**) attribuent, dans un matériau de composition ‘BC<sub>3</sub>’, la position 188,1eV à la présence de clusters de bore (liaisons chimiques B-B), et les trois autres composantes à 189,1eV, 190,1eV et 191,3eV, à des atomes de bore en substitution dans le réseau du pyrocarbone, avec un nombre d’atomes de carbone voisins respectivement croissant. Les auteurs expliquent que la valeur d’énergie élevée de 191,3eV, caractéristique d’un atome de bore très électropositif pourrait correspondre à des atomes de bore en position interstitielle dans la maille du pyrocarbone (entre les plans de graphène). On pourrait ainsi imaginer que quand le taux de bore croît il y a formation de clusters de bore qui viendrait précipiter entre les plans de graphène et conduire ainsi à une désorganisation plus élevée du dépôt.

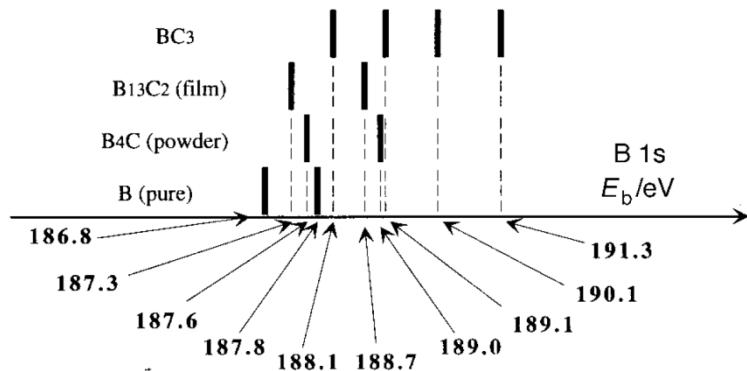


Figure VI-10. Schéma de désommation du spectre du bore B1s du matériau 'BC<sub>3</sub>' (25%at. de bore) et des références [Ottaviani, 1998]

En 2000, Maquin et al. ont élaboré des poudres de pyrocarbone enrichies en bore et les ont caractérisées par XPS. Il est à noter que comme les travaux de Jacques et al., l'analyse XPS a été réalisée en collaboration avec C. Labrugère au CECAMA (**Figure VI-11.**). Les signaux dont les positions ont des valeurs de déplacement chimique supérieures à 189,5eV correspondent à des formes oxydées du bore. Les composantes à 188,7eV et 187,6eV sont attribuées à des atomes de bore substitués aux atomes de carbone dans le réseau du pyrocarbone alors que le pic à 186,5eV correspondrait à des clusters de bore.

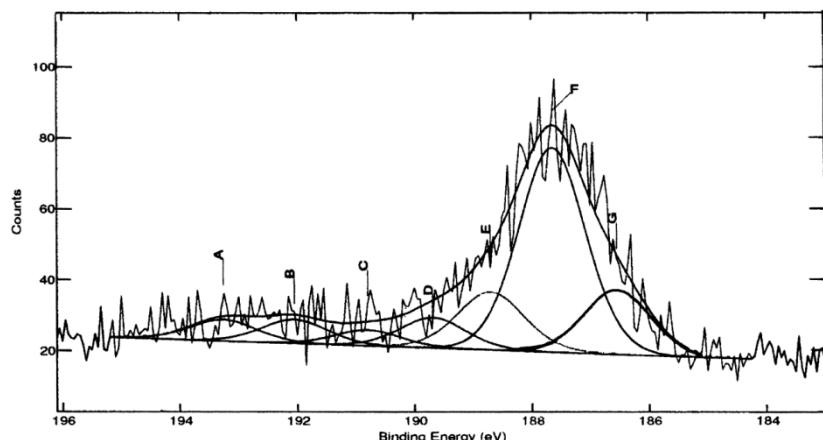


Figure VI-11. Spectre XPS B1s d'un échantillon de B<sub>0,06</sub>C<sub>0,94</sub> (composition chimique déterminée par XPS) [Maquin, 2000]

La même année, Shirasaki et al. ont publié une étude sur la synthèse et la caractérisation de carbones enrichis en bore. Bien que les analyses XPS ne soient pas ici réalisées par C. Labrugère du CECAMA, la méthode de désommation du spectre et l'affectation des types d'environnements chimiques aux composantes du pic sont sensiblement les mêmes. Les auteurs ont mis en évidence l'influence du décapage sur le déplacement chimique. Sur le spectre enregistré avant décapage, ils notent la présence d'une composante intense à 186,5eV associée à des clusters de bore, qui disparaît après décapage avec

des ions  $\text{Ar}^+$  ou après rayage de la surface. Le décapage ionique entraîne une légère modification de la position du pic principal de 188,1eV à 188,4eV (**Figure VI-12a.**).

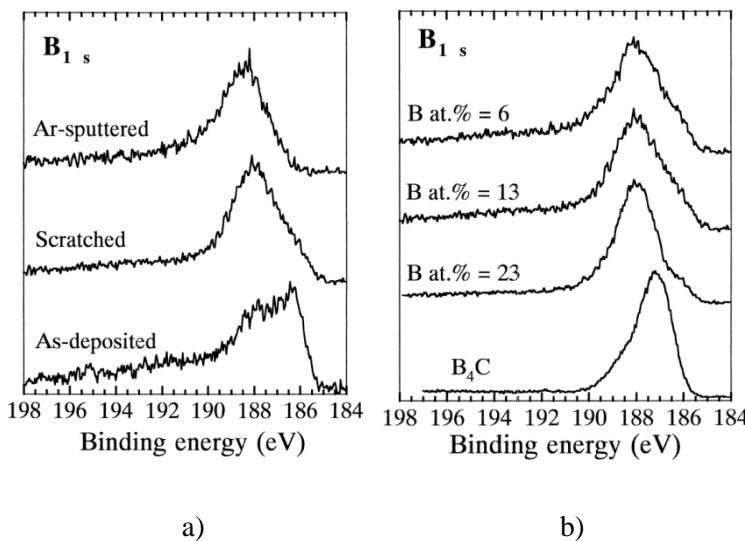


Figure VI-12. a) Spectres XPS B1s du revêtement  $\text{B}_{0,13}\text{C}_{0,87}$  après dépôt, après rayage et après décapage ionique,  $\text{Ar}^+$  b) Spectres XPS B1s de revêtements  $\text{B}_x\text{C}_{1-x}$  élaborés à 1140°C (surface rayée avant analyse) et spectre de  $\text{B}_4\text{C}$  pour référence

Tableau VI-9. Table de désommation du spectre du bore B1s dans des pyrocarbones enrichis en bore (entre 6 et 23%at.) [Shirazaki, 2000]

Environnement chimique du bore B1s [Shirazaki, 2000]		
Epaulement dans le pic du $\text{B}_4\text{C}$	Liaisons B-C	188,6 eV
Bore en substitution dans le pyrocarbone	Liaisons B-C	188,1 eV
Pic principal du $\text{B}_4\text{C}$ de référence	Liaisons B-B	187,1 eV

Les auteurs assurent que ces hypothèses sont raisonnables car le signal associé aux liaisons B-C (188,1eV) est bien compris entre les positions associées aux clusters de bore (186,5eV) et aux liaisons B-N (190,5eV) (**Figure VI-9.**). Des analyses par RMN du <sup>11</sup>B permettent aux auteurs d'affirmer que les liaisons B-C<sub>3</sub> sont logiquement majoritaires dans des matériaux pauvres en bore, alors que les liaisons B-BC<sub>2</sub> et B-B<sub>2</sub>C dominent dans les dépôts riches en bore.

Des analyses ont également été réalisées sur des carbonitrures de bore. Bartlett et son équipe [Kaner, 1987] ont cherché à démontrer l'existence de solutions solides de carbonitrure de bore en comparant les signatures XPS d'un h-B-C-N élaboré par CVD de composition chimique ( $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  avec  $y \approx 0,30$ ) à un mélange mécanique de 30%at. de graphite avec 70%at. de nitre de bore. Les auteurs remarquent que le spectre B1s (**Figure VI-13a.**) du carbonitrure de bore est centré sur 189,5eV alors que celui du mélange est centré sur 190,5eV (position correspondant à la liaison B-N). Le spectre N1s (**Figure VI-13c.**) du mélange est positionné sur 397,3eV (liaison N-B) et celui du h-B-C-N est plus large et s'étend vers les plus hautes énergies. Les auteurs concluent de ces observations que le dépôt h-B-C-N

n'est pas un mélange intime de carbone et de nitride de bore mais bien une solution solide de carbone, de bore et d'azote. D'après ces auteurs, l'XPS permet de mettre en évidence l'existence des liaisons B-C et N-C caractéristiques de la solution solide.

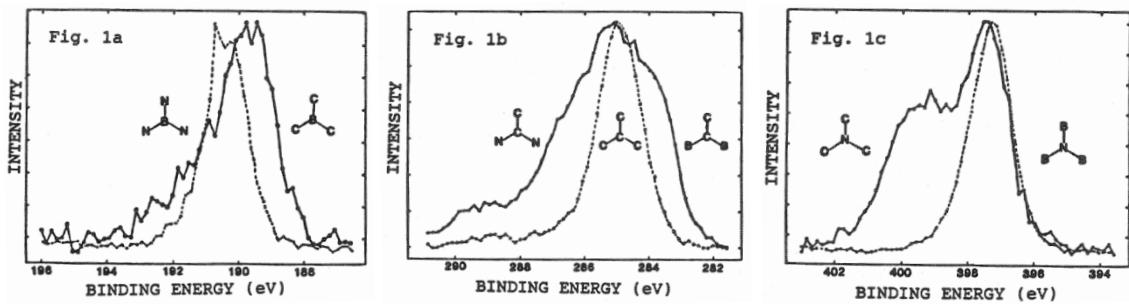


Figure VI-13. Spectres XPS a)B1s, b)C1s et c)N1s de  $B_xC_yN_x$  avec  $y \approx 0,30$  (ligne continue) et du mélange mécanique de graphite et de nitride de bore (ligne pointillée)

Saugnac et al. ont identifié et isolé par XPS la composante associée aux liaisons mixtes  $\underline{B}-C_xN_y$  avec  $x+y=3$ . Majoritaire dans la plupart des dépôts cristallisés, la composante  $\underline{B}-C_2N$ , notée CC-BN correspond à un atome de bore lié à un atome d'azote et deux atomes de carbone. L'environnement  $\underline{B}-NC_2$  a été observé sur le spectre du bore-1s par un pic à 188eV. Sur le spectre de l'azote-1s, l'environnement  $\underline{N}-B_2C$  est placé à 399eV et sur le spectre du carbone-1s  $\underline{C}-B_2C$  est placé à 283,6eV et  $\underline{C}-BC_2$  à 283,3eV. Suite à ces observations, Saugnac et al. ont réalisé des calculs de contrainte interne dans les plans de graphite et ont montré que la structure présentée *figure VI-14a.* pouvait être stable et exister dans leurs dépôts. Cependant, pour conserver le ratio B/N proche de 2, tel qu'observé pour la plupart des dépôts cristallisés, une autre cellule unitaire stable, présentée *figure 14-b.,* a été proposée.

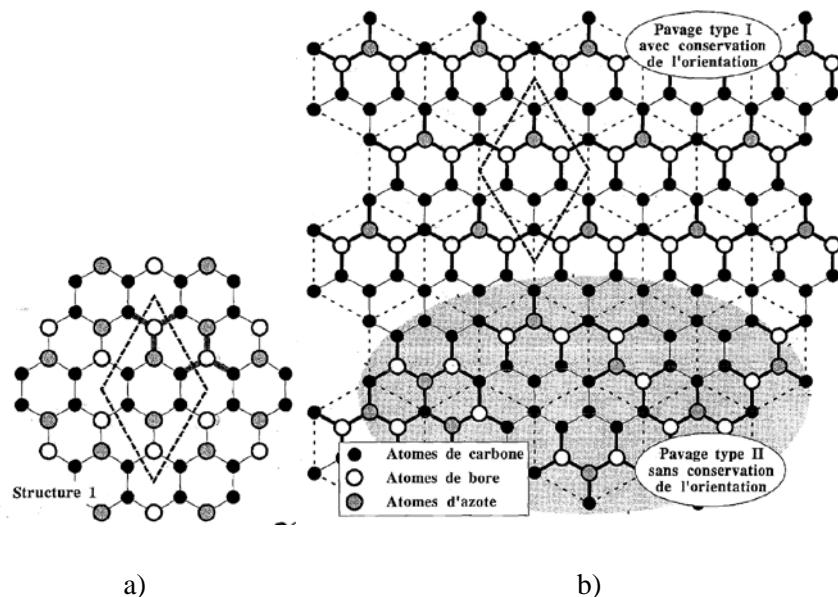


Figure VI-14. a) modèle structural idéal d'une maille CC-BN, b) modèle idéal de structures d'un composé h-B-C-N cristallisé [Saugnac, 1990]

Tableau VI-10. Table de désommation du spectre du bore B1s pour l'analyse de revêtements de carbonitrure de bore (surface ni décapée, ni rayée)

	Environnement chimique du bore B1s [Saugnac, 1990]		
Formes oxydées	$B_2O_3$ et $B_xC_yO_z$	$\underline{B}$ -CO <sub>2</sub> , $\underline{B}$ -C <sub>2</sub> O	191,6 à 192,3eV
Nitrule de bore	h-BN	$\underline{B}$ -N <sub>3</sub>	189,8eV
Carbonitrure de bore	h-B <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	$\underline{B}$ -C <sub>x</sub> N <sub>3-x</sub>	188eV
Bore de substitution	PyC(B)	$\underline{B}$ -C <sub>3</sub>	187,3eV
Atomes de bore élémentaire	B(clusters de taille réduite)	B-B <sub>x</sub>	185,8eV

Tableau VI-11. Table de désommation du spectre du carbone C1s pour l'analyse de revêtements de carbonitrure de bore (surface ni décapée, ni rayée)

	Environnement chimique du bore C1s [Saugnac, 1990]		
Liaisons carbonitrure		$\underline{C}$ -N <sub>x</sub> (B <sub>3-x</sub> )	285,2 à 285,8eV
Pyrocarbone/pollution de surface		$\underline{C}$ -C <sub>x</sub>	284,4eV
Bore en substitution dans le pyrocarbone	PyC(B)	$\underline{C}$ -B <sub>x</sub> C <sub>3-x</sub>	283,3 à 283,6eV

Tableau VI-12. Table de désommation du spectre de l'azote N1s pour l'analyse de revêtements de carbonitrure de bore (surface ni décapée, ni rayée)

	Environnement chimique du bore N1s [Saugnac, 1990]		
Liaisons carbonitrure		$\underline{N}$ -C <sub>x</sub> (B <sub>3-x</sub> )	399,3eV
Liaisons nitrule de bore	h-BN	$\underline{N}$ -B <sub>3</sub>	398eV

#### 1.4.3 Résultats de l'analyse des B-C-N 1 à 4 par XPS

Afin d'optimiser la désommation des spectres XPS des revêtements h-B-C-N, rendue complexe par la présence de trois atomes distincts, un revêtement B<sub>0,04</sub>C<sub>0,96</sub> élaboré à partir d'acétylène et de trichlorure de bore dilué dans le dihydrogène a également été analysé (**Figure VI-16.**). Une table de référence pour la désommation du spectre du bore a été créée à partir de cette analyse préliminaire et de l'étude bibliographique. L'ensemble des spectres ont par la suite été désommés à partir du même programme. Cette étude nous a notamment permis de localiser sur le spectre du bore la réponse des clusters B-B à 186,6eV en comparant les spectres du bore de pyrocarbones dopés au bore et de carbonitrures de bore.

La position de la liaison  $\underline{B}$ -N<sub>3</sub> sur un spectre XPS B1s est identifiée à 190,5eV en accord avec les données de la littérature (échantillons de h-BN cristallisé). Connaissant cette valeur, nous avons pu affecter les composantes aux plus faibles énergies aux autres liaisons du système h-B-C-N. Les énergies de 187,5 et 188,4eV sont connues et correspondent à des systèmes PyC(B). La composante de plus haute énergie (188,4eV) pourrait correspondre à un atome de bore en substitution dans le pyrocarbone ( $\underline{B}$ -C<sub>3</sub>). La composante à 187,5eV peut être associée à une structure de type  $\underline{B}$ -BC<sub>2</sub> ou  $\underline{B}$ -B<sub>2</sub>C. La composante présente à 189,5eV pourrait être caractéristique d'environnements  $\underline{B}$ -C<sub>2</sub>N (notée aussi BN-CC [Saugnac, 1990]). Cependant, ce pic est également présent dans les systèmes B-C et pourrait être lié à la pollution de surface (B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O<sub>z</sub>). De même, le pic à 190,7eV, signature des liaisons

B-N<sub>3</sub> pourrait traduire une certaine proportion d'environnements oxydés, de type B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, liés à la pollution de surface. A plus haute énergie, apparaissent les environnements fortement oxydés : B<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (191,8eV), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (192,5eV) et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (192,8eV). En conclusion, les environnements B-C<sub>3</sub> sont largement majoritaires dans ces structures lamellaires. Nous avons remarqué que sur les spectres XPS B1s des carbonitrures de bore, les pics les plus intenses sont associés aux environnements B-N<sub>3</sub>, B-C<sub>x</sub>O<sub>y</sub> et B-C<sub>x</sub>N<sub>y</sub> par opposition aux spectres des pyrocarbones dopés au bore. Ceci a permis de valider notre modèle de désommation. Enfin, sur les spectres h-B-C-N, l'intensité de la composante caractéristique des environnements B-B<sub>x</sub> est très faible, voire inexistante, comme on pouvait le prévoir.

Les spectres de l'azote nous donnent des indications intéressantes, bien que les déplacements chimiques, correspondant aux différents environnements de l'atome d'azote, soient moins distants les uns des autres que ceux du bore. En effet, les quatre dépôts étudiés présentent un pic intense à 397,4eV qui correspond à une large majorité d'environnement N-B<sub>3</sub>. Néanmoins, les spectres XPS N1s des revêtements h-B-C-N sont bien plus étendus que ceux de BN hexagonal et s'étendent vers les hautes énergies de liaisons. L'élargissement des signaux signifie que les atomes d'azote participent à une large variété d'environnements chimiques. Le pic à 398,7eV pourrait correspondre à un environnement N-B<sub>2</sub>C ou N-BC<sub>2</sub> et le pic à 399,9eV à des liaisons N-C<sub>3</sub> ou à des liaisons oxydées. Ces pics sont particulièrement intenses sur le spectre correspondant au dépôt n°4, le plus riche en nitride de bore dans cette étude.

Le spectre du carbone est difficile à désommer. Nous pouvons simplement vérifier que la composante principale correspond à un environnement C-C<sub>3</sub> de type sp2.

Tableau VI-13. Composition chimique en surface déterminée par XPS

B-C-N	C %at.	B %at.	N %at.	O %at.
n°1a	67	20	4	9
n°2a	68	19	5	8
n°3a	69	19	4	8
n°4a	55	31	3	11

On remarque que les dépôts n°1, n°2 et n°3 ont des compositions chimiques de surface très proches. Le dépôt n°4, le moins riche en carbone, et très riche en bore, possède un pourcentage en oxygène plus élevé que les dépôts n°1, n°2 et n°3. Tel un dépôt de nitride de bore élaboré à basse température, et donc très désordonné, les carbonitrures de bore riches en bore et en azote, élaborés à basse température sont probablement particulièrement sensibles et réactifs vis-à-vis de l'humidité et de l'oxygène de l'air. Des précautions ont été prises pour éviter le contact avec l'air et diminuer ainsi le plus possible les risques de pollution de surface. Pour cela, les échantillons étaient conservés dans un dessicateur.

Le modèle structural envisagé est principalement composé de domaines de carbone aromatique, composés d'environnements C-C<sub>3</sub> et de carbone enrichi en bore, et présentant des environnements mixtes, B-C<sub>3</sub>, B-BC<sub>2</sub> et B-B<sub>2</sub>C. Des travaux de modélisation ont montré que l'existence de liaisons B-B, N-N et C-N dans un matériau lamellaire est défavorable à la stabilité structurale des plans hexagonaux [Liu, 1989], [Azevedo, 2000]. Pour cette raison, nous supposons que le nombre d'environnements B-B<sub>2</sub>C est très faible, notamment dans nos structures les moins riches en bore. En ce

qui concerne l'environnement chimique des atomes d'azote, nous avons pu remarquer sur le spectre N1s, la présence majoritaire des environnements N-B<sub>3</sub>, tels ceux du nitre de bore hexagonal. Cette observation nous laisse penser que des clusters de nitre de bore sont présents dans nos dépôts (en faible proportion de par le faible pourcentage d'azote dans nos matériaux). De plus, la largeur élevée des bandes sur les spectres N1s et B1s, nous laisse supposer que d'autres combinaisons d'atomes sont possibles, bien que minoritaires, notamment sous la forme d'environnements mixtes comprenant des atomes de bore, d'azote et de carbone (tel CC-BN [Saugnac, 1990]).

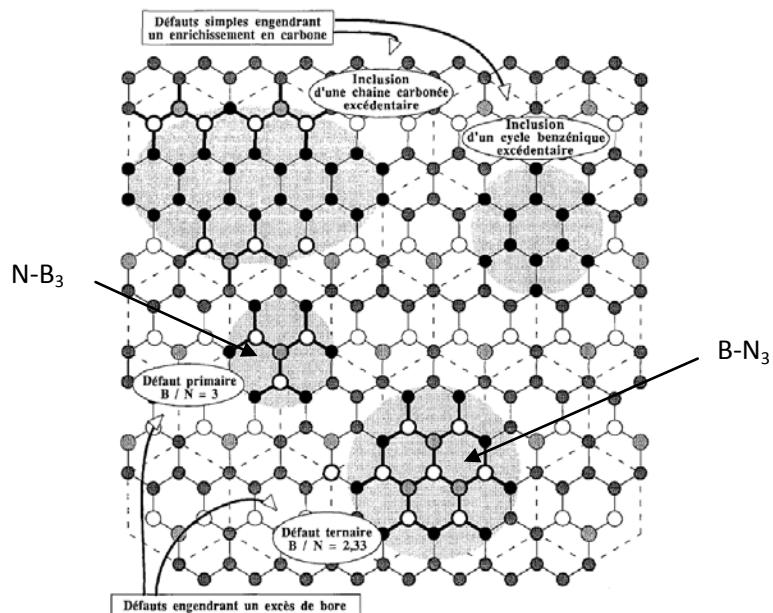


Figure VI-15. Défauts entraînant un écart à l'idéalité de la structure des matériaux B-C-N établie par Saugnac et al. [Saugnac, 1990] (noir = carbone, blanc = bore, gris = azote)

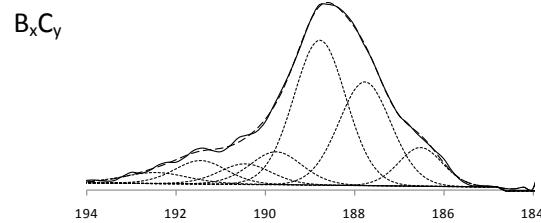
Tableau VI-14. Table de désommation des spectres du bore B1s (a), de l'azote N1s (b) et du carbone C1s (c) pour l'analyse de revêtements de carbonitrite de bore sans modification de surface

<b>a) Environnement chimique du bore</b>			
Oxydes	$H_3BO_3$	$\underline{B}-(OH)_3$	192,8 eV
Oxydes	$B_2O_3$		192,5 eV
Oxydes		$\underline{B}-N_x-O_{3-x}$	191,8 eV
Nitrite de bore	h-BN et pollution oxygène	$\underline{B}-N_3$	190,7 eV
Carbonitrite de bore	$h-B_xC_yN_z$	$\underline{B}-N_x-C_{3-x}$	189,5 eV
Pyrocarbone dopé B	PyC(B)	$\underline{B}-C_y-B_{3-y}$ $\underline{B}-C_x-B_{3-x}$ (y'>x')	188,4 eV 187,5 eV
Carbure de bore	$B_4C$		187,3 eV
Bore cluster	B		186,6 eV

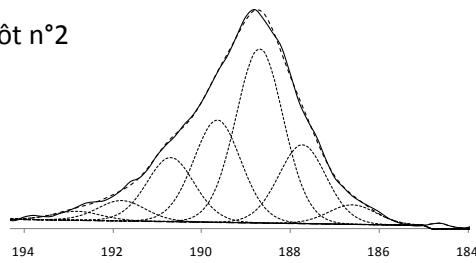
<b>b) Environnement chimique de l'azote</b>		
Oxydes	$\underline{N}-O_x$	401,9 eV
Carbonitrides oxydés	$\underline{N}-C_x-O_{3-x}$	400,8 eV
Carbonitrides	$\underline{N}-C_x-(B_{3-x})$	399,9 eV
Carbonitrides de bore	$\underline{N}-C_x-B_{3-x}$	398,7 eV
Nitrides de bore	$\underline{N}-B_3$	397,4 eV

<b>c) Environnement chimique du carbone</b>		
Oxydes		289,4 à 286,6 eV
Carbonitrides	$\underline{C}-N_x-B_{3-x}$ (pollution oxygène)	285,8 eV
C sp3		285 eV
C graphite	C sp2	284,3 eV
Carbures oxydés	$\underline{C}-B_x-O_{3-x}$	283,6 eV
Carbures	$\underline{C}-B_x-C_{3-x}$	282,6 eV
Carbures de bore	$B_4C$	281,7 eV

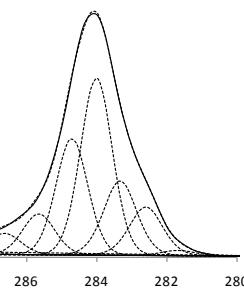
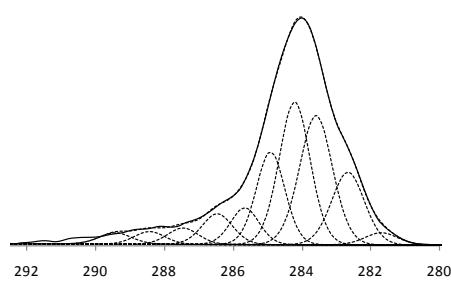
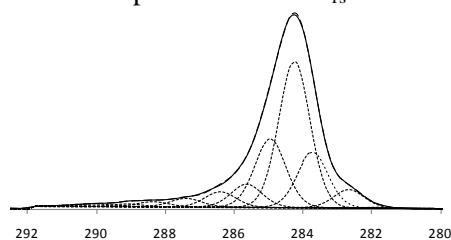
Spectre XPS du B<sub>1s</sub>



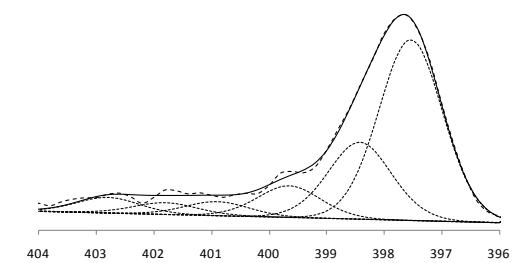
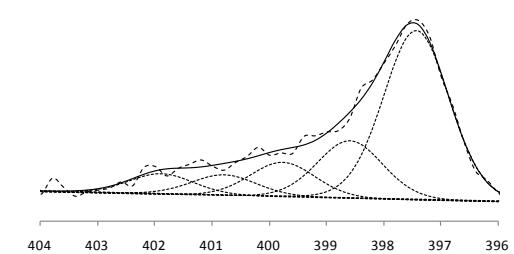
Dépôt n°2



Spectre XPS du C<sub>1s</sub>



Spectre XPS de N<sub>1s</sub>



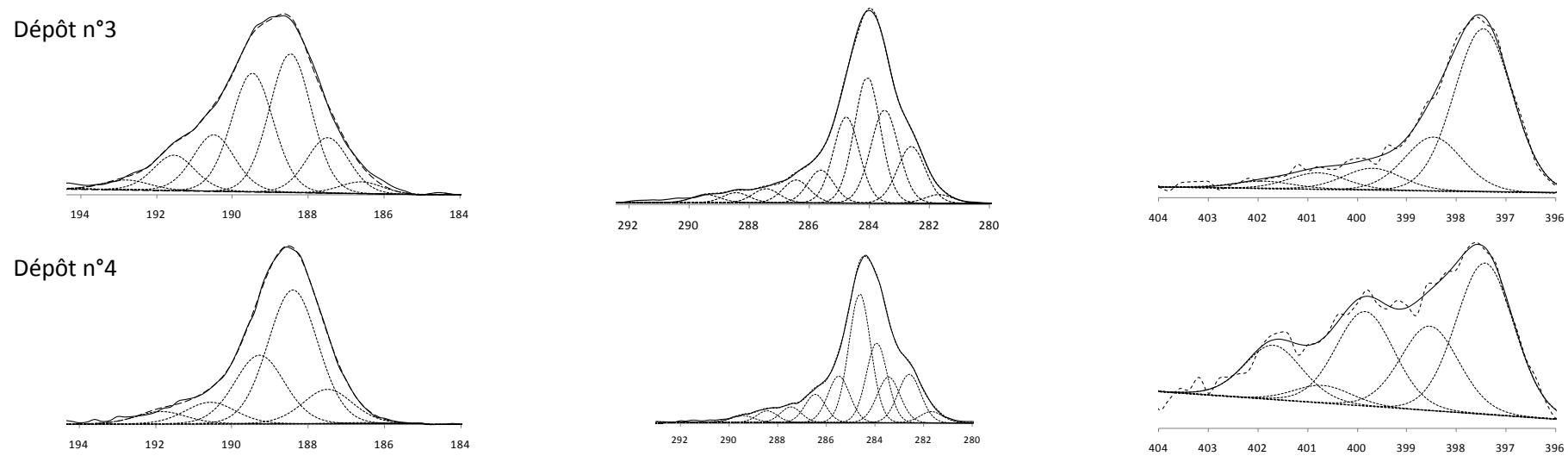
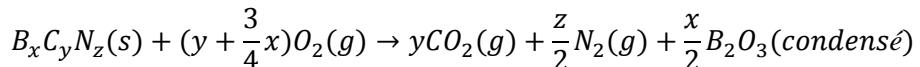


Figure VI-16. Spectres XPS B1s, C1s et N1s des dépôts de carbonitrure de bore étudiés et d'un pyrocarbone enrichi au bore

## 2 Résistance à l'oxydation

La résistance à l'oxydation a été étudiée à basse température à la fois sous air sec (mélange N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reconstitué) par analyse thermogravimétrique (ATG) et sous air humide (dans un four tubulaire ouvert aux extrémités avec circulation d'air ambiant). Sous air sec, la température est maintenue inférieure à 700°C pour éviter la volatilisation de l'oxyde de bore, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce phénomène n'est généralement pas pris en compte car négligeable pour des températures inférieures à 950°C [Cofer, 1995].

Equation VI-2. Equation de la réaction d'oxydation d'un carbonitrure de bore en atmosphère sèche (T<700°C)



L'oxydation de carbonitrure de bore a été étudiée par Saugnac et al. [Saugnac, 1990] puis Derré et al. ont comparé l'oxydation de ces matériaux à celle d'un composite C/C et à celle d'un dépôt de pyrocarbone dopé au bore [Derré, 1993].

### 2.1 Oxydation sous air sec

Les essais d'oxydation ont été réalisés sous air reconstitué dans une enceinte d'ATG de type TAG 24 de Setaram. Des cycles de nettoyage du four sous air à 1100°C ont été réalisés au préalable et la dérive de l'appareil au cours des essais a été mesurée et prise en compte dans le calcul des pertes de masse. Nous avons régulièrement nettoyé et surveillé l'état du thermocouple (type S). Les échantillons se présentent sous la forme de fils Nicalon NLM202 revêtus d'un dépôt de carbonitrure de bore dont l'épaisseur varie entre 5 et 10µm. Chaque échantillon est composé de quatre morceaux de 1cm de fil, composé de 500 monofilaments, revêtus des différents dépôts à analyser. Les échantillons sont disposés dans des creusets en alumine et suspendus dans l'enceinte de l'ATG par des tiges de platine.

Les variations de la masse de l'échantillon,  $\Delta m$ , caractéristiques de l'état d'avancement de la réaction d'oxydation (à une température donnée) sont mesurées en fonction du temps. L'étude du comportement à l'oxydation de revêtements de carbonitrides de bore par ATG est complexe car la variation de la masse mesurée résulte à fois d'une perte et d'une prise de masse. En effet, le carbone et l'azote du dépôt réagissent avec l'oxygène de l'air reconstitué pour former majoritairement les espèces gazeuses CO<sub>2</sub>(g) et N<sub>2</sub>(g) dans la gamme de température étudiée. Au contraire, les atomes de bore du dépôt se combinent avec l'oxygène pour former une phase de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> condensée (T<950°C sous air sec). Trois situations peuvent donc être observées. La première, et la plus fréquemment observée ici, est une perte de masse globale, car la formation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne compense pas la perte de masse liée au départ de CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. La seconde est une prise de masse globale, car la masse de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formé est supérieure à la masse de carbone et d'azote perdu. Enfin, la troisième possibilité est une variation de masse nulle liée à la compensation exacte de la perte de masse (départ du dioxyde de carbone et du diazote) par la prise de masse (formation de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (**Equation VI-3.** et **Figure VI-17.**).

Equation VI-3. Equation représentant la variation de la masse  $\Delta m$  lors de l'oxydation complète d'une « mole » de  $B_xC_yN_z$ . at% $i$  et  $M(i)$  sont respectivement la concentration atomique et la masse molaire de l'élément  $i$ .

$$\Delta m (B_xC_yN_z) = \frac{3}{2}(\text{at. \%}B) * M(O) - (\text{at. \%}C) * M(C) - (\text{at. \%}N) * M(N)$$

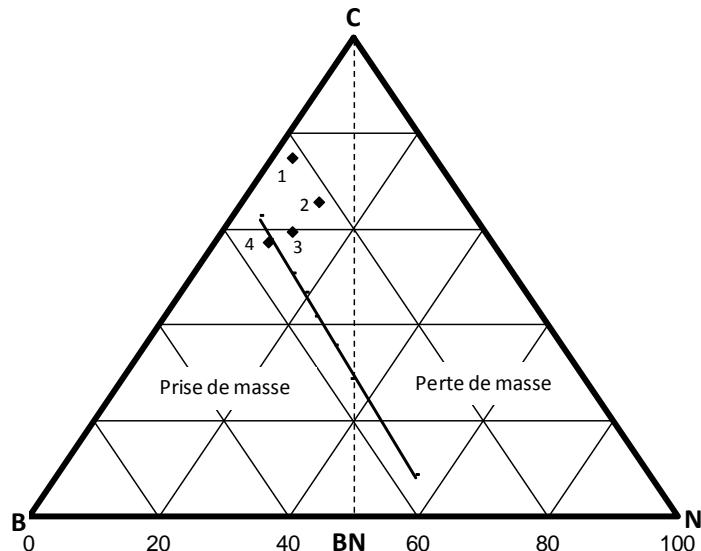


Figure VI-17. Diagramme ternaire de composition distinguant les revêtements conduisant à une prise de masse lors de l'oxydation (revêtements riches en bore), ceux menant à une perte de masse (les deux domaines sont séparés par une ligne)

Les revêtements dont la composition chimique est située à la limite entre ces deux domaines ne présentent pas de variation de masse en ATG et ce, malgré l'avancement de la réaction d'oxydation.

### 2.1.1 Résistance à l'oxydation à différentes températures des revêtements (n°1, n°2, n°3 et n°4) élaborés à 1025°C

Les quatre dépôts de carbonitrure de bore ont été soumis à des oxydations sous ATG. Des essais ont été réalisés pour vérifier la reproductibilité des expériences de dépôt et des mesures d'ATG. La séquence de chauffage appliquée aux échantillons est de 10h à 550°C, 1h30 à 600°C, 30' à 650°C et 20' à 700°C (séparés par des rampes rapides à (1°C/min) avant l'étape de refroidissement sous atmosphère argon.

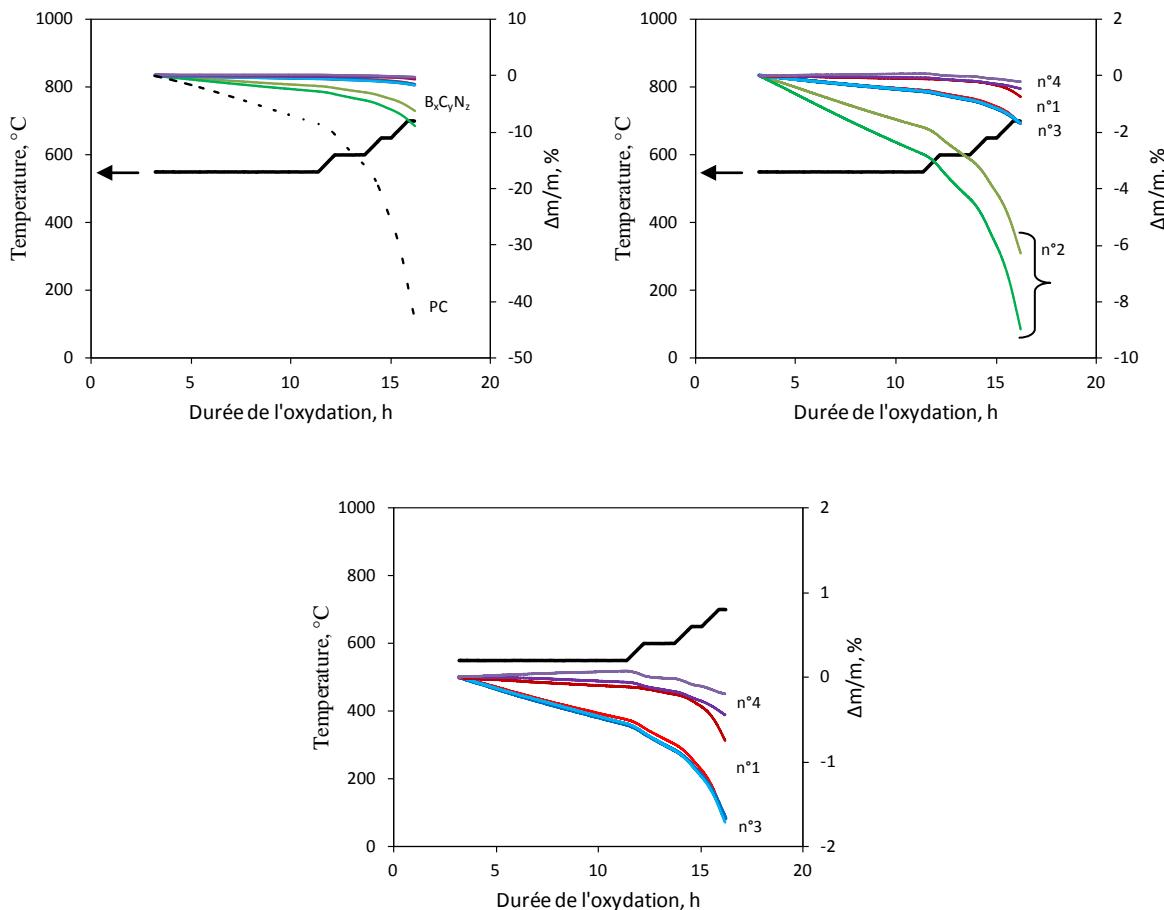


Figure VI-18. Variation de masse résultant de l'oxydation des revêtements B-C-N n°1 à n°4 (n°1-rouge, n°2-vert, n°3-bleu, n°4 violet) et du pyrocarbone de référence entre 550 et 700°C. Le calcul de  $\Delta m/m$  (%) consiste à diviser la variation de masse enregistrée par l'ATG ( $\Delta m$ ) par la masse initiale de l'échantillon de laquelle on soustrait 8,4mg correspondant à la masse moyenne de 4cm de fil Nicalon dont on considère l'oxydation négligeable (m).

Le pyrocarbone subit une perte de masse nettement supérieure à celle des dépôts de carbonitrure de bore (**Figure VI-18.**). Cependant, cela n'indique pas que la vitesse d'oxydation (i.e. de récession de la surface) des dépôts  $B_xC_yN_z$  est réduite par rapport à celle du carbone dans ces conditions (cf variation avec la composition de la perte de masse). On remarque aussi que le dépôt n°4, proche de la limite de séparation entre le domaine de perte de masse et celui de prise de masse, pendant l'oxydation, est bien caractérisé par une courbe extrêmement plate, proche de  $\Delta m/m = 0$ . En revanche, pour l'ensemble des

autres revêtements testés, on enregistre une perte de masse linéaire en fonction du temps sur chacun des paliers de température, d'autant plus rapide que la température est élevée.

Suite aux expériences d'oxydation, les échantillons ont été observés par MEB sur plusieurs sections perpendiculaires à l'axe longitudinal des fibres. Les découpes ont été réalisées au scalpel, au centre d'un faisceau de fibres. Ces observations nous ont permis de mesurer approximativement les épaisseurs de dépôt  $B_xC_yN_z$  avant oxydation et les épaisseurs résiduelles de dépôt  $B_xC_yN_z$  après oxydation, ainsi que les épaisseurs d'oxyde dans certains cas. En moyenne les dépôts de carbonitrure de bore résistent mieux à l'oxydation sous air sec, en terme de vitesse de récession de la surface, que le pyrocarbone. L'observation des fibres revêtues de pyrocarbone, après le dernier cycle d'oxydation à 700°C, a montré que le dépôt de PyC a été complètement consommé. Concernant les différents revêtements de carbonitrure de bore, une perte de l'ordre de 20 à 30% de l'épaisseur des dépôts de  $B_xC_yN_z$  a été observée pour les échantillons n°1, n°2 et n°3 contre une perte de l'ordre de 60 à 70% dans le cas du matériau n°4 (en tenant compte des expériences de reproductibilité).

Le dépôt n°4, le plus riche en bore, a formé par oxydation une couche de  $B_2O_3$  inhomogène en épaisseur et tellement épaisse qu'elle a tendance à perler le long des fibres d'oxycarbure de silicium. Un cliché **figure VI-19.** met en évidence ce phénomène (l'oxyde de bore apparaît en blanc sur les clichés MEB). On rappelle que ce dépôt présente une microstructure faiblement cristallisée (analyses MET), dont les zones amorphes pourraient aussi correspondre à des porosités. Les nano-porosités, comme les zones amorphes et riches en bore ou en nitride de bore, probablement très réactives, pourraient être responsables de la faible résistance à l'oxydation. En effet, elles pourraient favoriser une diffusion rapide de l'oxygène au sein du revêtement, contrairement aux dépôts denses.

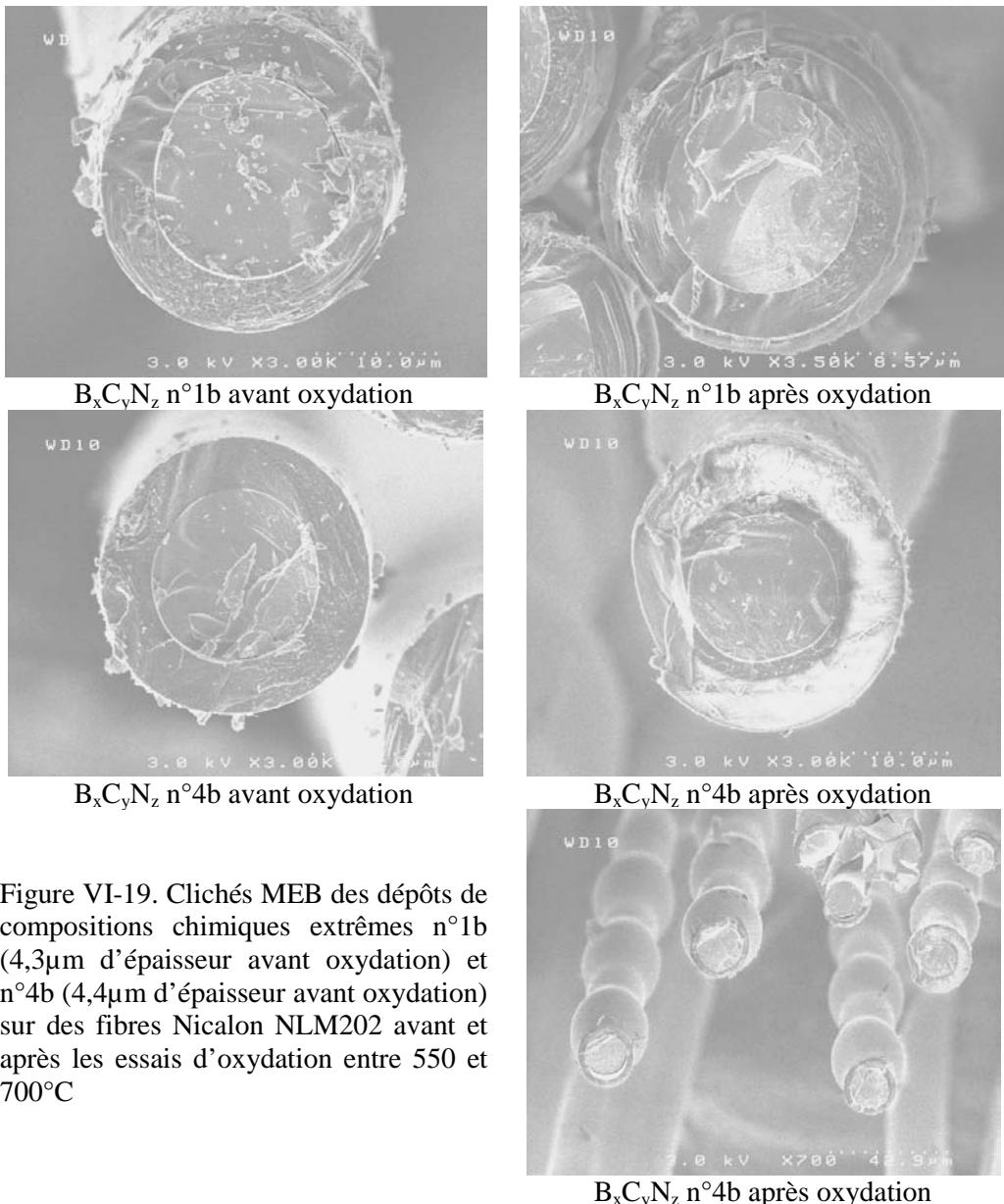


Figure VI-19. Clichés MEB des dépôts de compositions chimiques extrêmes n°1b (4,3μm d'épaisseur avant oxydation) et n°4b (4,4μm d'épaisseur avant oxydation) sur des fibres Nicalon NLM202 avant et après les essais d'oxydation entre 550 et 700°C

Les cinétiques d'oxydation des revêtements h-B-C-N sous air sec semblent suivre une loi linéaire d'oxydation de type  $\Delta m/m = kt$  à température constante entre 550 et 700°C. Bien qu'une couche d'oxyde de bore soit formée (souvent supposée limiter la diffusion de l'oxygène et protégeant ainsi les revêtements de nitrure de bore), les courbes obtenues ne semblent pas suivre une loi purement parabolique, caractéristique d'un régime d'oxydation passive. Dans la discussion qui suit, nous n'avons pas considéré la vitesse absolue d'oxydation (en termes de consommation ou de recession du revêtement) car celle-ci, calculée à partir de la perte de masse et de la composition initiale des dépôts, peut-être entachée d'une erreur importante (notamment lorsque l'oxydation a lieu pratiquement sans variation de masse). Nous n'avons donc pas cherché à comparer directement les valeurs des vitesses

entre elles, pour les différentes compositions, mais nous nous sommes plutôt limités à comparer l'évolution des vitesses en fonction de la température pour les différents matériaux.

La vitesse de perte de masse étant linéaire en fonction du temps quelles que soient la température et la composition, cela signifie que  $\text{B}_2\text{O}_3$  issu de l'oxydation du revêtement (pas de volatilisation sous air sec dans cette gamme de température) n'améliore pas la protection du matériau au cours de sa croissance. L'oxyde de bore pourrait être discontinu ou d'épaisseur irrégulière et laisser le dioxygène diffuser très rapidement jusqu'au matériau qu'il recouvre. Il se pourrait également que  $\text{B}_2\text{O}_3$  s'écoule, au fur et à mesure de sa formation, n'assurant pas une protection efficace du revêtement. Cela nous amène à conclure que la vitesse pourrait être au moins en partie limitée par la réaction d'oxydation à l'interface céramique/oxyde. Le fait que l'activation thermique de la réaction d'oxydation soit relativement élevée va en effet dans le sens d'une limitation cinétique. L'activation thermique de la réaction d'oxydation peut être représentée par une loi d'Arrhenius  $k = A e^{\frac{-Ea}{RT}}$  avec  $Ea$ , l'énergie d'activation apparente,  $R$ , la constante des gaz parfaits (J/mol/K),  $T$ , la température (K),  $k$ , la constante de vitesse et  $A$  un facteur pré-exponentiel (**Figure VI-20.**).

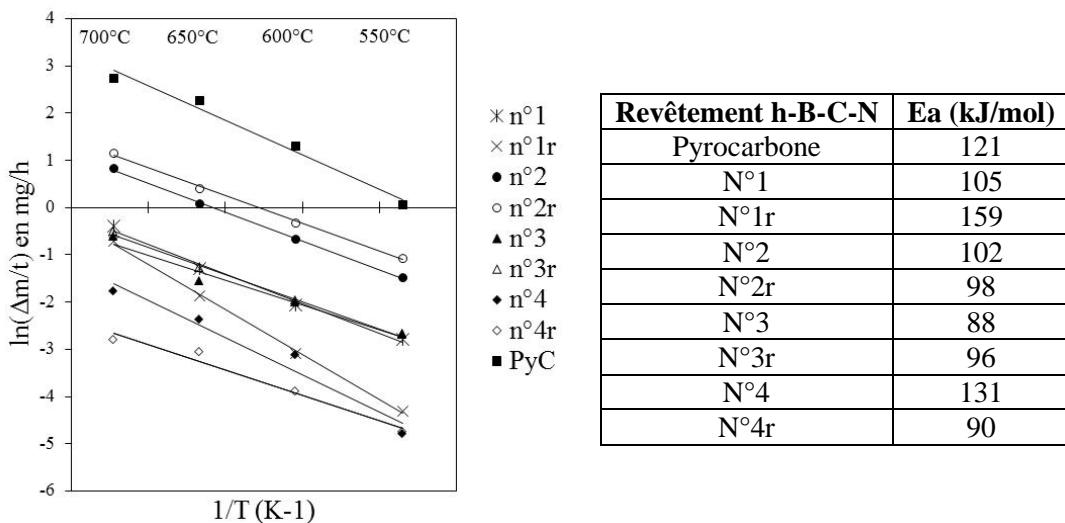


Figure VI-20. Energies d'activation apparentes de la réaction d'oxydation des revêtements h-B-C-N élaborés à 1025°C et du pyrocarbone de référence

Les énergies d'activation apparentes de la réaction d'oxydation sous air sec entre 550 et 700°C des différents revêtements h-B-C-N sont proches entre elles ainsi que de celle du pyrocarbone. Le mécanisme d'oxydation semble donc similaire dans tous les cas, et devrait être proche de celui du carbone graphitique en général. Les écarts pourraient résulter des différences de composition et de structure des dépôts de pyrocarbone et de carbonitrite de bore. On pourrait imaginer un mécanisme d'oxydation similaire à celui des pyrocarbones et des pyrocarbones dopés au bore, avec adsorption de dioxygène en surface, sur les sites actifs de ces matériaux carbonés, avant de former des molécules de  $\text{CO}_2(\text{g})$  [Jones, 1987], [Ferro, 2004].

Il est à noter que les revêtements  $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$  s'oxydent moins vite, en termes de récession de l'épaisseur au cours du temps, que le pyrocarbone de référence. Nous pouvons également mentionner que les revêtements n°1 et n°2 sont les plus prometteurs en termes de résistance à l'oxydation. Ce résultat pourrait résulter, entre autre, du meilleur état de cristallisation de ces deux matériaux.

## 2.1.2 Influence de la température d'élaboration

Les propriétés mécaniques des fibres de première génération sont dégradées lors d'expositions prolongées sous pression réduite à des températures supérieures à 1100°C (**Chapitre I**). Pour cette raison, nous n'avons pas élaboré de revêtements de carbonitrure de bore à des températures supérieures.

### 2.1.2.1 Elaboration de carbonitrure de bore à 950°C et à 1100°C

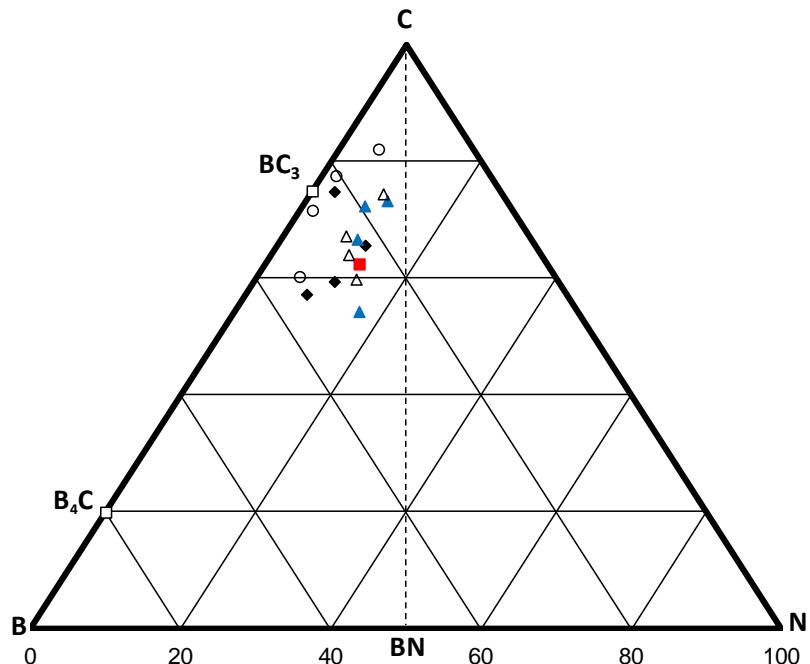


Figure VI-21. Diagramme ternaire de compositions  $B_xC_yN_z$  (compositions déterminées par microsonde X). Les losanges noirs correspondent aux dépôts n°1 à n°4 élaborés à 1025°C, les triangles vides aux compositions élaborées à 950°C, les triangles pleins et de couleur bleue aux dépôts élaborés à 950°C et ayant subi un traitement thermique d'une heure à 1300°C sous azote et les cercles vides aux compositions élaborées à 1100°C.

Tableau VI-15. Composition chimique (%at.) et vitesse de dépôt des revêtements élaborés à 950°C et 1100°C et des dépôts élaborés à 950°C et traités 1h à 1300°C sous azote

T <sub>élaboration</sub> (°C)		BCl <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	%at.B	%at.C	%at.N	%at.O	Vitesse de dépôt, µm/h
950	n°1	2,0	3,6	20,0	68,5	10,8	0,7	1,0
	n°1-TTh	2,0	3,6	18,4	72,4	8,3	0,7	
	n°2	0,7	10	15,1	75,5	9,7	0,6	0,3
	n°2-TTh	0,7	10	15,1	73,3	10,8	0,7	
	n°3	4,0	2,5	23,6	67,3	8,3	0,7	1,2
	n°3-TTh	4,0	2,5	22,4	66,7	10,1	0,5	
	n°4	4,0	1,3	26,0	59,9	13,4	0,6	1,3
	n°4-TTh	4,0	1,3	28,1	54,4	16,6	0,9	
1100	n°1	2,0	3,6	20,5	77,6	1,8	-	6,3
	n°2	0,7	7,8	12,6	82,2	5,3	-	5,4
	n°3	2,7	2,5	26,6	71,7	1,7	-	5,4
	n°4	4,0	1,3	34,0	60,3	5,6	-	5,6

(TTh échantillons ayant subi un de traitement thermique postérieur à l'élaboration des dépôts, pendant 1h à 1300°C sous diazote)

Les échantillons traités en température à 1300°C pendant 1h ont conservé la même composition chimique, ce qui confirme qu'ils ne subissent aucun phénomène de décomposition.

Les dépôts élaborés à 950°C sont bien plus riches en azote (10%at. environ) que les dépôts élaborés à 1100°C (1 à 5%at.). Les dépôts élaborés à haute température ont un pourcentage de carbone élevé compris entre 60 et 82%at. Ce résultat est en accord avec les résultats présentés dans le chapitre précédent et avec les observations de Saugnac qui note qu'une augmentation de la température de dépôt favorise la décomposition de l'acétylène par rapport à la réduction du trichlorure de bore par l'ammoniac.

Saugnac et Derré [Saugnac, 1990], [Derré, 1993] ont étudié par DRX la stabilité des carbonitrides de bore en fonction de la température de recuit et mis évidence le caractère métastable de ces composés. Toutes les compositions chimiques B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> étudiées (riches en carbone ou bien riches en BN) se comportent sensiblement de la même façon lors de traitements thermiques. Lors de recuits à température croissante sous argon, une organisation de la structure est observée et mesurée par suivi de la distance inter-feuilles (d<sub>002</sub>) dont la valeur décroît et converge vers celle du graphite (3,354 Å), voire même une valeur inférieure, alors que la taille des cristallites (Lc) des différents dépôts augmente et converge vers une valeur commune (vers 2500°C) [Derré, 1993]. L'évolution de la microstructure observée est la suivante :

- 1500 < T(°C) < 1750 Les analyses par microsonde X révèlent un enrichissement en carbone qui est expliqué par la diffusion du carbone vers la surface du dépôt
- 1750 < T(°C) < 2250 Apparition des phases B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> ou B<sub>4</sub>C détectées par DRX [Derré, 1993], et B<sub>4</sub>C détectée par Raman (dans la zone 1200-100cm<sup>-1</sup>) sur un dépôt C(77%)BN traité à 2000°C [Filipozzi, 1994]
- T(°C) > 2250°C Perte de masse
- T(°C) > 2500°C Disparition du carbure de bore

Dans le cas de traitements thermiques inférieurs à 2500°C, Derré et al. supposent que les carbonitrides de bore se transforment progressivement en nanocristaux de nitride de bore (non observés) et de carbure de bore (observé en DRX et Raman) noyés dans une matrice de carbone saturée en bore. Cette démixtion à l'échelle nanométrique n'est, par conséquent, pas décelable par microsonde X. Pour des recuits à des températures supérieures à 2500°C, les carbonitrides de bore semblent évoluer vers une structure de graphite saturé en bore et peut-être en nitride de bore également.

Filipozzi constate que les traitements thermiques (<2000°C) des dépôts h-B-C-N riches en BN (de type C(22%)BN) ne modifient pas la largeur des bandes de vibration en Raman. Il conclut que ces composés doivent être « stables thermiquement et ne doivent pas ou très peu subir de démixtion ». En effet, la formation de graphite se traduirait en Raman par une diminution de la largeur des bandes. Cependant, il est impossible de distinguer le h-BN du carbone par cette technique de caractérisation.

On retiendra de cette étude qu'un traitement thermique inférieur à 1500°C permet d'augmenter la cristallinité des dépôts  $B_xC_yN_z$  riches en carbone, sans pour autant les transformer en d'autres phases.

#### 2.1.2.2 Résistance à l'oxydation des dépôts élaborés à 950°C et traités en température à 1300°C

Les dépôts élaborés à 950°C et ceux ayant subi un traitement thermique de 1h à 1300°C (noté TTh) ont été oxydés suivant la séquence de chauffage précédemment décrite, c'est-à-dire 10h à 550°C, 1h30 à 600°C, 30min à 650°C et 20min à 700°C.

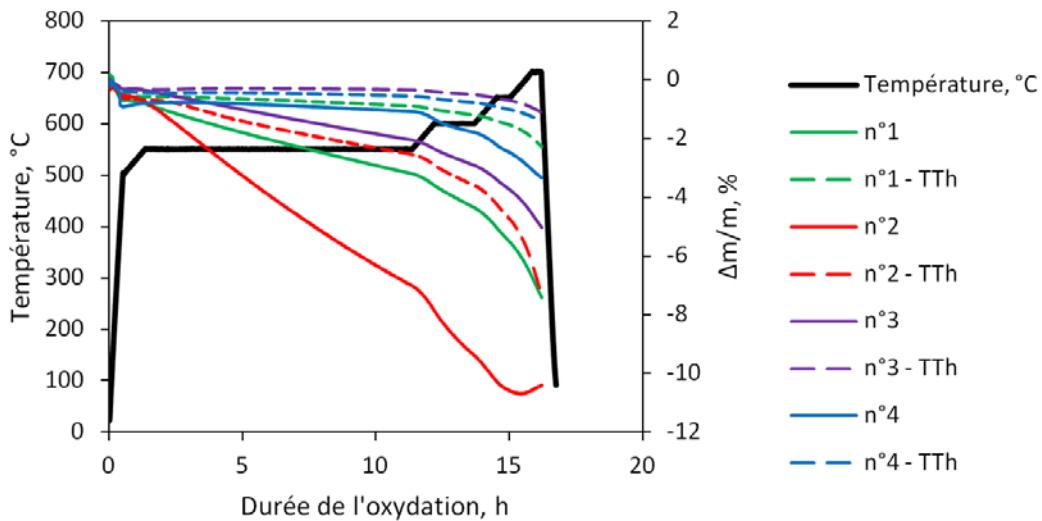


Figure VI-22. Variation de masse résultant de l'oxydation entre 550 et 700°C des revêtements B-C-N n°1 à n°4 élaborés à 950°C et traités en température.

Suite à l'oxydation du revêtement n°2 brut, la totalité du dépôt a été consommée, une fine couche de silice a été identifiée en surface des fibres. Cependant, la perte de masse totale enregistrée est loin d'être égale à 100%. Cela peut-être expliqué par la quantité d'oxyde de bore présente dans le creuset à l'issue de l'oxydation.

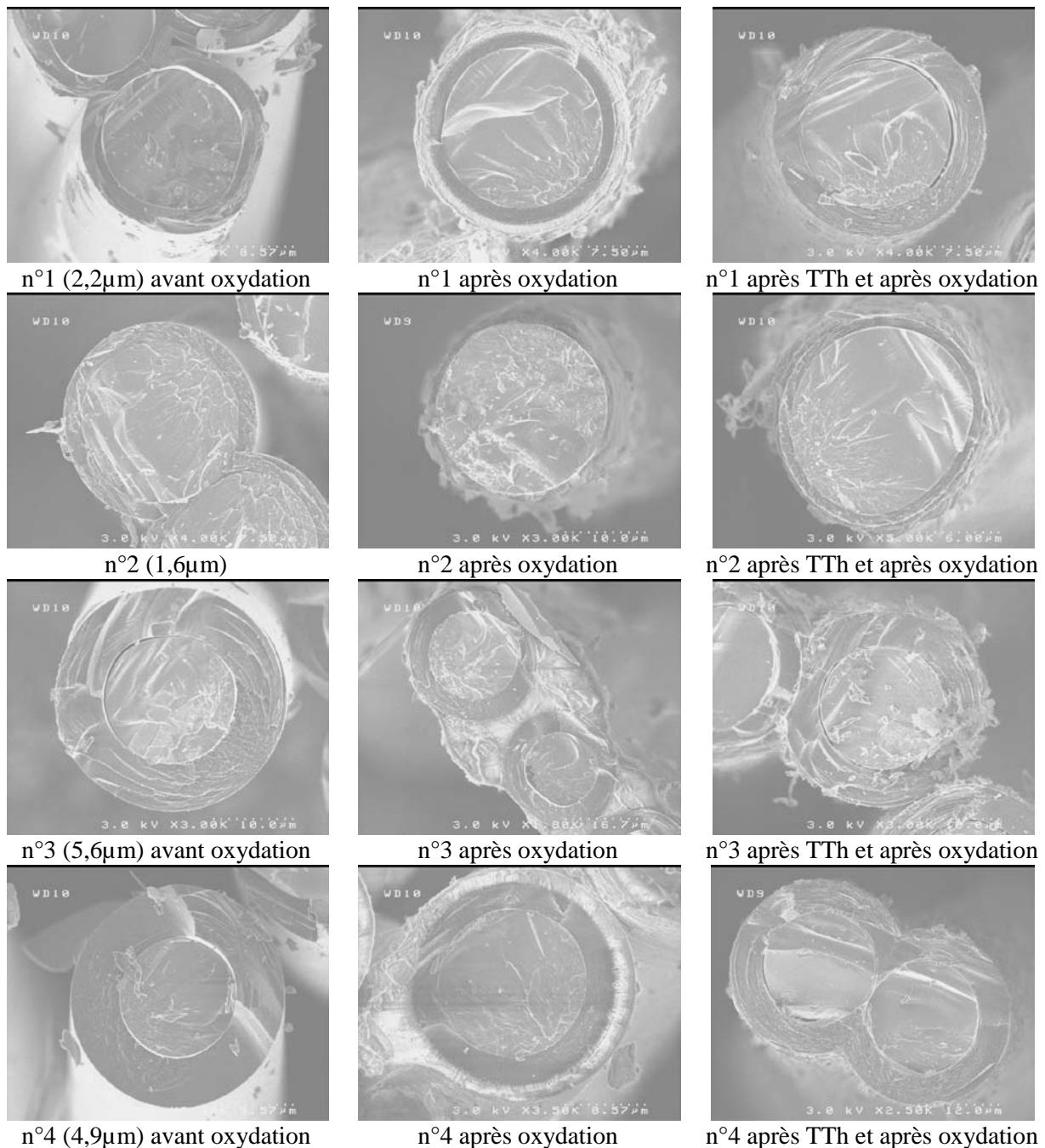


Figure VI-23. Clichés MEB des revêtements élaborés à 950°C et oxydés entre 550°C et 700°C sous air reconstitué.

Comme attendu, les dépôts traités à 1300°C présentent une bien meilleure résistance à l'oxydation sous air sec à basse température que les dépôts bruts (*Figure VI-22 et VI-23.*). De même, l'ensemble des dépôts élaborés 1100°C (n°1 à n°4), pauvres en azote, ont également montré un comportement similaire à ceux élaborés à 950°C et traités à 1300°C et globalement une meilleure résistance à l'oxydation sous air sec que ceux élaborés à 1025°C. Cependant, il est difficile de les comparer directement les dépôts élaborés à 1025°C et 1100°C étant donné que leurs compositions chimiques sont différentes.

La composition chimique du dépôt et la cristallinité qui résultent de la température d'élaboration et du traitement thermique ont une influence certaine sur la résistance à l'oxydation à basse température sous air reconstitué. En raison de la nature du substrat (fibres de première génération stables jusqu'à 1100°C), nous avons souhaité étudier l'influence de traitements thermiques à plus haute température mais de très courte durée.

### 2.1.3 *Influence d'un traitement thermique post élaboration (1250°C et 1400°C)*

#### 2.1.3.1 *Propriétés mécaniques des fibres Nicalon NLM207 après traitement thermique*

Les propriétés mécaniques des fibres de première génération diminuent lors d'une exposition prolongée à haute température (>1100°C) (**Chapitre I**). Cette étude a pour but d'évaluer l'influence d'un traitement thermique de courte durée (2min) à haute température sous azote (1250°C et 1400°C), à la fois sur les propriétés mécaniques des fibres et sur la résistance à l'oxydation du revêtement h-B-C-N. Les essais mécaniques de traction monofilamentaire sur fibres ont été réalisés avant et après traitement thermique sur des fibres non revêtues. A la différence des fibres nues, les fibres revêtues (de dépôt  $B_xC_yN_z$ , par exemple) sont supposées protégées. La décomposition superficielle de la fibre, avec dégagement de CO et SiO, est limitée par le confinement apporté par la gaine étanche du revêtement. Ainsi, les propriétés mécaniques des fibres sont conservées à plus haute température [Shimoo, 1999]. Le temps de palier des traitements thermiques est de 2min à 1250°C ou à 1400°C. Ces traitements ont été réalisés sous pression atmosphérique de diazote pour éviter le départ de  $N_2$  qui pourrait résulter de la décomposition du dépôt. L'équipement employé est un four inductif dont la température est contrôlée par un pyromètre optique. Cet équipement nous a permis d'atteindre 1250°C en 4min et 1400°C en 5min, le refroidissement sous  $N_2$  résulte de la simple interruption du chauffage.

Tableau VI-16. Propriétés mécaniques des fibres Nicalon NLM207 mesurées à température ambiante, avant et après traitement thermique. ( $L_o = 25$  mm,  $N = 20$  monofilaments)

	Nicalon NLM207	Nicalon NLM207 traitées thermiquement 2min à 1250°C	Nicalon NLM207 traitées thermiquement 2min à 1400°C
$E$ (GPa)	$203 \pm 13$	$202 \pm 13$	$269 \pm 83$
$\sigma^r$ (MPa)	$2264 \pm 443$	$1515 \pm 378$	$1397 \pm 508$
$\varepsilon$ (%)	$1,12 \pm 0,2$	$0,75 \pm 0,2$	$0,58 \pm 0,3$

Le module de Young n'est pas affecté sensiblement par ce traitement, alors qu'on assiste après traitement thermique à 1250°C et à 1400°C, à une diminution de la contrainte à la rupture de 33% et 38% et de la déformation à la rupture de 33% et 48% respectivement.

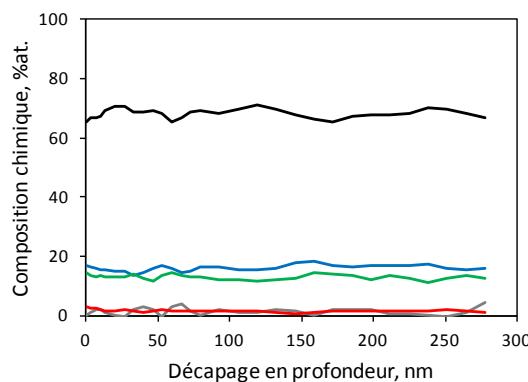
#### 2.1.3.2 *Augmentation de la résistance à l'oxydation des revêtements h-B-C-N par traitements thermiques*

Deux types de revêtements, notés n°5 et n°6, ont été élaborés dans les mêmes conditions de pression et débits de gaz que le revêtement n°1. Seule la température d'élaboration a été modifiée. Nous avons élaboré le dépôt n°5 à 950°C et le dépôt n°6 à 1100°C, avec pour objectif de comparer l'influence des

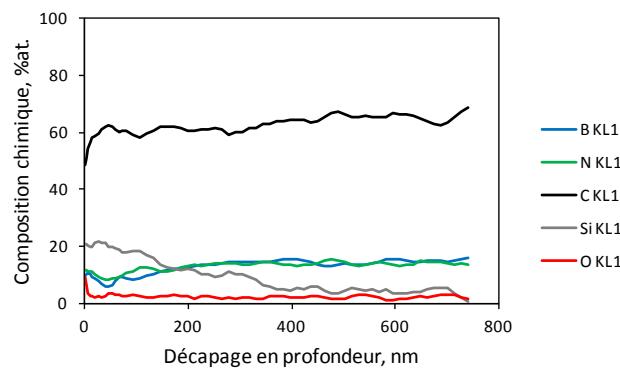
traitements thermiques sur les propriétés de résistance à l'oxydation d'un dépôt faiblement cristallisé (n°5) et d'un dépôt moyennement à fortement cristallisé (n°6).

Tableau VI-17. Composition chimique des dépôts  $B_xC_yN_z$  n°5 et n°6 déterminée par microsonde X avant et après traitement thermique

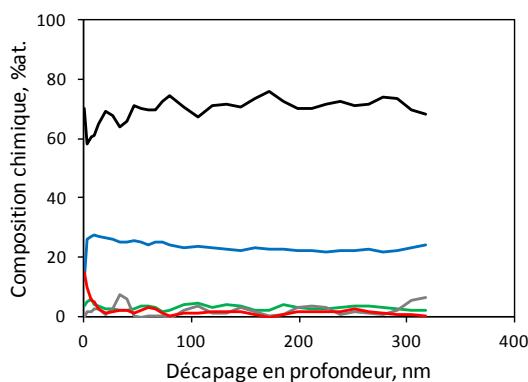
Dépôt	Température d'élaboration (°C)	Température de traitement thermique (°C)	B at.%	C at.%	N at.%	O at.%	Si at.%	Epaisseur (μm)
n°5	950	-	18,3	67,4	13,4	0,9	-	2
n°5-1250	950	1250	18,3	67,3	13,7	0,7	-	2
n°5-1400	950	1400	14,4	70,3	14,6	0,7	gradient	1,6
n°6	1100	-	20,2	75,3	4,4	0,2	-	3
n°6-1250	1100	1250	25,0	71,9	3	0,1	-	3,5
n°6-1400	1100	1400	18,3	78,3	3,3	0,1	gradient	3,4



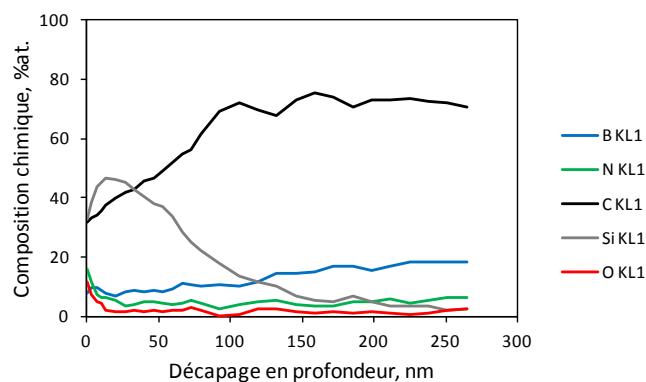
Dépôt n°5 après traitement thermique à 1250°C



Dépôt n°5 après traitement thermique à 1400°C



Dépôt n°6 après traitement thermique à 1250°C



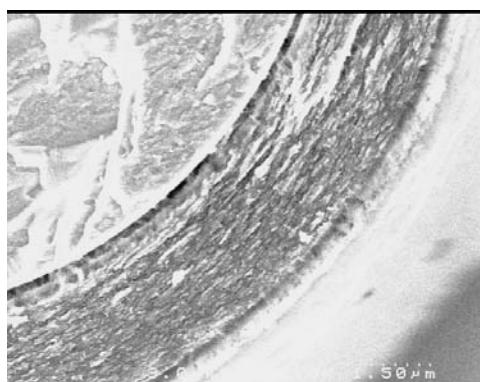
Dépôt n°6 après traitement thermique à 1400°C

Figure VI-24. Profil en profondeur des dépôts n°5 et n°6 après traitements thermiques. Mesures par spectroscopie Auger (Thermo Microlab 310F avec comme conditions d'analyse 10kV et 5nA, le décapage  $Ar^+$  est réalisé avec une tension d'accélération de 3,5kV).

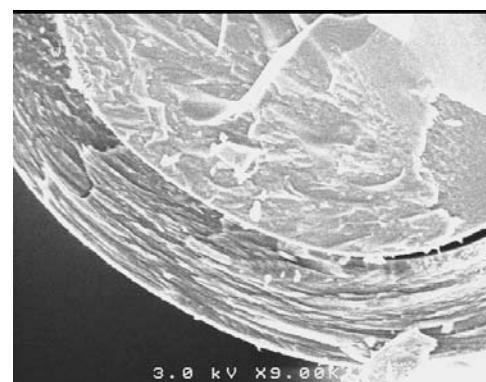
Les analyses par microsonde X ont mis en évidence la présence non attendue de silicium dans les dépôts traités à 1400°C. Les dépôts étant épais, de 2 à 3μm d'épaisseur, et la zone analysée par

microsonde X de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ , le silicium observé par microsonde X ne pouvait pas correspondre à celui des fibres Si-C-O. Des profils en profondeur des dépôts, réalisés par spectroscopie Auger, ont confirmé la présence de silicium en surface des dépôts traités à 1400°C. Le silicium provient très probablement d'une pollution par le four de traitement thermique. En effet, nous avions préalablement vérifié l'étalonnage en température en atteignant la température de fusion d'un morceau de silicium silicium (1414°C). Seule la surface des dépôts étant polluée au silicium, nous avons choisi de conserver ces échantillons pour nos essais d'oxydation sous ATG.

Les sections perpendiculaires à l'axe longitudinal des fibres revêtues et oxydées sous air reconstitué sont présentées **figures VI-25. et VI-26.** Des mesures d'épaisseur de dépôts ont été réalisées par MEB après ATG. Nous avons observé une couche d'oxyde de bore recouvrant la surface des dépôts n°5, n°5-1250°C et n°5-1400°C. Aucune couche d'oxyde n'a été observée à la surface des dépôts de la série n°6, bien qu'ils soient aussi riches en bore que les dépôts de la série n°5.

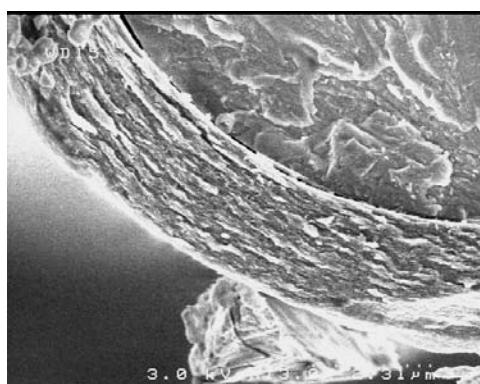


a)



b)

Figure VI-25. Clichés MEB de dépôts a) n°5 et b) n°6 après 12h à 500°C et 2h30' à 600°C sous air reconstitué



a)



b)

Figure VI-26. Clichés MEB de dépôts a) n°5 et b) n°6 ayant subi un traitement thermique à 1400°C après 12h à 500°C et 2h30' à 600°C sous air reconstitué

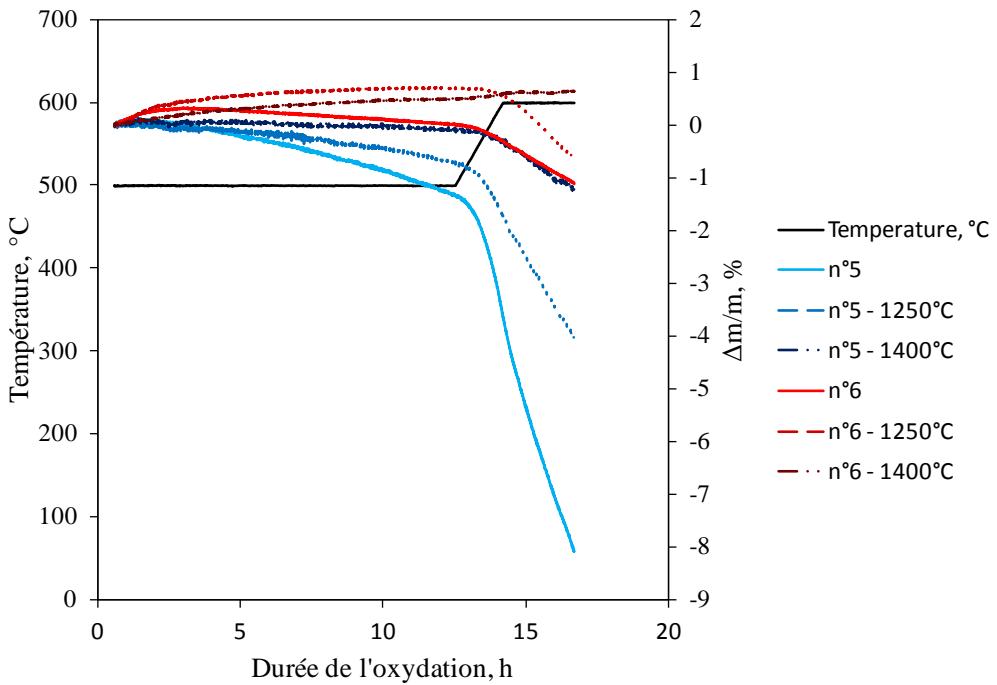


Figure VI-27. Variation de masse résultant de l'oxydation des revêtements h-B-C-N n°5 et n°6 avant et après traitements thermiques pendant 12h à 500°C et 2h30' à 600°C

Les caractérisations par ATG mettent en évidence l'influence de la température d'élaboration et des traitements thermiques sur la résistance à l'oxydation à basse température. En effet, les dépôts élaborés à 950°C (n°5 en bleu) s'oxydent plus vite que les dépôts élaborés à 1100°C (n°6 en rouge) et l'augmentation de la température de traitement thermique améliore sensiblement leur résistance à l'oxydation. Cet effet est accentué quand la température d'oxydation augmente. Le dépôt élaboré à 1100°C et traité à 1400°C pendant 2min présente une en légère prise de masse globale, qui résulte de la formation de  $B_2O_3$ , non compensée par la consommation du carbone et de l'azote. Par contre, le dépôt élaboré à 950°C perd environ 8% de sa masse. Dans ce cas, les observations par microscopie électronique ont mis en évidence la présence d'une couche d'oxyde d'épaisseur de l'ordre du micromètre.

Nous avons pensé qu'une amélioration de la cristallinité des dépôts, par l'augmentation de la température d'élaboration et/ou un traitement thermique pouvait être à l'origine de tels résultats. Les analyses des différents revêtements par DRX ont montré des différences d'état de cristallinité entre les dépôts élaborés à 950°C ( $L_c=5\text{nm}$ ) et les dépôts élaborés à 1100°C ( $L_c=10\text{nm}$ ) (**Tableau VI-18.**). Les traitements thermiques n'ont que très légèrement amélioré la cristallinité des dépôts élaborés à 950°C (augmentation de la longueur de cohérence  $L_c$ ), alors que la longueur de cohérence  $L_c$  des dépôts élaborés à 1100°C et traités à 1250 et 1400°C a diminué avec augmentation simultanée de la distance interplan  $d_{002}$ .

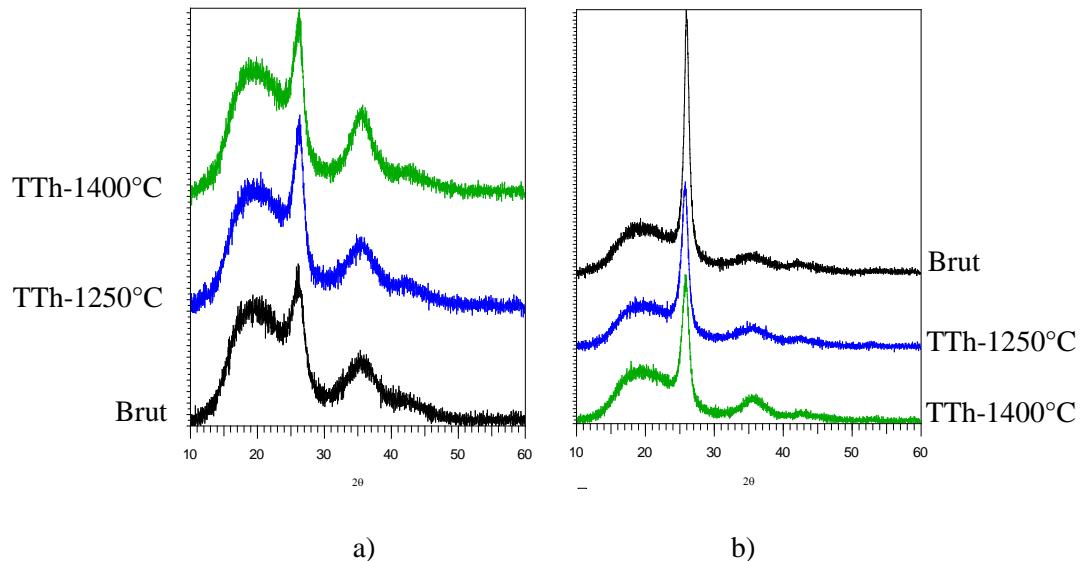


Figure VI-28. Diffractogramme des dépôts n°5 et n°6 (noir) bruts et traités (1250°C-bleu et 1400°C-vert) a) dépôts élaborés à 950°C, b) dépôts élaborés à 1100°C.

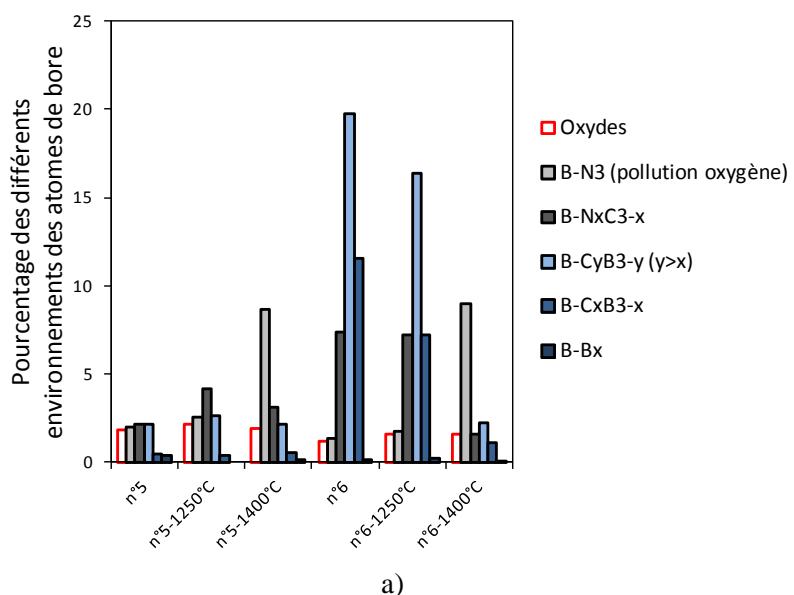
Tableau VI-18. Données structurales obtenues par DRX en incidence rasante

Dépôts	2θ (°)	d <sub>002</sub> (Å)	Lc (nm)
n°5	26,05	3,418	4,9
n°5 - 1250°C	26,14	3,407	5,6
n°5 - 1400°C	26,07	3,415	5,4
n°6	25,95	3,43	10,1
n°6 - 1250°C	25,67	3,468	7,8
n°6 - 1400°C	25,78	3,453	7,3

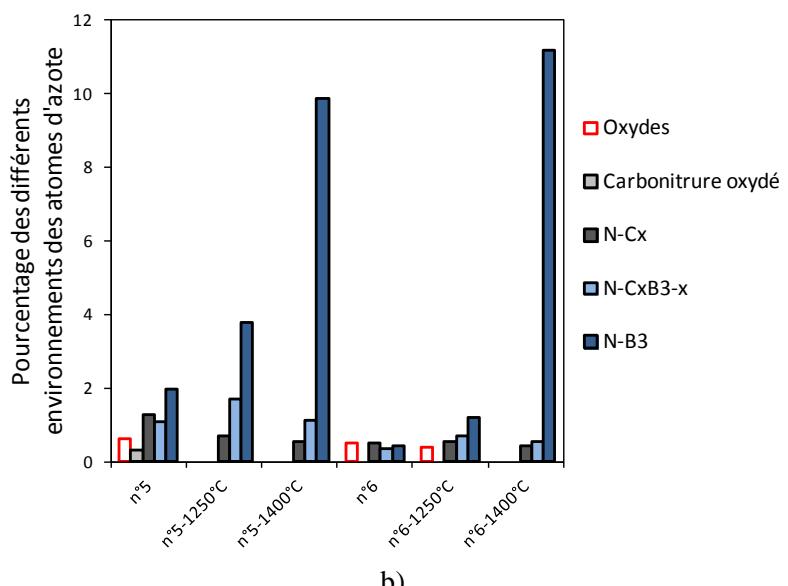
Avec l'objectif d'obtenir des informations supplémentaires sur l'agencement des atomes dans la structure lamellaire, nous avons par la suite procédé à la caractérisation par XPS des dépôts ayant subi les traitements thermiques (**Figure X**). Les compositions chimiques de surface ont été estimées et sont présentées **tableau VI-19**. Après traitement thermique des dépôts à 1250°C, la répartition des environnements chimiques n'a pas été fortement modifiée. Les matériaux élaborés à 950°C présentent des environnements B-C<sub>x</sub>B<sub>3-x</sub> (PyC(B)) et B-C<sub>x</sub>N<sub>3-x</sub> et B-C<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub> bien identifiés et les dépôts élaborés à 1100°C, plus riches en bore, ont comme liaisons majoritaires les liaisons B-C<sub>3</sub> et/ou B-BC<sub>2</sub> et en moins grande proportion des liaisons B-B<sub>2</sub>C et/ou B-BC<sub>2</sub> et B-C<sub>x</sub>N<sub>3-x</sub>. Les matériaux traités à 1400°C (enrichis en Si en surface) présentent des environnements B-N<sub>3</sub>, ou B-C<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> marqués sur les spectres XPS B1s. Avec une large majorité d'environnements N-B<sub>3</sub>, les spectres XPS N1s confirment cette observation. Cependant, il est encore difficile de conclure à une réorganisation du revêtement à l'échelle atomique avec formation et croissance de clusters de nitride de bore dans une matrice de pyrocarbone enrichie en bore. De même, il n'est pas encore possible d'affirmer que la démixtion soit à l'origine d'une diminution de la taille moyenne des cristallites (élargissement des pics 002 en DRX). L'évolution observée pourrait aussi résulter d'une réorganisation de la surface des dépôts en contact avec le diazote lors du traitement thermique à 1400°C.

Tableau VI-19. Composition chimique de la surface des dépôts évaluée par XPS avant et après traitement thermique.

Dépôt n°	% at. B	% at. C	% at. N	% at. O	% at. Si
n°5	8,1	70,9	4,5	16,5	-
n°5-1250°C	12,2	74,9	6,0	6,9	-
n°5-1400°C	14,9	59,9	11,2	5,9	8,1
n°5-1400°C normalisé sans Si	16,2	65,2	12,2	6,4	-
n°6	40,7	46,3	2,1	10,9	-
n°6-1250°C	32,6	52,6	2,9	10,6	1,4
n°6-1400°C	16,0	37,1	12,2	7,1	27,6
n°6-1400°C normalisé sans Si	22,1	51,2	16,9	9,8	-



a)



b)

Figure VI-29. Résumé des analyses XPS a) B1s et b) N1s des différents échantillons avant et après traitement thermique.

## 2.2 Oxydation sous air humide des carbonitrures de bore n°1d à n°4d à 450°C et 550°C

Les quatre dépôts de carbonitrure de bore et le pyrocarbone de référence ont été soumis à une oxydation sous air humide (atmosphère ambiante) à 450 et à 550°C. L'épaisseur des revêtements était initialement égale à 5µm et le taux d'humidité dans l'air au cours de la période d'étude était égal à une pression partielle de vapeur d'eau de 0,7 à 1kPa. Les épaisseurs résiduelles de dépôt ont été mesurées au MEB, sur des sections perpendiculaires à l'axe longitudinal des fibres, au centre des fils Nicalon NLM202. On a pu ainsi évaluer la consommation du dépôt au cours du temps pour un vieillissement à 450°C et à 550°C.

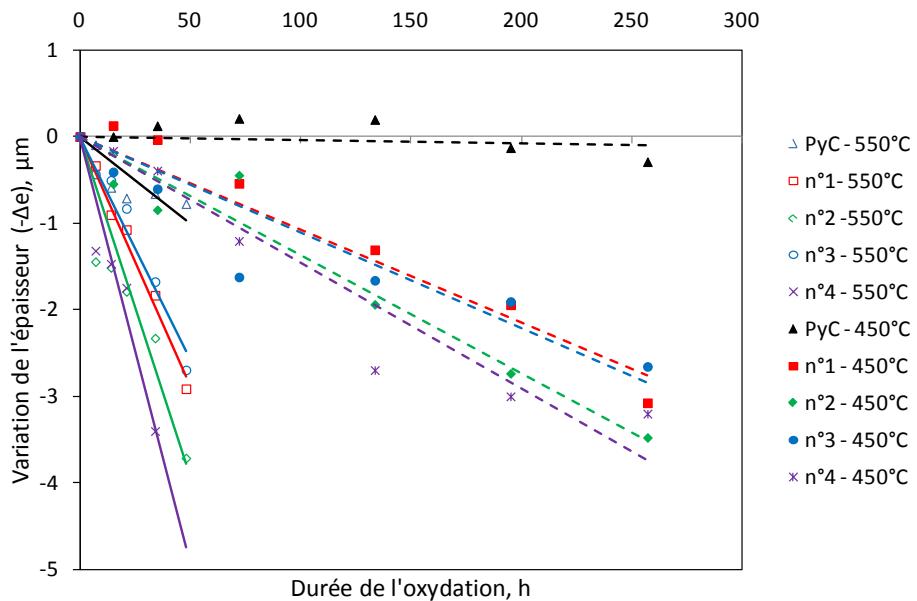


Figure VI-30. Etude du comportement à l'oxydation sous air humide des carbonitrures de bore n°1 à n°4 et d'un pyrocarbone entre 450°C et 550°C. Les compositions chimiques des dépôts sont présentée **Tableau VI-5**.

La forte réactivité du bore avec O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O est responsable dès les basses températures de la décomposition de nos revêtements de carbonitrure de bore. Dans ces conditions, les atomes de carbone s'oxydent principalement en dioxyde de carbone et les atomes de bore, en présence d'humidité sont vaporisés sous la forme d'espèces H<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub> [Cofer, 1995]. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas du nitre de bore. Il a été montré que le comportement en résistance à l'oxydation sous air humide du BN est dépendant de l'état de cristallinité du dépôt. Il semble que cela soit également le cas pour le système B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>. Le dépôt n°1, plus cristallisé que les trois autres dépôts, est en effet consommé moins rapidement. Le dépôt n°1 s'oxyde environ 5 fois plus vite à 550°C qu'à 450°C, et le facteur est égal à 7 pour le dépôt n°4. C'est à 450°C que nous observons la différence la plus notable entre les vitesses d'oxydation du pyrocarbone et des carbonitrures de bore. En effet, à 450°C, l'oxydation du pyrocarbone est très faible (les variations observées sont dans la marge d'erreur de mesure des épaisseurs). Cet écart de comportement s'amenuise lorsque la température augmente. A 550°C, la vitesse d'oxydation des dépôts n°1 et n°4 est respectivement 2,5 et 5 fois plus élevée que celle du pyrocarbone.

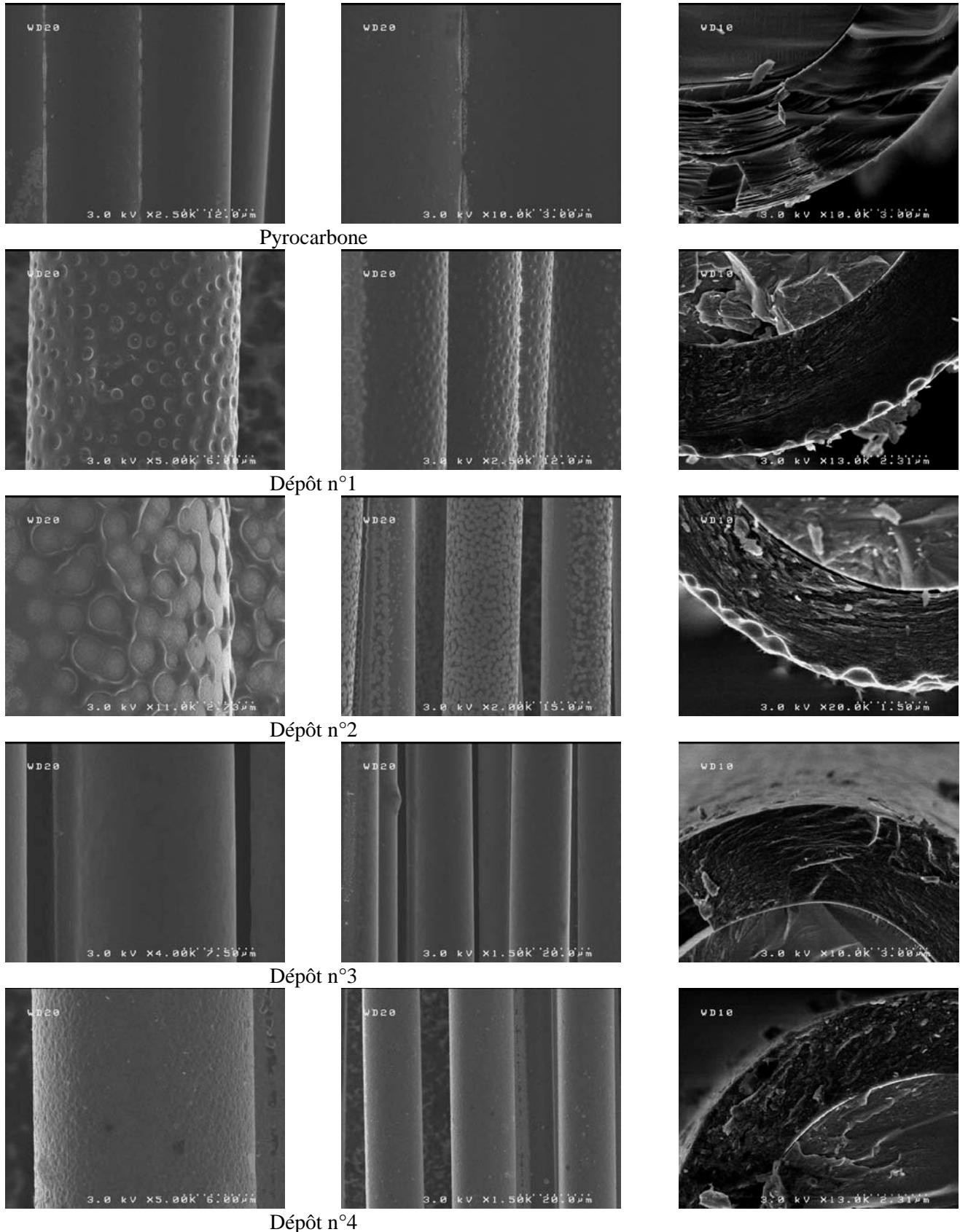


Figure VI-31. Observation MEB des dépôts oxydés à 550°C pendant 48h après lavage des fibres à l'eau chaude sous ultrasons

Observation MEB en coupe des dépôts oxydés 21h à 550°C

Les dépôts oxydés, pendant 257 heures à 450°C, présentent une surface globalement lisse après lavage à l'eau chaude sous ultrasons. Seul le dépôt n°4 est parsemé de cratères en surface.

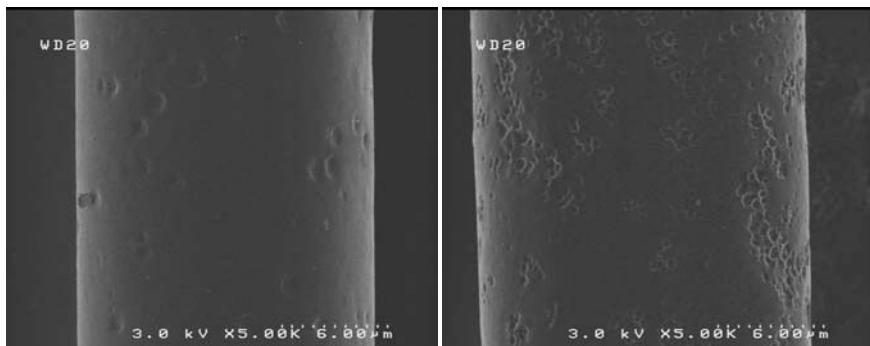


Figure VI-32. Observation MEB après lavage du dépôt n°4 oxydé sous air humide à 450°C pendant 257h

Contrairement à ce qui a été observé sous air sec, il apparaît clairement que les revêtements B-C-N sont nettement moins performants en résistance à l'oxydation sous air humide que le pyrocarbone. Nous avons tout de même souhaité poursuivre l'évaluation des revêtements h-B-C-N en tant qu'interphase dans les CMC, jusqu'à la durée de vie sous air ambiant. Les essais de vieillissement sous charge étant réalisés sur microcomposites, les revêtements sont confinés entre la fibre et la matrice et l'accès de l'oxygène et de la vapeur d'eau à l'interphase est fortement réduit dans cette configuration.

### 3 *Les carbonitrures de bore : Interphases de microcomposites SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>*

#### 3.1 *Elaboration des microcomposites*

Un microcomposite SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub> représente un matériau composite SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub> à l'échelle du monofilament. Cette structure est composée d'un renfort (une fibre Si-C-O), d'une matrice en carbure de silicium et d'un matériau d'interphase réalisant la liaison fibre/matrice. Dans une pièce en composite SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub> la proportion volumique de fibre par rapport à la proportion volumique de matrice est d'environ 40%. Pour respecter ces proportions nous avons élaboré des microcomposites ayant environ 2,3 à 2,5 μm d'épaisseur de matrice pour un diamètre moyen de fibres de 14 μm. Cela correspond à un pourcentage volumique de fibre de l'ordre de 55% dans le microcomposite. Pour pouvoir étudier plus facilement l'influence de l'interphase et éviter d'obtenir une grande proportion de rupture fragile, il est préférable de travailler avec un pourcentage de fibre de l'ordre de 50% à l'échelle du microcomposite. Pour éviter les trop fortes surcontraintes de la fibre au droit des fissures matricielles, l'épaisseur de l'interphase étudiée est de l'ordre de la centaine de nanomètre.

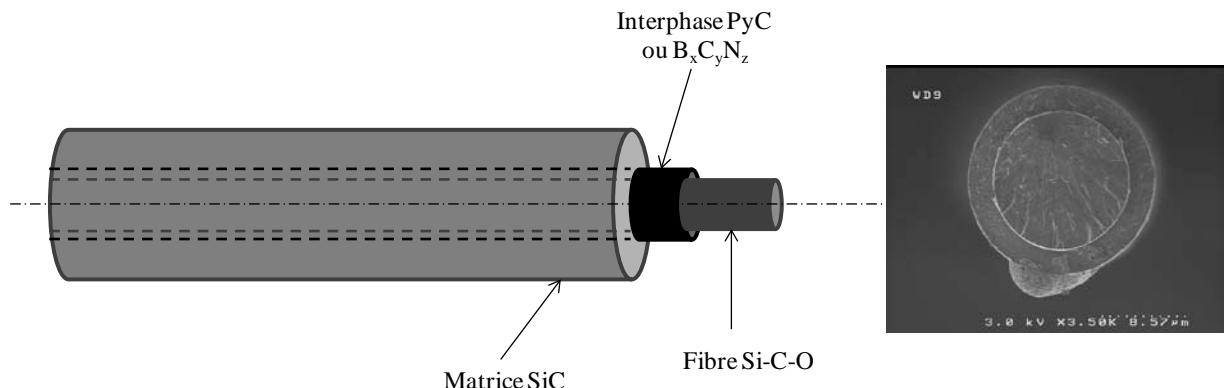


Figure VI-33. Schéma d'un microcomposite mettant en évidence les trois éléments le constituant (fibre, interphase et matrice) et cliché MEB d'un microcomposite PyC/SiC en section, environ 150nm de pyrocarbone et 2,3μm de SiC.

### 3.1.1 Propriétés mécaniques des fibres Nicalon et sélection de l'interphase de pyrocarbone de référence

Pour l'élaboration des matériaux d'interphase de référence, deux conditions de dépôt de pyrocarbone ont été testées : à partir de propane pur et de propane dilué dans du dihydrogène avec un rapport 1:1. L'interphase de pyrocarbone réalisée avec le propane ( $C_3H_8$ ) dilué dans le dihydrogène a été sélectionnée à partir des résultats des essais mécaniques. Ces dépôts sont élaborés à 1000°C et 50mbar.

Nous avons cherché dans un premier temps à mettre en évidence une éventuelle dégradation des fibres dans les conditions de dépôt du pyrocarbone de référence, c'est-à-dire cas d'une montée en température sous vide jusqu'à 1000°C (30min), suivi d'une stabilisation en pression (50mbar) sous dihydrogène et enfin un dépôt de pyrocarbone à partir de propane dilué dans le dihydrogène pendant environ 5 minutes. Pour cela, nous avons élaboré et caractérisé plusieurs lots de fibres Nicalon avec revêtement de pyrocarbone, dont nous avons comparé les propriétés mécaniques à celles des fibres brutes. Ces lots ont été caractérisés mécaniquement (30, 5 et 5 éprouvettes présentant respectivement des longueurs de jauges de 25mm, 10mm et 40mm) par traction monotone sur des monofilaments à température ambiante (**Figure VI-40.**).

Tableau VI-20. Résultats des essais de traction des différents lots de monofilaments

	Nature des monofilaments	Module d'Young (GPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Déformation à rupture (%)
Référence	Nicalon NLM207 traitée $\beta$ (SPS)	203 $\pm$ 12	2380 $\pm$ 440	1,22 $\pm$ 0,25
Après dépôt de pyrocarbone	Nicalon NLM207 traitée $\beta$ (SPS)	189 $\pm$ 4	2400 $\pm$ 475	1,28 $\pm$ 0,25
	Nicalon NLM202 traitée HF (LCTS)	190 $\pm$ 11	2350 $\pm$ 595	1,25 $\pm$ 0,30
	Nicalon NLM207 traitée $\beta$ (SPS)+dépôt PyC (SPS)	201 $\pm$ 12	2870 $\pm$ 520	1,45 $\pm$ 0,24

Dans les trois cas, aucune modification sensible du module de Young, de la contrainte à rupture ou de la déformation à la rupture n'a été constatée comme conséquence du dépôt de pyrocarbone. Dans les conditions d'élaboration choisies, les monofilaments ne subissent donc pas de dégradation notable de leurs propriétés mécaniques.

Le renfort fibreux sélectionné pour le reste de l'étude est le lot de fibres Nicalon NLM207 traitées (sur le site de SPS). Ce traitement a pour but d'éliminer une fine couche de silice présente à la surface des fibres. Cette fine épaisseur de silice en surface peut résulter du procédé de fabrication des fibres SiC, ou bien formée pendant l'étape de désensimage (oxydation du polymère de protection, dit ensimage). Le traitement  $\beta$ , laissant une fine couche de carbone en surface des fibres SiC, permet d'augmenter l'intensité de la liaison fibre-interphase. Il est par conséquent déterminant à l'échelle du microcomposité, pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques du matériau. Un échantillon, provenant du lot de fibres utilisées pour réaliser les microcomposites, a été analysé par XPS pour vérifier l'existence de cette couche de carbone de surface.

Tableau VI-21. Composition chimique de surface, déterminée par XPS, des fibres Nicalon NLM207 après traitement  $\beta$

Elément chimique	% at.
Si2p	1,6
C1s	75,9
N1s	4,3
O1s	18,0
F1s	0,2

A la surface des fibres, le pourcentage atomique en carbone s'élève à 75,9%at. Cela nous assure que les monofilaments ont bien subi le traitement  $\beta$ . On note aussi la présence infime de fluor (0,2%at.) induite par le traitement.

### 3.1.2 Dépôt de l'interphase de $B_xC_yN_z$ sur monofilaments – Optimisation des paramètres de dépôts dans les conditions de dépôt n°1

Jusqu'à présent, nous avions élaboré et caractérisé des dépôts de carbonitrure de bore sur des fils Nicalon NLM202. La quantité de fils traités par expérience était limitée au nombre de six, étant donné les dimensions du réacteur de CVD-BCN. Par la suite, nous avons choisi de poursuivre l'étude des interphases B-C-N à l'échelle du monofilament pour travailler sur un plus grand nombre d'échantillons d'un même lot.

Après dépôt, il est très difficile d'extraire un monofilament revêtu de son fil à cause de la formation de pontages inter-fibres. De plus, les frottements lors de l'extraction d'une fibre revêtue créent des défauts de surface ou des arrachements de matériau. Les propriétés mécaniques des céramiques étant fortement liées à la présence de défauts de surface, nous avons choisi de limiter la création de défauts au niveau de l'interphase en extrayant les monofilaments du fil avant dépôt. Les monofilaments non revêtus sont disposés côte-à-côte sur des cadres de graphite.

Pour conserver des conditions de dépôt sur monofilament similaires à celles des études précédentes sur fil, des fils Nicalon ont été collés sur les cadres à proximité des monofilaments de Nicalon NLM207. Cette configuration, nous a ainsi permis de conserver des surfaces de dépôt semblables et une maturation de la phase gazeuse similaire. La présence de 9 fils (2 sur le côté du cadre où sont collés les monofilaments et 7 sur l'autre côté) a été nécessaire pour obtenir un revêtement de type B-C-N n°1 régulier (**Figures VI-34. et VI-35.**).

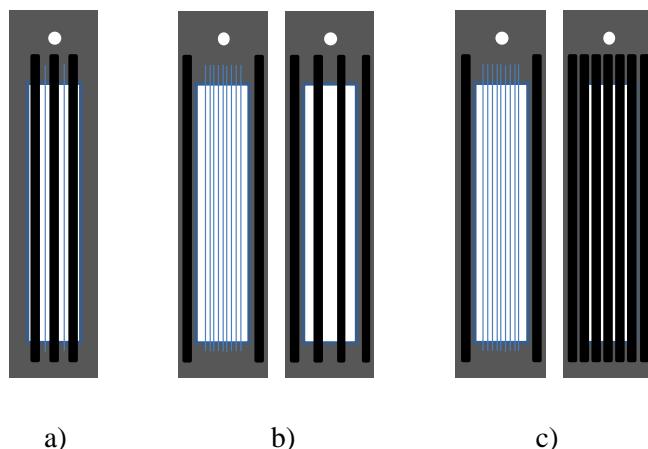


Figure VI-34. Représentation schématique des cadres supports a) faces 1 et 2 identiques avec un total de 6 fils, b) 6 fils au total dont 4 fils sur une face et 2 fils sur les côtés de l'autre face, c) 9 fils au total dont 7 fils sur une face et 2 fils sur les côtés de l'autre face.

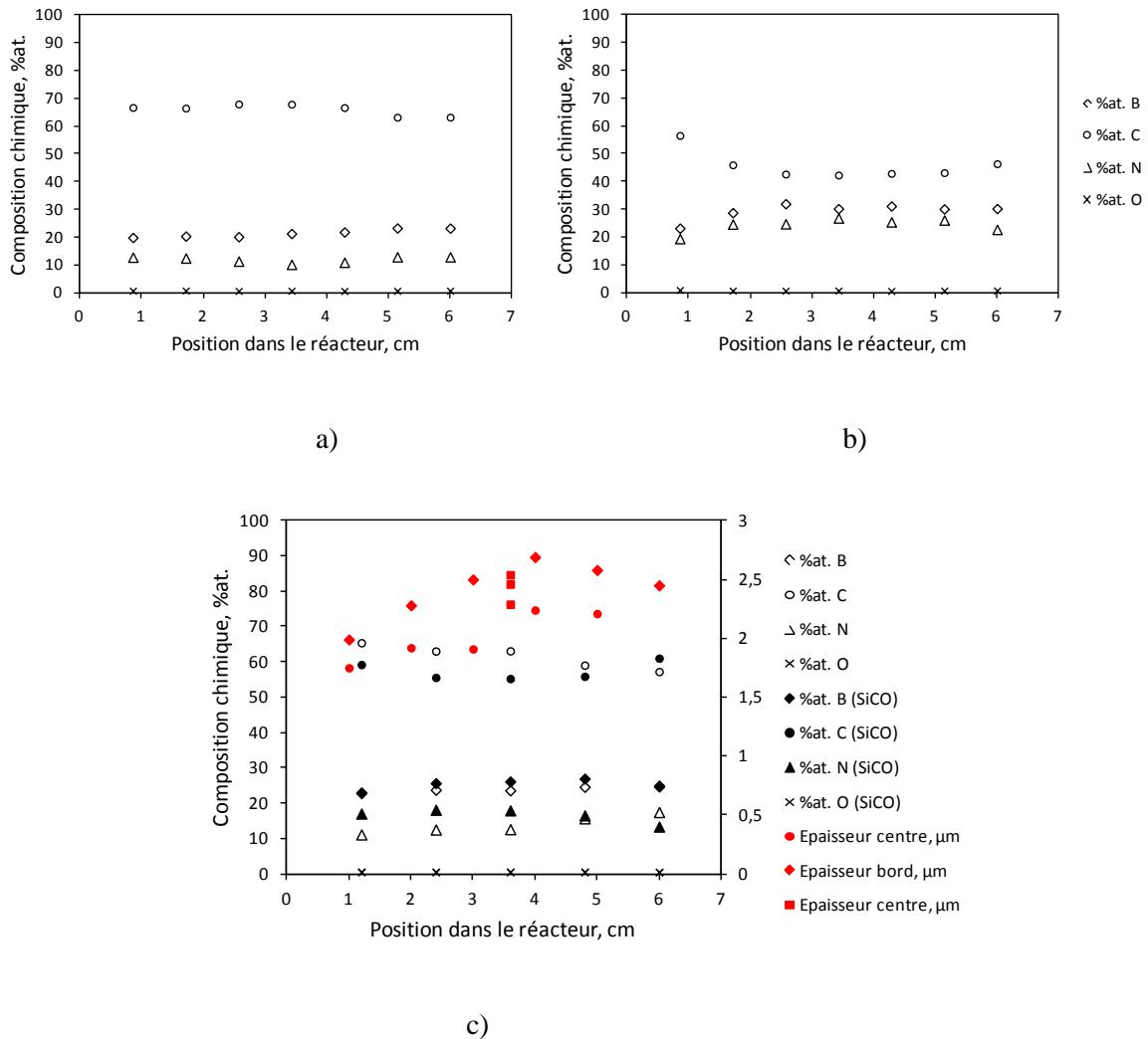


Figure VI-35. Profils en composition chimique et en épaisseur le long de monofilaments traversant la zone chaude du réacteur, les profils a, b et c correspondent aux mesures réalisées sur des monofilaments, pour un dépôt dans les conditions n°1, dans les configurations a, b et c sur les cadres. Les symboles vides correspondent à la composition chimique déterminée par EDS sur les monofilaments SCS-6 et les symboles pleins sur des fibres SiCO.

Ces analyses préliminaires ont permis de sélectionner la configuration c) pour la suite des élaborations sur monofilaments. De plus, il a été montré que le substrat n'a que peu (ou pas) d'influence sur la composition chimique du dépôt (fibre Si-C-O et monofilament de SiC SCS-6). Cependant, nous avons noté des variations d'épaisseurs de dépôt (par mesure sous MEB des épaisseurs de revêtements) entre des monofilaments disposés au centre et au bord du cadre. Lors des caractérisations mécaniques et des essais de durée de vie, nous n'avons pas utilisé les fibres disposées sur les bords des cadres. Au total, ce moyen expérimental nous a permis d'élaborer des lots d'environ 30 microcomposites, homogènes en composition et en épaisseur d'interphase.

### 3.1.3 Procédé de dépôt de la matrice SiC

La matrice en carbure de silicium est déposée à 975°C et 40mbar à partir de méthyltrichlorosilane, MTS ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) dilué dans  $\text{H}_2$ . Le rapport de dilution employé est  $\frac{\text{Débit } [\text{H}_2]}{\text{Débit } [\text{CH}_3\text{SiCl}_3]} = 3$ .

Les dépôts de matrice SiC et d'interphase de pyrocarbone de référence sont réalisés dans un four de CVD inductif schématisé *figure VI-38*. Le procédé est expliqué plus en détail dans la thèse de S. Thibaud [Thibaud, 2010]. Les échantillons sont suspendus dans le four à l'aide d'un support permettant de déposer la matrice sur quatre cadres à la fois. A la différence du réacteur de CVD-h-B-C-N, les gaz sont introduits par le haut de four et sont pompés par le bas. Lors de l'élaboration des microcomposites PyC/SiC nous avons bien pris soin d'évacuer totalement les gaz produits lors du dépôt de pyrocarbone en réalisant le vide dans l'enceinte, avant de déposer la matrice en carbure de silicium.

Sur la *figure VI-36.*, l'épaisseur de SiC mesurée à la position « 0 », à l'entrée de la zone chaude, correspond à une mesure en haut du cadre (les gaz arrivent par le haut du four). Des mesures ont été réalisées sur des monofilaments prélevés sur les quatre cadres, à la fois au centre et sur les bords, pour évaluer les dispersions de l'épaisseur des revêtements dans un même lot. Nous avons obtenu des dépôts plus épais sur les fibres placées au centre des cadres. Une nouvelle fois, des irrégularités ont été observées entre le centre et les bords des cadres et confirment qu'il est préférable de ne pas caractériser les microcomposites élaborés sur les bords. Le long d'une fibre (*Figure VI-36.*), le dépôt de pyrocarbone est de plus en plus épais (activation de la cinétique de dépôt par la maturation des gaz) alors que le dépôt de carbure de silicium est de plus en plus fin (appauvrissement possible de la phase gazeuse). Cependant, la zone centrale, qui s'étend sur environ 2cm, présente une épaisseur constante.

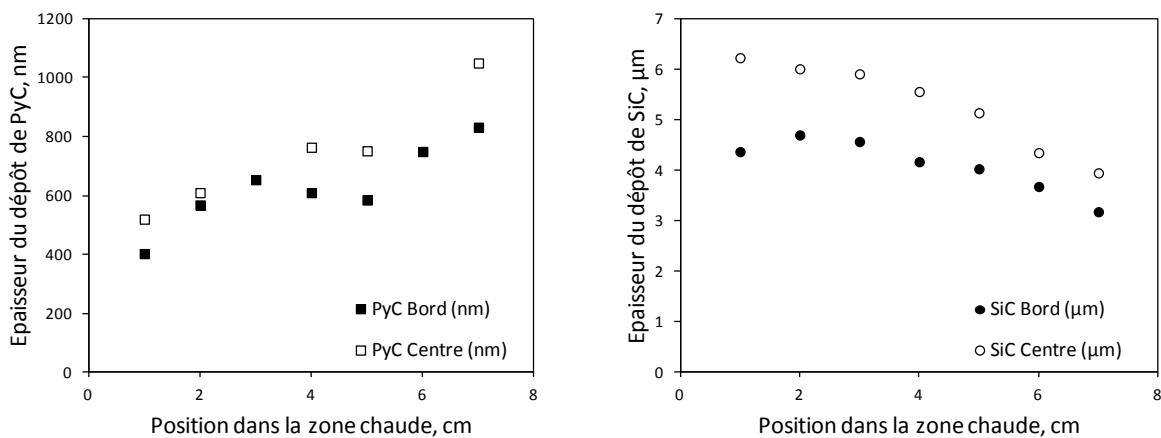


Figure VI-36. Profils en épaisseur de pyrocarbone et de carbure de silicium le long de microcomposites, durant la phase d'optimisation. Les durées de dépôt n'étant pas optimisées, nous avons obtenu un dépôt de SiC entre 4 et 5 $\mu\text{m}$  et un dépôt de pyrocarbone entre 600 et 800nm d'épaisseur. Le début de la zone chaude du réacteur est à la position 0, le gaz s'écoulant de la gauche vers la droite.

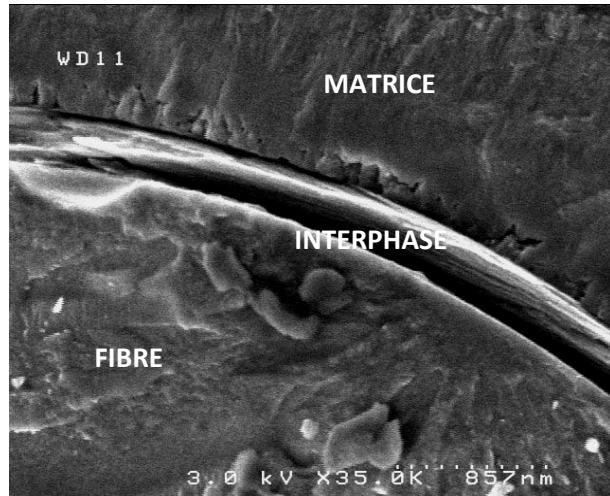


Figure VI-37. Cliché MEB, vue rapprochée de l'interphase d'un microcomposite. On peut voir une zone poreuse à l'interface entre le pyrocarbone et la matrice. Cette zone est associée à un régime de dépôt transitoire que nous avons tenté de limiter en purgeant la cuve de mélange MTS/H<sub>2</sub> (et en la remplissant de dihydrogène avant dépôt. (Le débitmètre de MTS étant purgé à l'argon, la cuve de mélange, avant optimisation des conditions de dépôt, est remplie d'argon).)

Nous avons par la suite ajusté les temps de dépôt pour obtenir 2,3µm d'épaisseur de SiC (13 minutes) et 150 ou 500 nm de pyrocarbone (5 et 20 minutes).

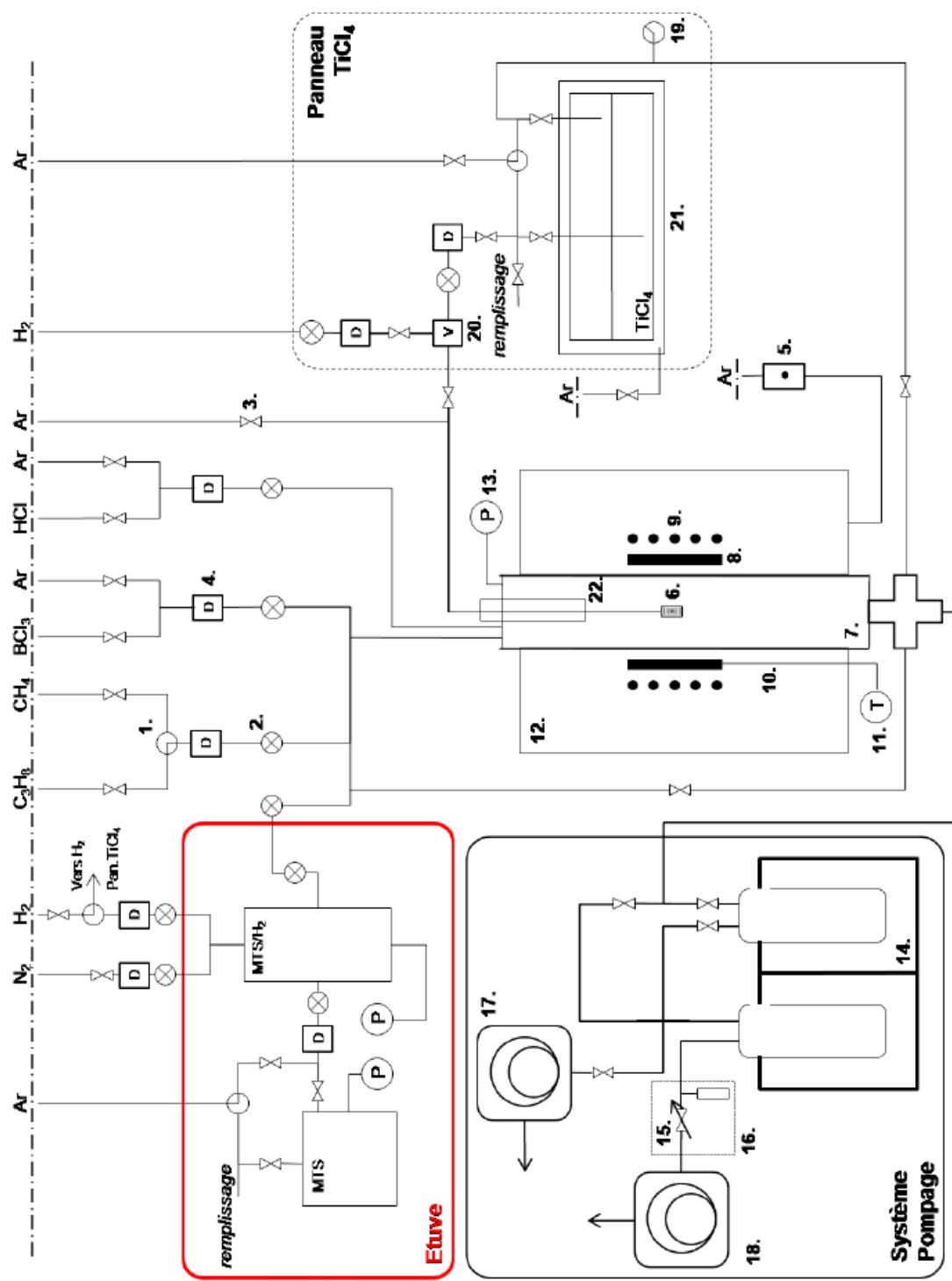


Figure VI-38. Représentation schématique de l'unité CVD ayant servi à l'élaboration du pyrocarbone de référence et de la matrice SiC des microcomposites.

### 3.2 Caractérisation mécanique et en durée de vie

Le rôle de l'interphase dans les composites à matrice céramique est expliqué dans la toute première partie du **chapitre IV**. Les fonctions essentielles de ce dépôt de quelques dizaines de nanomètres, sont d'assurer le transfert de charge entre les fibres et la matrice, et de permettre la déviation de fissures matricielles et la dissipation de l'énergie. Un second rôle important de l'interphase, dans le cadre de cette étude, est la protection du renfort fibreux contre l'oxydation à basse température et sur de longues durées. Afin d'évaluer les performances des interphases de carbonitrure de bore par rapport à une interphase de pyrocarbone de référence, des essais de traction à température ambiante et des essais de vieillissement sous charge à 550°C ont été réalisés sur des lots de microcomposites afin d'étudier précisément les propriétés mécaniques et la durée de vie de nos matériaux.

#### 3.2.1 Détermination des propriétés mécaniques de microcomposites

##### 3.2.1.1 Préparation des essais

Les microcomposites élaborés sont délicatement découpés au scalpel et prélevés sur les cadres de graphite ayant servi de support pendant les dépôts d'interphase et de matrice. A l'aide d'un morceau de Post-it, ils sont ensuite maintenus par une extrémité et positionnés sur un cadre de papier découpé selon la longueur de jauge souhaitée. Il est très important de manipuler délicatement et le moins possible les échantillons pour limiter la création des défauts et de fissures. Maintenir le microcomposite par une seule extrémité permet ainsi de limiter les effets de torsion et l'endommagement de l'échantillon, comme la pré-fissuration de la matrice. Le microcomposite est ensuite collé de part et d'autre du cadre en papier par un point de colle forte (Loctite®). Pour éviter d'observer des glissements du microcomposite dans la colle, les éprouvettes ainsi préparées sont mises à sécher pendant une dizaine d'heures avant de réaliser les essais.

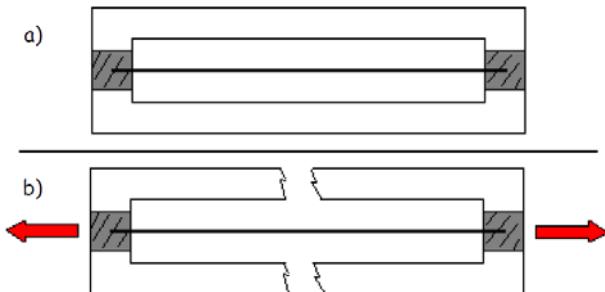


Figure VI-39. Cadre en papier support des monofilaments et microcomposites à caractériser

Les essais de traction monofilamentaire sont réalisés à l'aide d'une machine de microtraction (**Figure VI-40.**) qui peut-être adaptée pour travailler avec des longueurs de jauge de 10, 25 et 40mm. Idéalement, une moyenne de 30 essais avec une longueur de jauge de 25mm et 5 essais à 10 et 40mm est souhaitée. Les 30 essais à 25mm permettent d'obtenir une statistique acceptable sur les propriétés mécaniques et les essais à 10 et 40mm sont utilisés pour calculer la complaisance du système pour corriger l'allongement et calculer précisément la valeur du module de Young.

Nous avons caractérisé les premiers lots de microcomposites PyC/SiC (optimisation des paramètres d'élaboration) grâce à une série de 30 et 5 essais avec des longueurs de jauge respectives de 25mm et

10mm. N'étant pas sûrs de l'homogénéité de nos dépôts (composition et épaisseur) sur une longueur de 40mm (la zone chaude de notre réacteur de CVD-BCN étant restreinte à 40mm), nous n'avons pas réalisé d'essais de traction pour des longueurs de jauge de 40mm. Ces essais préliminaires nous ont permis de déterminer la valeur de la complaisance du système pour ce type d'échantillon. Par la suite, nous avons travaillé avec une longueur de jauge fixée à 10mm sur des séries de 30 éprouvettes. Le volume testé étant plus faible, la probabilité de rupture induite par la présence d'un défaut est ainsi réduite.

Le microcomposite sur son cadre support est disposé entre les mors de l'appareillage et enduit d'huile de paraffine afin d'amortir l'onde de choc et pouvoir récupérer les faciès de rupture après essai. Le cadre de papier est découpé juste avant de lancer l'essai de traction (**Figure VI-40.**).

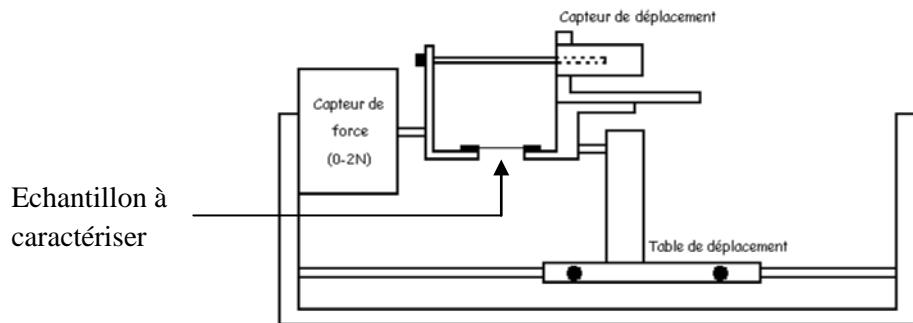


Figure VI-40. Machine de traction monofilamentaire développée au LCTS [Villeneuve, 1991]

Les essais sont réalisés à température ambiante et à une vitesse de déformation de 0,5% de la longueur de jauge par minute (conformément à la norme européenne ENV 1007-4). Le microcomposite est alors sollicité en traction en imposant une vitesse de déplacement constante, mesurée par un capteur de type demi pont inductif. La force est mesurée à l'aide d'une cellule de capacité 0-2N. Les caractéristiques mécaniques  $E$  (module de Young),  $\sigma^{LL}$  (contrainte limite du domaine linéaire),  $\varepsilon^{LL}$  (déformation limite du domaine linéaire),  $\sigma^R$  (contrainte à la rupture) et  $\varepsilon^R$  (déformation à la rupture) sont extraites de la courbe expérimentale obtenue représentant la force en fonction du déplacement.

Le diamètre des microcomposites est mesuré avant essai de traction monotone par diffractométrie laser puis vérifié après essai par mesure sous MEB des faciès de rupture récupérés.

### 3.2.1.2 Optimisation de l'épaisseur d'interphase

#### 3.2.1.2.1 Interphase de 500nm

Tableau VI-22. Résultats des essais de traction des microcomposites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  à interphase de 500nm d'épaisseur, sur des jauge de 10nm. Les valeurs moyennes sont présentées ici.

	Module de Young, E (GPa)	Limite élastique		Rupture	
		Contrainte, $\sigma^{\text{LL}}$ (MPa)	Déformation, $\varepsilon^{\text{LL}}$ (%)	Contrainte, $\sigma^{\text{R}}$ (MPa)	Déformation, $\varepsilon^{\text{R}}$ (%)
Référence Pyrocarbone	312±40	628±120	0,202±0,039	840±141	0,484±0,108
B-C-N 1025°C	295±15	487±82	0,162±0,028	932±144	0,539±0,135

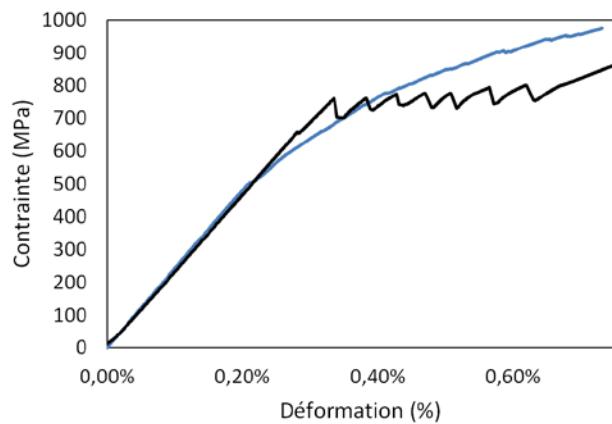


Figure VI-41. Exemple le plus représentatif des courbes de traction moyennes à température ambiante de microcomposites à interphase de 500nm de pyrocarbone de référence (courbe noire) et B-C-N n°1 (courbe bleue revêtement élaboré à 1025°C).

La zone d'endommagement des microcomposites à interphase de pyrocarbone (500nm) a la forme d'une courbe « à plateau » et présente des décrochements très prononcés correspondant à des diminutions brutales du chargement. Comme on observe des diminutions de pente de la courbe de traction après chaque décrochement, cela signifie que ces décrochements ne sont pas dus à des glissements du microcomposite dans la colle. Les décrochements pourraient être consécutifs à des glissements à l'interface fibre/matrice. Ces éléments suggèrent que la liaison fibre-matrice est relativement faible et engendre des décohésions interfaciales. [Heurtevent, 1996]

Les courbes de traction monotone des microcomposites à interphase B-C-N, bien que révélant des valeurs de contrainte et de déformation à la rupture modérées, présentent un comportement mécanique endommageable et non pas fragile. Toutefois, contrairement à l'interphase de pyrocarbone, l'interphase B-C-N conduit à un comportement caractéristique d'une interphase relativement forte, c'est-à-dire avec une diminution régulière de la pente jusqu'à la rupture et une absence de plateau de

contrainte. Ces premiers résultats montrent que les matériaux B-C-N jouent bien le rôle de fusible mécanique, tels que les pyrocarbones et les pyrocarbones enrichis en bore.

### 3.2.1.2.2 Interphase de 150nm

Tableau VI-23. Résultats des essais de traction des microcomposites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  à interphase de 150nm d'épaisseur sur des longueurs de jauge de 10mm

	Module de Young, E (GPa)	Limite élastique		Rupture	
		Contrainte, $\sigma^{LL}$ (MPa)	Déformation, $\varepsilon^{LL}$ (%)	Contrainte, $\sigma^R$ (MPa)	Déformation, $\varepsilon^R$ (%)
Référence Pyrocarbone	292±22	830±185	0,280±0,060	1090±160	0,490±0,075
B-C-N 1025°C	289±17	765±155	0,265±0,055	1050±175	0,555±0,130

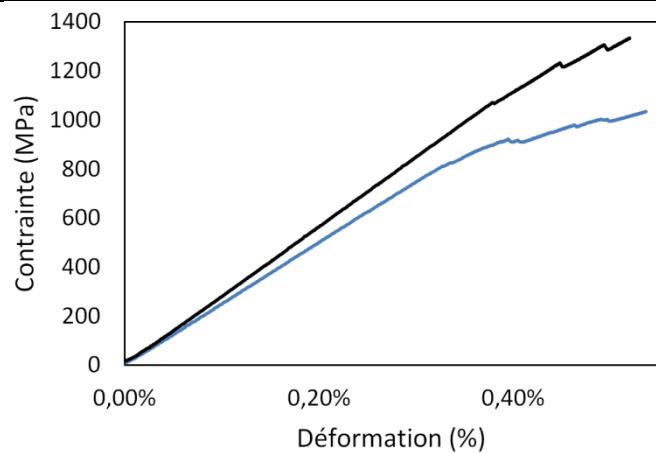


Figure VI-41. Exemple représentatif des courbes de traction moyennes à température ambiante de microcomposites à interphase de 150nm de pyrocarbone de référence (courbe noire) et B-C-N n°1 (courbe bleue).

Les comportements mécaniques des microcomposites à interphase de pyrocarbone étant meilleurs pour des épaisseurs de l'ordre de 150nm que pour des épaisseurs de 500nm, nous avons choisi de fixer ce paramètre pour la suite de notre étude. Les épaisseurs des interphases dans les pièces composites élaborées à SPS sont de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Cependant, pour les besoins de cette étude sur monofilaments, il est plus aisément de caractériser des couches de l'ordre de la centaine de nanomètres. De plus, compte tenu de la vitesse, les temps de dépôts pour élaborer des interphases de quelques dizaines de nanomètres seraient trop courts et l'homogénéité des dépôts serait difficile à contrôler à cause des régimes transitoires en début et fin d'expériences.

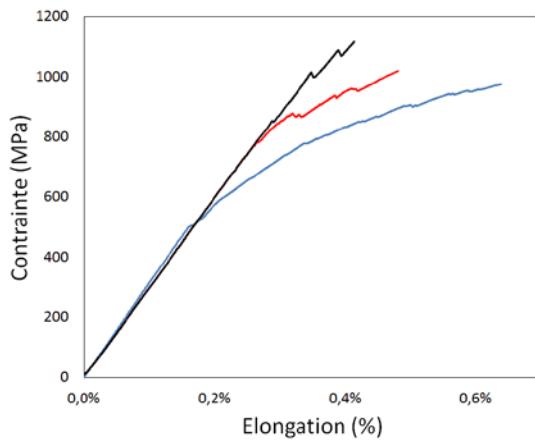


Figure VI-42. Courbes moyennes de traction (contrainte-déformation) à température ambiante de microcomposites à interphase de 150nm de pyrocarbone de référence (courbe noire) et B-C-N n°1 (courbe rouge) et à interphase B-C-N n°1 de 500nm (courbe bleue)

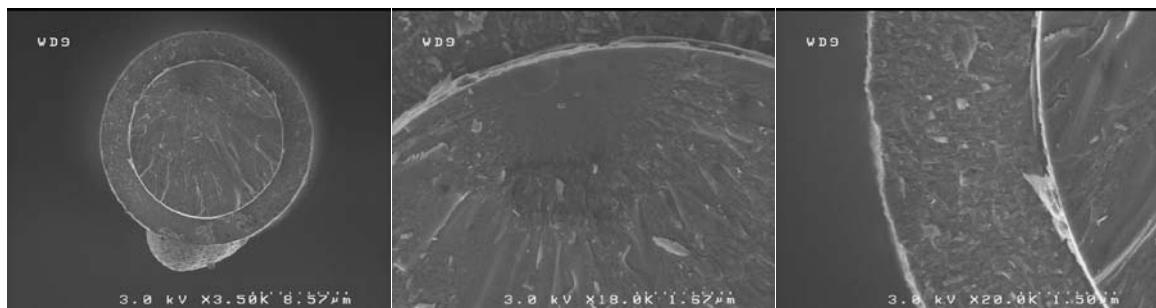


Figure VI-43. Clichés MEB du faciès de rupture d'un microcomposites PyC/SiC de référence (150nm de PyC et 2,3µm de SiC). Rupture de la fibre et de la matrice quasiment dans le même plan.

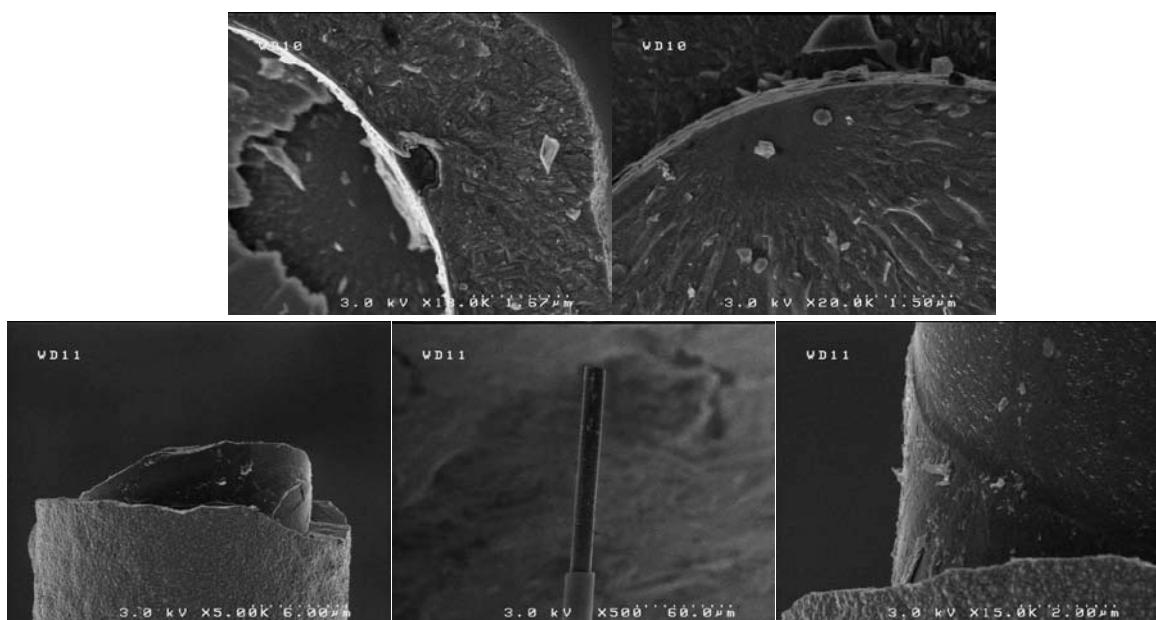


Figure VI-44. Clichés MEB du faciès de rupture d'un microcomposites PyC/SiC de référence (150nm de PyC et 2,3µm de SiC). Ruptures de la fibre et de la matrice dans des plans distincts.

Nous avons observé un déclaminage du revêtement de pyrocarbone se produisant à la fois aux interfaces fibre/interphase et interphase/matrice et probablement au sein de l'interphase étant donné son aspect « écaillé ».

### 3.2.1.3 Comparaison entre une interphase de pyrocarbone et les interphases de B-C-N n°1 à 4

Des essais en traction monotone sur microcomposites à interphase B-C-N (150-200nm d'interphase et 2,2µm de matrice SiC) ont été réalisés et comparés aux microcomposites à interphase de pyrocarbone (150nm d'interphase et 2,4µm de matrice SiC). Les interphases B-C-N n°1 à 4 ont été élaborées dans le réacteur de CVD-BCN puis la matrice en carbure de silicium a été déposée au cours d'un seul dépôt sur les quatre cadres préalablement préparés avec les différentes interphases. Par conséquent, les épaisseurs de SiC sont équivalentes sur l'ensemble des microcomposites à interphase B-C-N et ces quatre lots sont véritablement comparables. Les microcomposites PyC/SiC de référence ont une épaisseur de SiC plus élevée (2,4µm au lieu de 2,2µm) qui pourrait être à l'origine de ruptures prématuées lors des essais de traction par rapports aux microcomposites à interphase B-C-N.

Tableau VI-24. Résultats des essais de traction des microcomposites SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub> à interphase de 150 à 200nm d'épaisseur sur des longueurs de jauge de 10nm, comparaison des interphases B-C-N n°1 à 4 avec le pyrocarbone de référence

	Module d'Young (GPa)	Contrainte limite élastique, $\sigma^{LL}$ en MPa	Déformation limite élastique, $\varepsilon^{LL}$ en %	Contrainte à la rupture, $\sigma^R$ en MPa	Déformation à la rupture, $\varepsilon^R$ en %
<b>Pyrocarbone</b>	292±22	830±185	0,280±0,060	1085±157	0,493±0,075
<b>Matériau 1</b>	279±24	820±165	0,290±0,045	1050±136	0,499±0,120
<b>Matériau 2</b>	280±20	915±150	0,330±0,055	1190±152	0,497±0,100
<b>Matériau 3</b>	258±29	820±150	0,310±0,070	1100±850	0,549±0,105
<b>Matériau 4</b>	265±20	770±220	0,290±0,080	1015±135	0,490±0,090

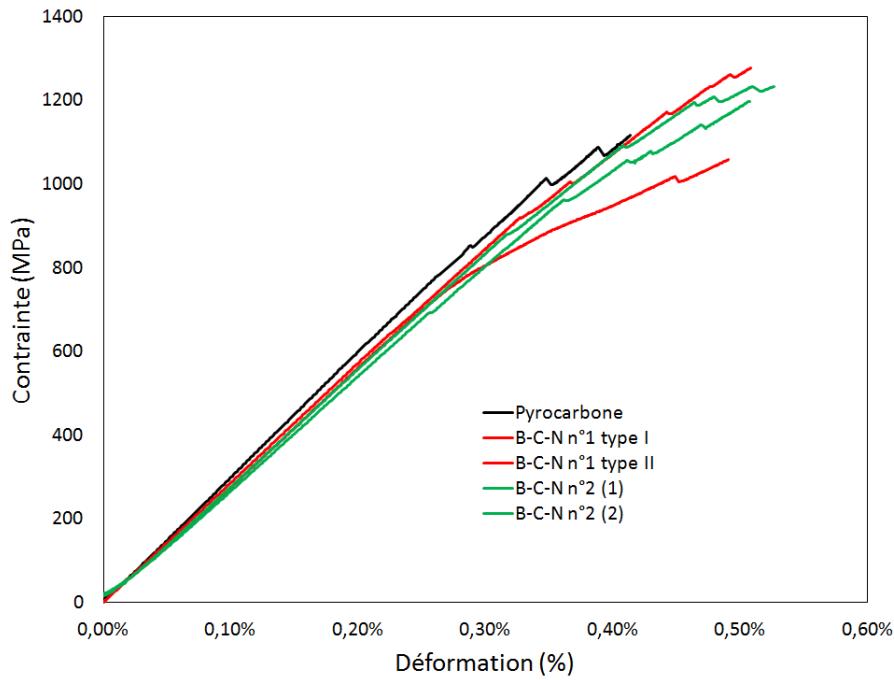


Figure VI-45. Courbes contrainte-déformation typiques de traction à température ambiante de microcomposites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  avec des interphases riches en carbone B-C-N n°1 (2 tendances différentes) et B-C-N n°2 (2 courbes représentant la même tendance)

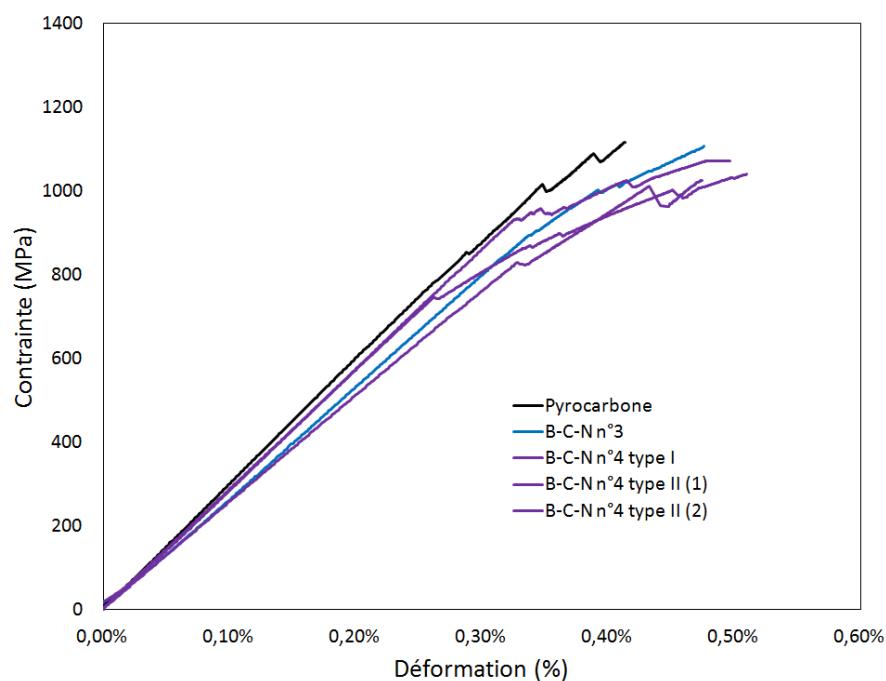


Figure VI-46. Courbes (contrainte-déformation) de traction typiques à température ambiante de microcomposites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  avec les interphases pauvres en carbone B-C-N n°3 et B-C-N n°4 (2 tendances dont une courbe avec de forts décrochements représentant la première tendance et une deuxième tendance illustrée par 2 courbes plus lisses)

Globalement les microcomposites avec interphases B-C-N présentent des comportements élastiques endommageables assez similaires. On note que les microcomposites ayant les interphases B-C-N les plus riches en carbone et notamment l'interphase n°2, présentent une contrainte à la rupture moyenne légèrement plus élevée ( $\sigma^R = 1190 \pm 152 \text{ MPa}$ ). Des différences bien plus marquées ont été révélées par observations MEB des faciès de rupture (*Figure VI-48.*).

Pour observer les faciès de rupture sur les microcomposites à l'issue des essais de traction, ceux-ci sont préalablement nettoyés dans l'acétone pour éliminer l'huile de paraffine gênante pour les observations au MEB. Ils sont ensuite maintenus sur des plaques en laiton, tout d'abord à l'aide de petits morceaux de post-it, puis collés avec de la laque d'argent les uns parallèlement aux autres. Les clichés MEB (*Figure VI-48.*) mettent en évidence des modes d'endommagement différents entre les lots d'interphases. La rupture dans les microcomposites à interphases n°3 et n°4, très riches en bore, riches en azote et faiblement anisotrope intervient principalement à l'interface entre la fibre et l'interphase. Les clichés MEB montrent en effet des décohésions fibre-interphase avec extraction de la fibre de la gaine d'interphase et de matrice. Le cliché correspondant à l'interphase n°3 montre la gaine de matrice dont les parois intérieures sont recouvertes de l'interphase. Ces parois ont un aspect très lisse avec, par endroits, la présence de quelques arrachements de matière. Le contraste entre l'interphase B-C-N n°4 (gris foncé), la fibre et la matrice (gris clair) sur le cliché n°4 met bien en évidence le fait que la décohésion a préférentiellement lieu entre la fibre et l'interphase.

L'interphase n°1 présente à la fois des décohésions entre la fibre et l'interphase et entre l'interphase et la matrice. Ce mode d'endommagement, associé à la propagation de fissures aux deux interfaces permet une plus grande dissipation d'énergie et contribue probablement à différer la rupture du microcomposite. Des analyses par spectroscopie Auger ont été réalisées sur ce type d'échantillons afin de confirmer que la décohésion se produit bien, conformément aux observations MEB, aux interfaces et non au sein de l'interphase. Nous avons pour cela réalisé trois décapages, un premier sur la fibre qui semble ne pas être revêtue (observations MEB), un deuxième à la limite entre le revêtement B-C-N et la fibre (sur le revêtement) et un dernier à la limite entre le revêtement B-C-N et la matrice (sur le revêtement).

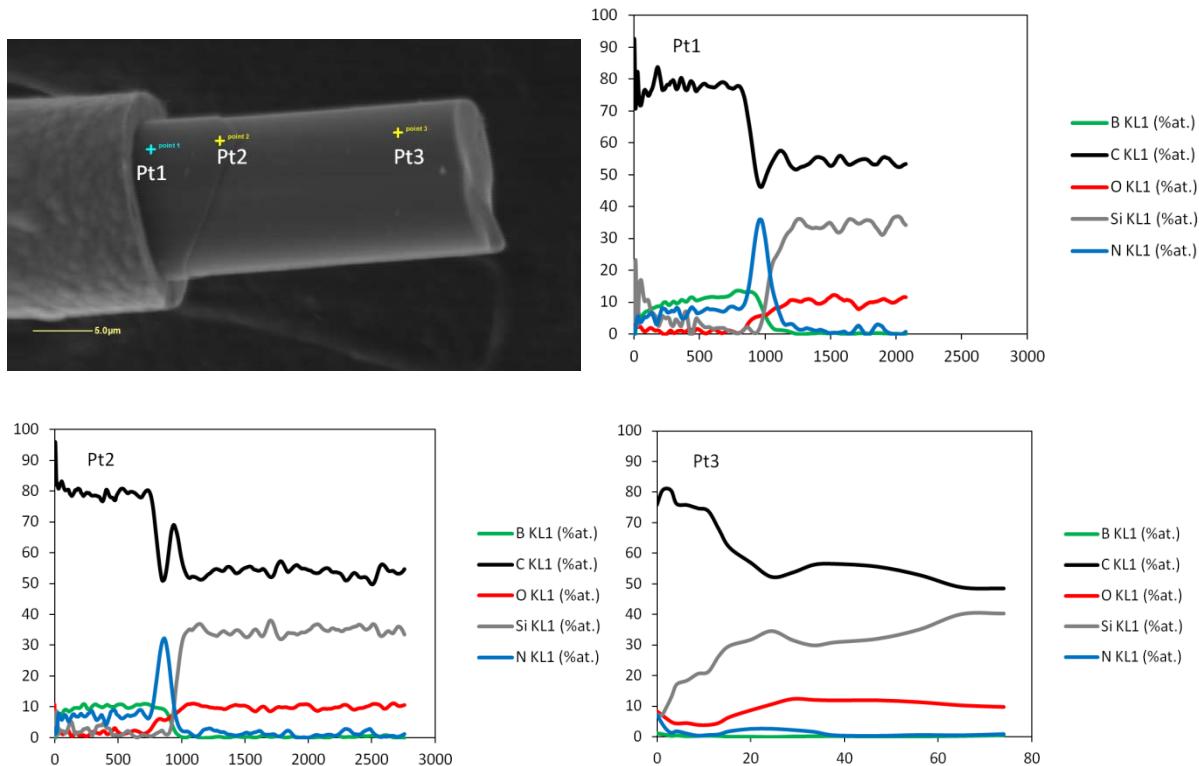
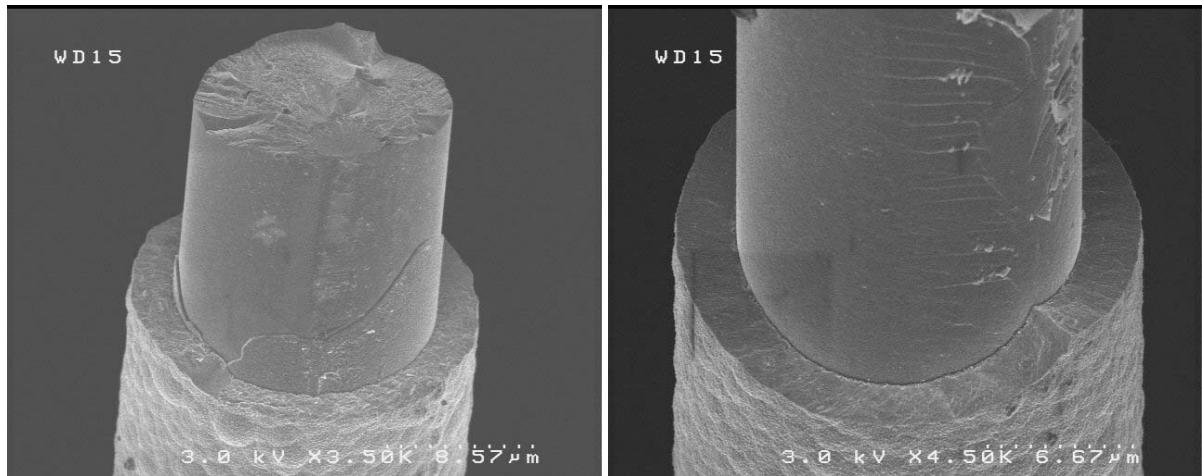


Figure VI-47. Profils réalisés par spectroscopie Auger sur la portion de fibre extraite de sa gaine de matrice à l'issue d'un essai de traction. Unité de décapage arbitraire. (Dépôt n°1)

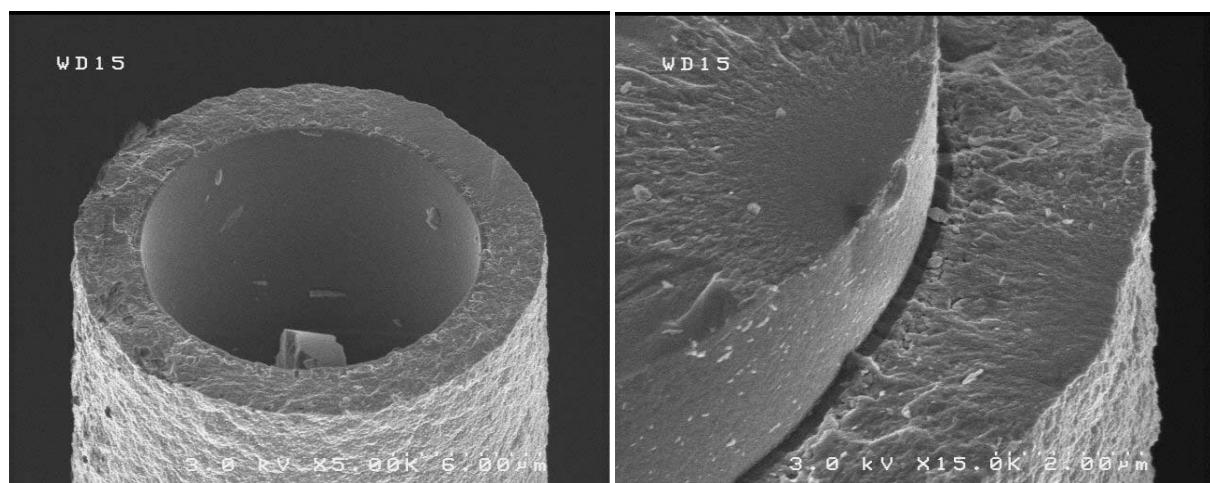
On observe que le revêtement est aussi épais en position Pt1 qu'en position Pt2, ce qui caractérise une rupture de l'interphase sous la forme d'une « marche ». La position Pt3 permet d'affirmer qu'une fine couche de revêtement n'est pas présente à la surface de la fibre et que la rupture a bien eu lieu au niveau de l'interface fibre-interphase. Il est intéressant de remarquer que l'extrême surface de la fibre est plus riche en carbone. Cela montre que les fibres Nicalon NLM207 utilisées ont bien été traitées  $\beta$ . Enfin, les profils en profondeur Pt1 et Pt2 présentent tous les deux un pic d'azote et une chute du pourcentage en carbone à l'interface entre le revêtement B-C-N et la fibre. Cet enrichissement en azote n'étant pas associé à un enrichissement en bore, il est difficile d'envisager que nous obtenions un revêtement enrichi en nitride de bore en début de dépôt. Les phénomènes transitoires en début et en fin d'expérience pouvant être à l'origine de perturbation de la composition et de la microstructure du dépôt, il se pourrait que l'ammoniac réagisse avec la surface de la fibre très riche en carbone avec formation d'HCN gazeux et nitruration.

L'interphase B-C-N n°2, celle élaborée avec une pression partielle élevée en acétylène, semble être la plus intéressante d'un point de vue mécanique. La décohésion se produit majoritairement entre l'interphase et la matrice. L'interphase B-C-N, restant liée à la fibre quand la matrice se fissure, peut ainsi protéger cette dernière vis-à-vis de l'oxygène. De plus, une série de fissures (lignes blanches perpendiculaires à l'axe longitudinal de la fibre) est visible sur ce revêtement de carbonitrure de bore. Il semblerait que la/les fissure(s) se propage(nt) dans l'interphase à proximité de l'interface interphase-matrice (**Figure VI-48. n°2**).



n°1

n°2



n°3

n°4

Figure VI-48. Clichés MEB après essais de traction représentatifs des microcomposites associés aux interphases B-C-N n°1 à n°4

### 3.2.2 *Essais de durée de vie*

Les interphases B-C-N n°1 ont été privilégiées du fait de leur bonne tenue à l'oxydation sous air sec et du bon comportement des microcomposites obtenus. Le comportement en durée de vie des microcomposites à interphase B-C-N n°1 (1025°C) a été comparé à celui des microcomposites à interphases de pyrocarbone. Les essais ont été réalisés sous air ambiant à 550°C qui appartient au domaine de température d'intérêt (450-600°C) pour les applications du programme Arcoce. De plus, le phénomène d'autocicatrisation est très limité à cette température. Il est par conséquent peu probable que l'oxyde de bore, que l'interphase B-C-N pourrait produire, réagisse avec la silice de la matrice pour former un verre borosilicaté cicatrisant. Cependant,  $B_2O_3$  seul peut avoir un effet cicatrisant.

#### 3.2.2.1 *Préparation des essais*

Les essais de durée de vie sur microcomposite s'apparentent à l'étude du vieillissement sous charge, à température constante et sous air ambiant, de microcomposites dont nous souhaitons comparer les interphases. L'appareillage de mesure utilisé avait été conçu dans le cadre de la thèse de S. Jacques [Jacques, 1995]. Le four résistif (résistance chauffante et cylindre en acier inoxydable percé sur toute sa longueur) a été conservé. Des tubes en alumine ont été positionnés à l'intérieur de chaque trou dans le but de protéger les échantillons des pollutions provenant des feutres isolants des parties hautes et basses de l'appareillage. Au total, 22 microcomposites (longueur de jauge de 10mm) ont pu être testés simultanément. A 550°C, la température est homogène sur une longueur de 20mm et sur l'ensemble des 22 positions.

La préparation des échantillons est délicate. Chaque microcomposite est disposé verticalement dans la zone chaude et raccordé à ses extrémités à deux filaments de SiC SCS-6 par collage avec un ciment alumine (Cerabond 503, Aremco (USA)). A une extrémité de chaque monofilament de SiC SCS-6, un petit crochet en Kantale a été collé avec le ciment alumine. Ce crochet permet d'un côté (partie haute) de suspendre les microcomposites en haut du four et de l'autre (partie basse) d'accrocher les masses (plombs de pêche fixés sur une tige en Kanthal - alliage Fe-Cr-Al). Les assemblages (microcomposite + monofilaments de SiC SCS-6 + crochets en Fe-Cr-Al) sont réalisés sur une plaque en aluminium prévue à cet effet (des fenêtres découpées dans la plaque permettent de poser les gouttes de colle d'alumine aux extrémités des monofilaments de SiC SCS-6, sans que celles-ci ne se répandent sur la plaque). Une première étape de séchage à l'ambiente (24h) puis une étape d'au minimum 2h à 100°C sont nécessaires pour réaliser un pré-durcissement des points de colle. Le cycle complet de pyrolyse de la colle alumine est ensuite mené dans le four de durée de vie (2h à 260°C, 2h à 370°C).

L'étape de disposition des microcomposites dans le four est particulièrement délicate. Nous avons pris soin de bien disposer les échantillons au centre du tube en alumine pour éviter les contacts avec les parois. A l'issue des étapes de pyrolyse de la colle alumine et quand le four est stable en température à 550°C, les masses sont accrochées manuellement (guidées par un tube en plastique) une par une aux extrémités basses des monofilaments de SiC SCS-6. Un système d'élastiques, placés entre les monofilaments et les masses, permet d'amortir les vibrations au cours de la mise sous charge.

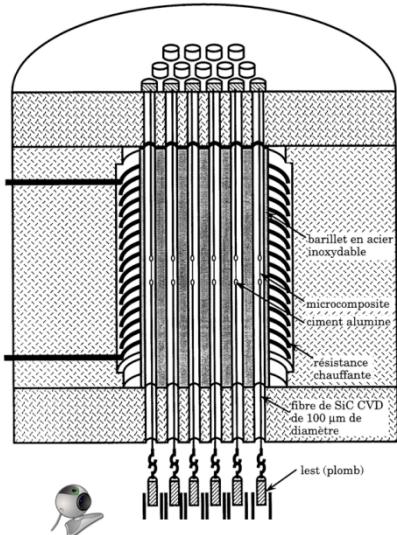


Figure VI-49. Schéma du four de vieillissement sous charge



Photographie des masses (plomb)

Les essais de vieillissement sont conduits à iso-contrainte, sous une charge permettant d'appliquer une contrainte de 10 à 15% supérieure à la contrainte limite du domaine élastique ( $\sigma^{LL}$ ) des microcomposites. Les propriétés mécaniques des différents lots de microcomposites élaborés pour les essais de durée de vie ont été déterminées à température ambiante sous traction monotone (moyenne sur 10 microcomposites de longueur de jauge de 10mm). La masse de la charge appliquée est ajustée au dixième de gramme.

### 3.2.2.2 Résultats

Le tableau de résultats (**Tableau VI-25.**) ainsi que les courbes moyennes de contrainte-déformation mettent en évidence les différences entre les propriétés mécaniques observées pour les différents lots d'un même matériau. De plus, ce graphe montre que les interphases élaborées à plus haute température (1100°C) ne permettent pas d'obtenir une amélioration des propriétés mécaniques. Cependant, ces interphases pourraient avoir un meilleur comportement en durée de vie. C'est pourquoi, seul un lot d'interphase de pyrocarbone et les deux lots de microcomposites à interphase BCN élaborée à 1025°C ont été testés en durée de vie. Les étapes d'optimisation de l'assemblage (microcomposite et monofilaments SCS-6) et de la manipulation des échantillons pour les essais de durée de vie ont été réalisées sur 2 lots de microcomposites à interphase de pyrocarbone non présentés ici.

Tableau VI-25. Résultats des essais de traction des microcomposites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  à interphase de 150 à 200nm d'épaisseur, sur des longueurs de jauge de 10mm

	Module de Young (GPa)	Contrainte limite élastique, $\sigma^{\text{LL}}$ en MPa	Déformation limite élastique, $\varepsilon^{\text{LL}}$ en %	Contrainte à la rupture, $\sigma^{\text{R}}$ en MPa	Déformation à la rupture, $\varepsilon^{\text{R}}$ en %
Pyrocarbone	292±22	827±185	0,283±0,057	1086±157	0,493±0,074
BCN-1025°C lot 1	282±14	946±111	0,334±0,033	1288±167	0,601±0,140
BCN-1025°C lot 2	280±17	761±111	0,286±0,038	1098±97	0,498±0,102
B-C-N 1100°C	284±14	813±111	0,287±0,041	1127±141	0,470±0,078

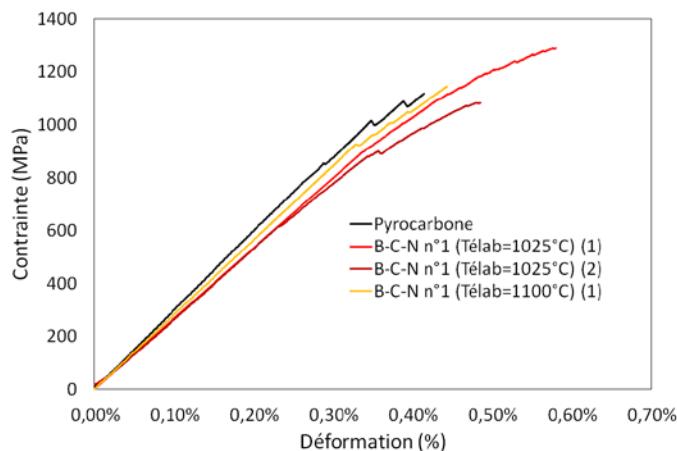


Figure VI-50. Courbes (contrainte-déformation) typiques de traction à température ambiante de microcomposites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  à interphase B-C-N n°1 élaborés à 1025°C, 1100°C et pyrocarbone de référence.

Ces essais préliminaires de traction nous ont permis d'évaluer la valeur de la contrainte limite du domaine élastique des différents lots de microcomposites dédiés aux essais de durée de vie. Au-delà de la limite élastique, la matrice se fissure et l'oxygène peut alors accéder à l'interphase. Pour être sûr que la mise sous charge crée l'ouverture de fissure (sans pour autant provoquer la rupture immédiate et fragile des microcomposites), les essais de durée de vie sont réalisés à une contrainte de 10 à 15% supérieure au  $\sigma^{\text{LL}}$ . Les essais de durée de vie des microcomposites à interphase de pyrocarbone et le premier lot à interphases B-C-N ont été réalisés à une contrainte 10% au-delà de  $\sigma^{\text{LL}}$  alors que le deuxième lot de microcomposites à interphase B-C-N a été testé avec une contrainte de 15% supérieure à  $\sigma^{\text{LL}}$  (supérieur à l'écart type). Les masses appliquées varient entre 20 et 30g en fonction de la contrainte à appliquer et de la section du microcomposite (préalablement évaluée par diffractométrie laser).

Tableau VI-26. Contrainte et masse moyenne appliquées aux microcomposites pour les différents lots testés en durée de vie

	Contrainte limite élastique, $\sigma^{LL}$ en MPa	$\sigma^{LL}$ (+x%) en MPa	Masse moyenne appliquée, g
<b>Pyrocarbone</b>	827±185	910 (+10%)	26,4
<b>BCN-1025°C lot 1</b>	946±111	1040 (+10%)	32,0
<b>BCN-1025°C lot 2</b>	761±111	875 (+15%)	27,6

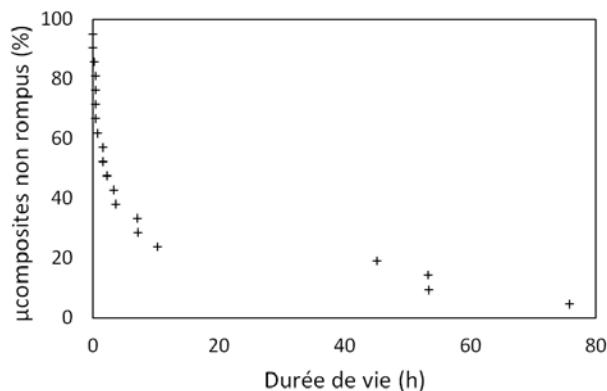


Figure VI-51. Evolution en fonction du temps du pourcentage de microcomposites à interphase de pyrocarbone non rompus (sous charge de 910 MPa à 550°C sous air ambiant)

La dispersion statistique des résultats de durée de vie des microcomposites est élevée (quelques minutes à plusieurs dizaines d'heures pour ce lot). Une valeur moyenne de la durée de vie du lot a été estimée, après avoir écarté les résultats extrêmes (40%). Sur la série de 20 essais, nous n'avons pas tenu compte de 8 résultats extrêmes et ainsi obtenu une valeur de durée de vie moyenne de l'ordre de 3h dans ces conditions d'essais. A 550°C, la cinétique d'oxydation du carbure de silicium n'est pas suffisamment rapide pour permettre de former suffisamment de silice pour colmater les fissures. L'interphase et la fibre sont alors probablement en contact avec l'oxygène de l'air. Le pyrocarbone, sensible à l'oxydation est rapidement consommé (même à basse température). Au bout de quelques heures, en moyenne, il ne permet plus d'assurer le transfert de charge entre la matrice et la fibre ce qui entraîne la rupture du microcomposite. Les observations au MEB des faciès de rupture des microcomposites ayant rompu dans le four de durée de vie révèlent que la totalité du pyrocarbone n'a pas été consommée (**Figure VI-52.**).

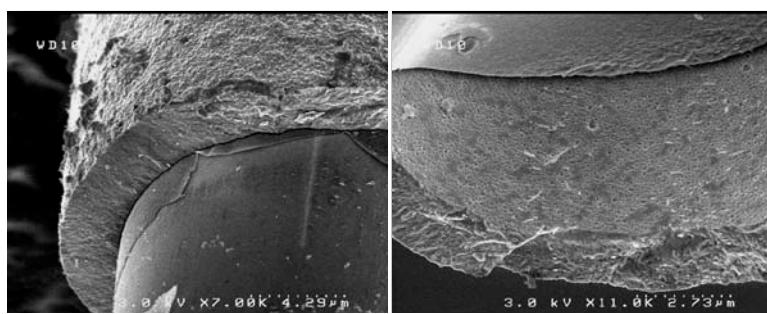


Figure VI-52. Clichés MEB du lot de microcomposites avec interphase de pyrocarbone (150nm) après essais de durée de vie (T = 550°C)

Les deux lots de microcomposites à interphase B-C-N testés correspondent à une interphase BCN n°1 élaborée à 1025°C. La valeur de la contrainte limite du domaine élastique,  $\sigma^{LL}$ , du lot n°1 BCN 1025°C, étant plus élevée que celle du lot à interphase de pyrocarbone, les masses imposées étaient en moyenne de 5,6g plus élevées. La valeur de la contrainte limite du domaine élastique,  $\sigma^{LL}$ , du lot n°2 BCN 1025°C, étant plus faible, nous avons choisi d'appliquer une masse correspondant à une valeur de contrainte 15% supérieure à  $\sigma^{LL}$  du lot (contre 10% dans le cas des lots PyC et BCN lot1). Ainsi, nous avons choisi de tester nos microcomposites à interphase B-C-N sous air ambiant dans des conditions de charge plus sévères, en gardant une température constante et égale à 550°C. Nous considérons ainsi que de meilleurs résultats en durée de vie pourraient traduire, de façon certaine, un meilleur comportement des microcomposites à interphases B-C-N n°1, que celui de la référence (interphase de pyrocarbone).

Dans ces conditions, nous n'avons pas observé de rupture des microcomposites. Nous avons été contraints, pour des raisons techniques, d'arrêter les essais après environ 2000 h. Des microcomposites ont été sortis des fours (décharge à chaud puis extraction à froid) pour être caractérisés par microscopie électronique en transmission. En raison de ce résultat, nous n'avons pas testé le lot de microcomposites à interphase B-C-N n°1 élaborée à 1100°C.

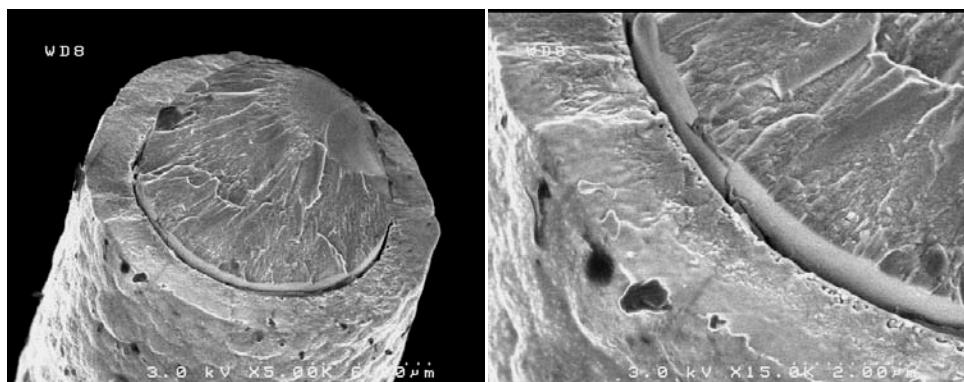


Figure VI-53. Cliché MEB d'un microcomposite à interphase B-C-N du lot 2 (après rupture de l'élastique qui a probablement entraîné la rupture du microcomposite)

### 3.2.2.3 Caractérisation MET des microcomposites à interphase B-C-N après 2000h sous charge à 550°C

#### 3.2.2.3.1 Préparation de la lame mince pour des observations selon une coupe longitudinale (dans la direction des fibres)

Deux lames minces ont été préparées à partir du même protocole. Un échantillon est composé d'un seul microcomposite de 1cm de long découpé au scalpel en sections d'environ 3mm de longueur. Ces morceaux sont ensuite enrobés dans de la résine G1 pour être maintenus ensemble (**Figure VI-54.**). L'échantillon est placé entre deux supports en silicium et une légère pression est appliquée sur le système pendant l'étape de durcissement à chaud de la résine. Les étapes importantes de cette préparation sont de bien aligner les différents morceaux de microcomposite et faire en sorte que l'épaisseur de l'échantillon soit pratiquement égale à celle de la bande métallique de protection pour que l'amincissement dans l'ion slicer puisse se faire correctement.

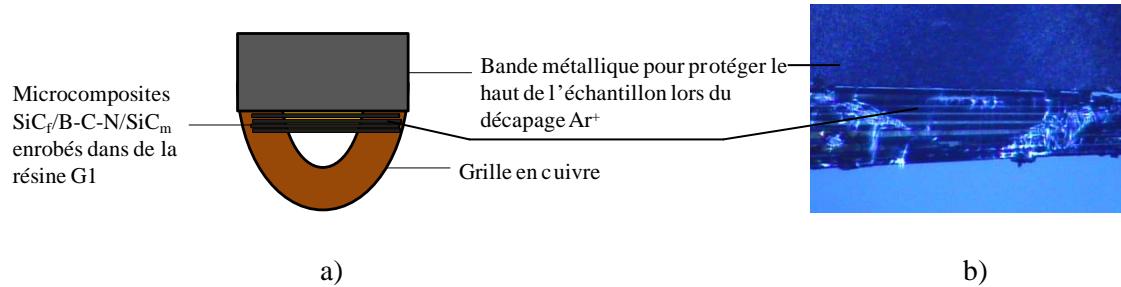


Figure VI-54. a) Préparation de la lame mince pour observation MET selon une coupe longitudinale b) Echantillon après amincissement en face parallèle. Quelques fibres non revêtues ont été placées en partie haute de la lame mince (enrobées dans la résine) de façon à obtenir une lame mince de plus grande taille pour faciliter l'amincissement ionique.

### 3.2.2.3.2 Résultats de l'analyse MET

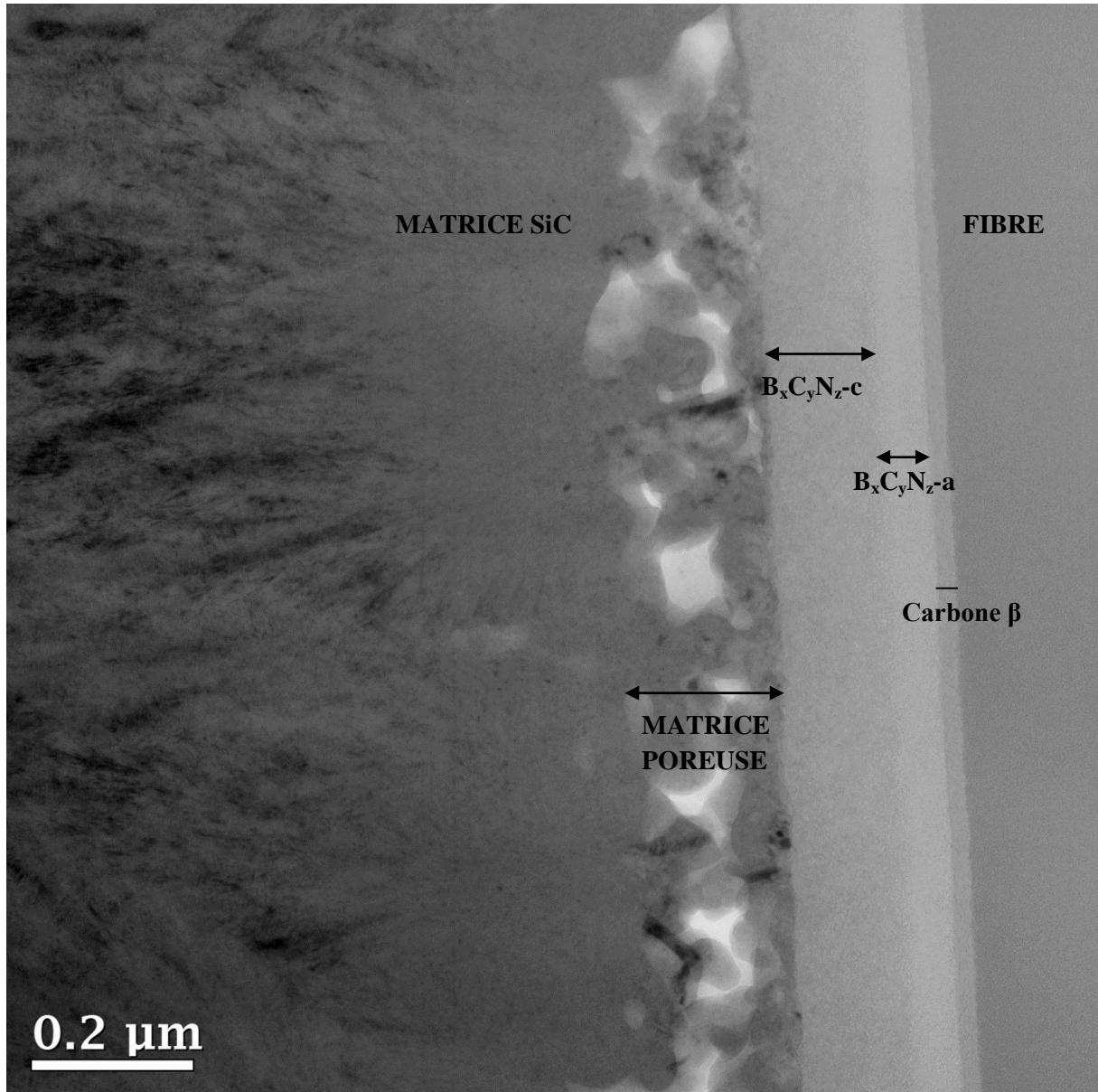


Figure VI-55. Image MET en fond clair contrasté centrée sur l'interphase

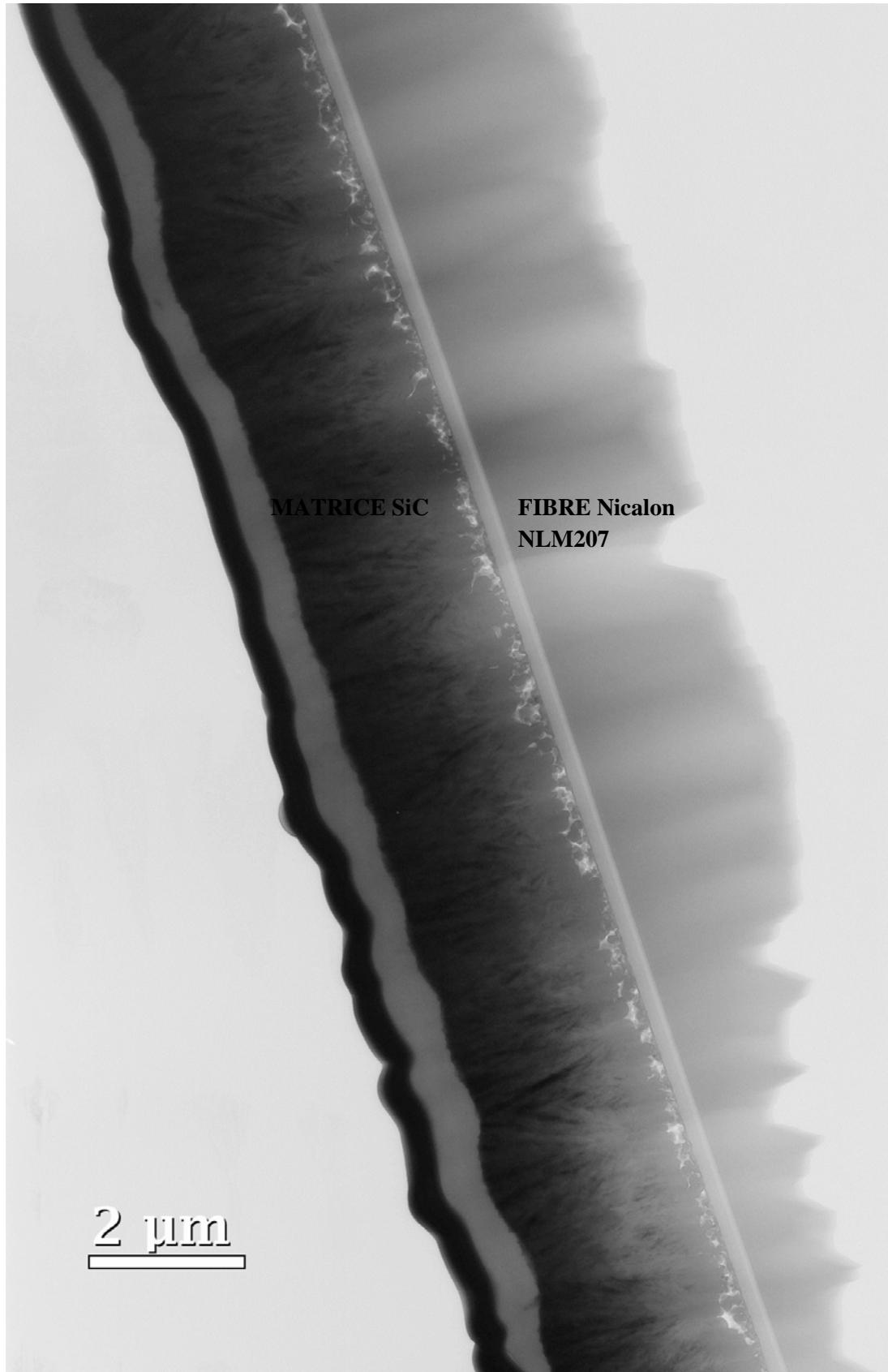


Figure VI-56. Image MET en fond clair contrasté sur une longueur de microcomposite de 14,5μm

Les observations MET effectuées sur deux microcomposites à interphase B-C-N n'ont pas mis en évidence de fissure matricielle ni de décohésion fibre/matrice (**Figure VI-55. et VI-56.**). L'interphase B-C-N dans les zones observées n'a donc vraisemblablement pas été au contact de l'oxygène de l'air au cours des essais de durée de vie. Il n'est par conséquent pas possible de juger les performances en terme de résistance à l'oxydation de l'interphase B-C-N n°1.

Les microcomposites à interphase B-C-N étaient pourtant chargés à une contrainte supérieure à celle appliquée aux microcomposites à interphase de pyrocarbone de référence, correspondant à une valeur de 10 à 15% supérieure à la contrainte de limite du élastique moyenne déterminée par des essais de traction à 25°C. La contrainte limite-élastique à 25°C pourrait avoir été sous estimée. Une deuxième hypothèse est que la contrainte limite-élastique des microcomposites à interphase B-C-N pourrait être plus élevée à 550°C qu'à 25°C (par exemple du fait de la relaxation des contraintes résiduelles d'origine thermique) Etant donné que le nombre de fissures matricielles se propageant dans un microcomposite avant rupture est très faible, la probabilité d'en observer une (si elle existe) par MET est extrêmement faible.

Néanmoins, des informations à caractère chimique et structural sur l'interphase et la matrice ont été obtenues par analyse MET en haute résolution et par diffraction électronique.

### 3.2.2.3.3 L'interphase B-C-N

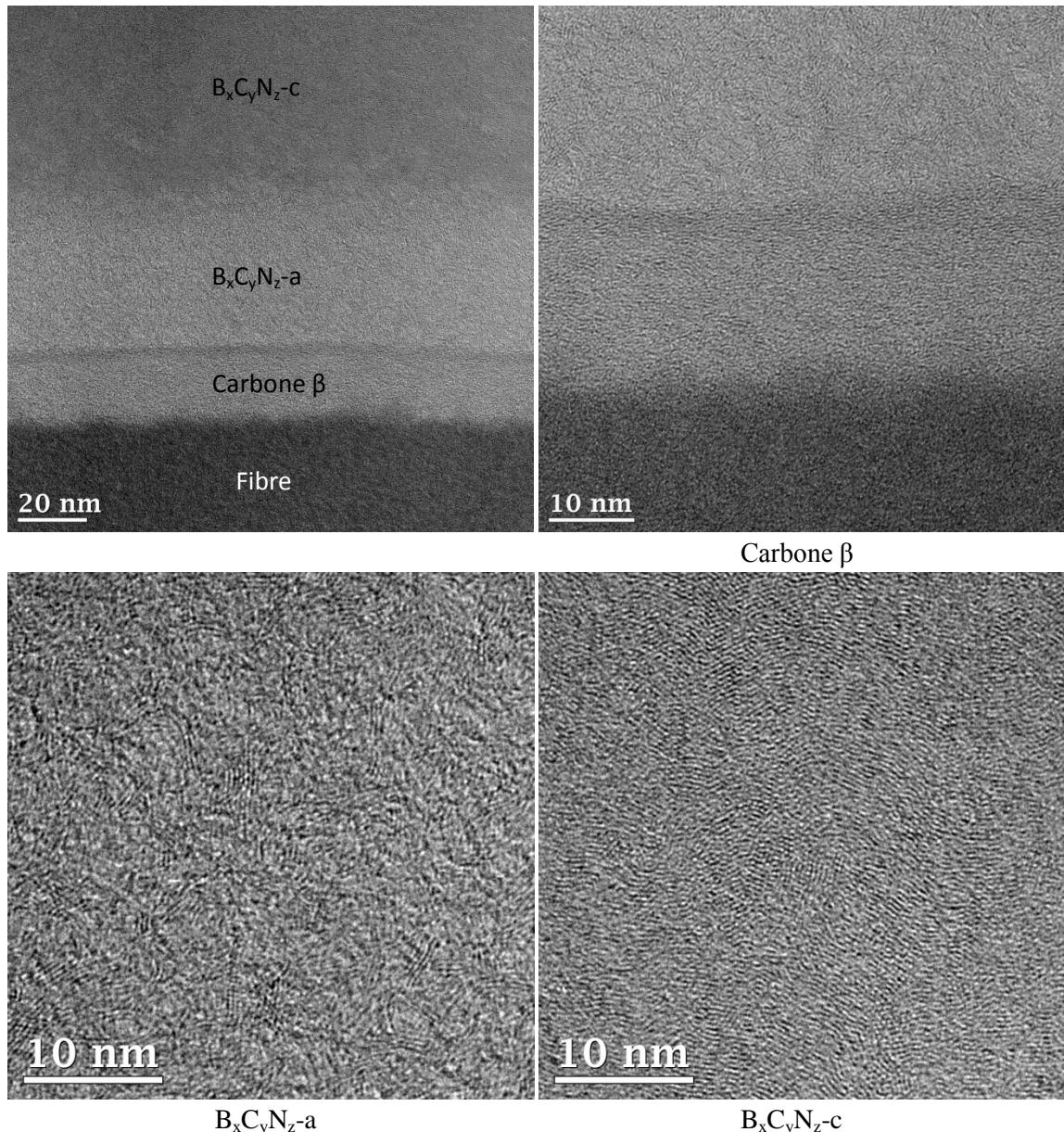


Figure IV-57. Clichés MET en haute résolution de la couche de carbone  $\beta$  à la surface des fibres et des couches faiblement organisées ( $B_xC_yN_z-a$ ) et moyennement organisées ( $B_xC_yN_z-c$ ) du revêtement de B-C-N

La surface de la fibre Nicalon est revêtue d'une épaisseur d'environ 20nm de carbone (issue du traitement  $\beta$ ) dont la structure s'est probablement arrangée par traitement thermique lors du dépôt de B-C-N à 1025°C. Cette couche de carbone est recouverte de l'interphase B-C-N composée d'une épaisseur d'environ 50nm de couche désorganisée, notée  $B_xC_yN_z-a$ , vraisemblablement correspondant à un régime transitoire dans le réacteur de CVD, puis d'une épaisseur d'environ 150nm de B-C-N mieux organisé, notée  $B_xC_yN_z-c$ . La valeur de OA a été déterminée à partir des clichés de diffraction électronique pour le cas de  $B_xC_yN_z-c$ . Elle est égale à 70° ce qui correspond à un matériau lamellaire moyennement texturé.

### 3.2.2.3.4 La matrice SiC-(Si)

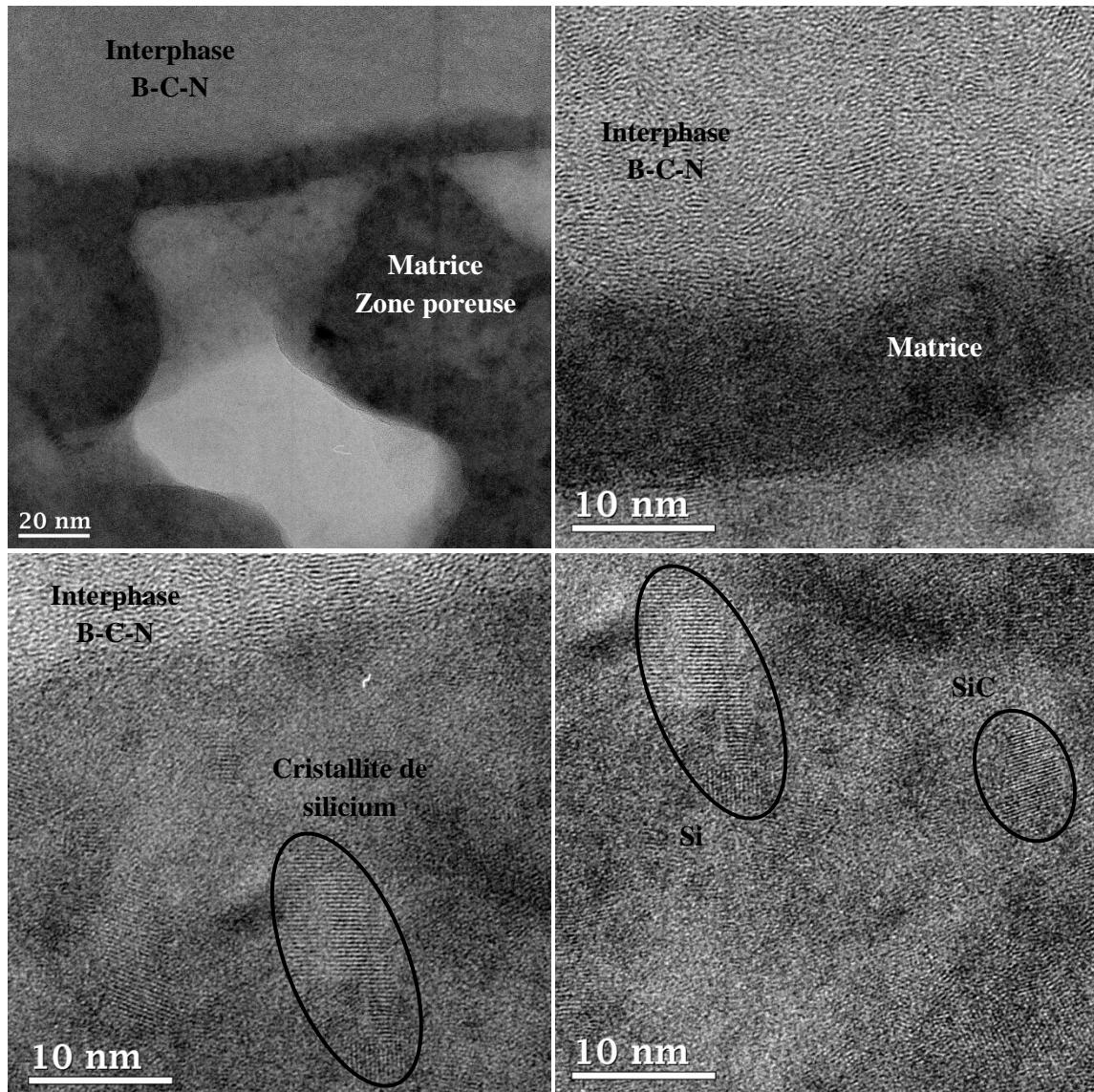


Figure VI-58. Clichés MET en haute résolution de la zone poreuse de la matrice SiC (franges de réseau  $\text{Si}_{111}=3,13\text{\AA}$  et  $\text{SiC}\beta_{111}=2,50\text{\AA}$ ). Le carbure de silicium  $\beta$  n'a pas de distance inter-réticulaire égale à  $3,13\text{\AA}$ . Cela permet de le différencier avec certitude des grains de carbure de silicium.

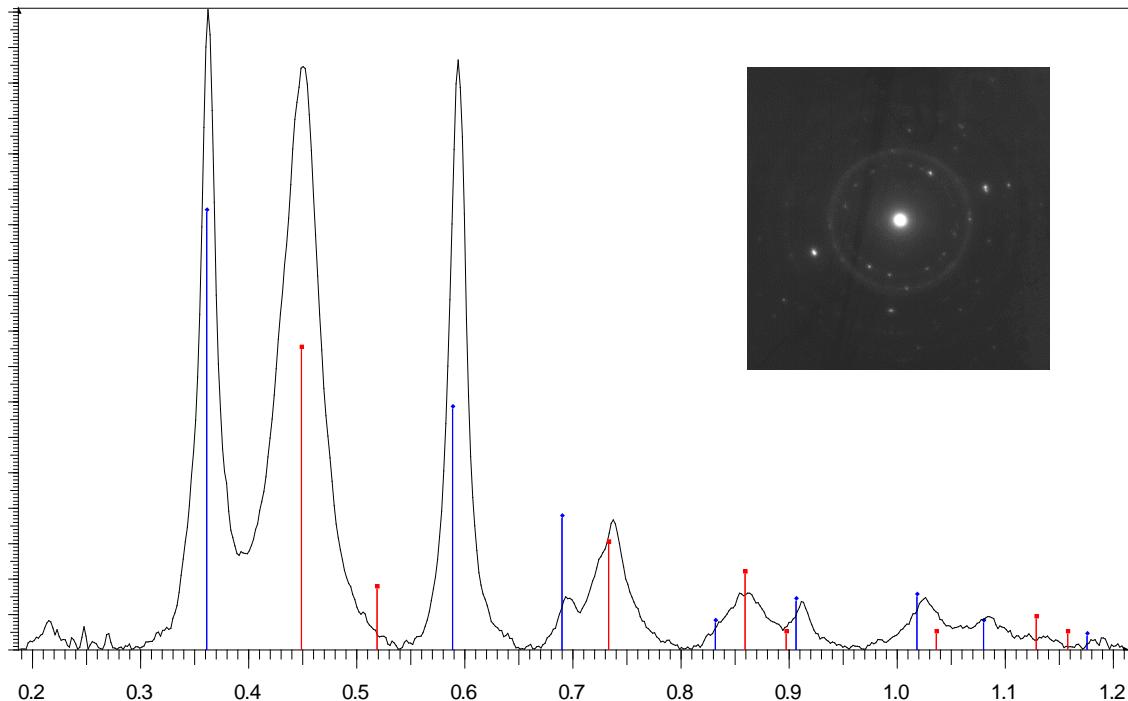


Figure VI-59. Diagramme du cliché de diffraction électronique en  $\text{nm}^{-1}$  compris entre 0 et 1,2°. Les pics signalés en bleu correspondent au pic du silicium et ceux signalés en rouge au  $\text{SiC}_\beta$ .

Les petits spots sur le cliché de diffraction électronique correspondent à de gros grains de silicium isolés dans l'aire sélectionnée et présents dans la zone poreuse. Au contraire, l'anneau diffus à la position du carbure de silicium  $\beta$  correspond à des petits grains nanocristallins d'environ 2 -3nm en moyenne.

Le dépôt de matrice de carbure de silicium débute par un régime transitoire pendant lequel le MTS est trop fortement dilué dans le dihydrogène. En effet, avant l'introduction de MTS, la pression dans le réacteur de CVD est stabilisée sous dihydrogène pur (gaz de dilution du MTS pour le dépôt de SiC). Le MTS est introduit quand la pression et la température au sein du réacteur sont stables. La forte dilution du MTS dans  $\text{H}_2$  favorise la réduction des espèces siliciées formées par décomposition de  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , et donc le dépôt de silicium, alors qu'elle défavorise le dépôt de carbone. L'origine du caractère poreux de cette couche n'est pas encore expliquée. Elle pourrait agir comme une interphase déviatrice de fissure dans le cas d'une interface fibre-interphase forte. Cela pourrait expliquer la déviation de fissure observée sur les faciès de rupture des microcomposites à interphase n°1 et n°2 (**Figure VI-48.**).

#### 4 Conclusion et perspectives

Quatre revêtements ont été élaborés à 1025°C et caractérisés de manière détaillée pour en déterminer la composition chimique, l'anisotropie et la microstructure. En accord avec les travaux de Saugnac et al. [Saugnac, 1990], les caractérisations par MET et par microscopie optique ont montré que les dépôts les plus riches en carbone sont aussi les plus anisotropes. De plus, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman ont respectivement mis en évidence le caractère lamellaire des revêtements h-B-C-N riches en carbone et la densité élevée de défauts intra-plan.

L'addition du bore et de l'azote dans le réseau du pyrocarbone entraîne une chute de l'anisotropie et une désorganisation de la structure lamellaire. Des zones amorphes et/ou nano-poreuses ont été mises en évidence par MET en haute résolution. Il serait intéressant de réaliser des analyses EELS sur les lames minces de ces échantillons pour identifier la nature chimique de ces domaines. On peut cependant affirmer qu'il ne s'agit pas de clusters de bore, comme cela a déjà été observé dans le cas des pyrocarbones fortement enrichis en bore [Jacques, 1995]. En effet, le signal en XPS du bore des environnements  $B-B_x$  est quasiment inexistant. Les nano-porosités, comme les zones amorphes et riches en bore ou en nitride de bore, probablement très réactives, pourraient être responsables de la faible résistance à l'oxydation de ce matériau. En effet, elles pourraient favoriser une diffusion rapide de l'oxygène au sein du revêtement, contrairement aux dépôts denses.

Les dépôts riches en carbone, élaborés à 1025°C, ont des tailles de domaines cristallisés ( $L_c$  mesuré par DRX) supérieures à celle du pyrocarbone de référence élaboré dans des conditions de pression et de température similaires. Cette différence de structure, ainsi que la présence de bore dans les plans de B-C-N, pourraient être une explication de la meilleure résistance à l'oxydation sous air sec des revêtements B-C-N riches en carbone, par rapport au pyrocarbone de référence. Nous avons également montré l'effet bénéfique d'un traitement thermique après élaboration, à haute température (1250 et 1400°C) et de courte durée (2min) sur la résistance à l'oxydation sous air sec des revêtements B-C-N. En effet, celui-ci devrait avoir aussi pour effet d'améliorer l'organisation structurale du matériau.

Des microcomposites  $SiC_f/SiC_m$  à interphase homogène  $B_xC_yN_z$  n°1 à 4 ont été élaborés par CVD. Des essais de traction monotone sur microcomposites ont révélé le comportement élastique endommageable de l'ensemble des matériaux. Les meilleures propriétés mécaniques en terme de rigidité, limite élastique (LL) et de rupture (R) ( $E=280\pm20$  GPa,  $\sigma^{LL}=915\pm150$  MPa,  $\epsilon^{LL}=0,33\pm0,055\%$ ,  $\sigma^R=1190\pm152$  MPa et  $\epsilon^R=0,495\pm0,1\%$ ) ont été obtenues dans le cas de l'interphase n°2, élaborée dans des conditions de pression partielle en acétylène (précurseur du carbone) élevée. En effet, les observations MEB des faciès de rupture des microcomposites avec l'interphase n°2 ont révélé un mode de propagation de fissures majoritairement à l'interface entre la matrice et l'interphase, voire au sein de l'interphase, ce qui est généralement le mode d'endommagement le plus favorable pour les propriétés mécaniques et la protection de la fibre face à l'oxydation.

Le revêtement h-B-C-N n°1 élaboré à 1025°C, qui a montré de meilleures propriétés de résistance à l'oxydation sous air sec et sous air humide par rapport au h-B-C-N n°2, a été sélectionné pour les essais de durée de vie sur microcomposite. Alors que les microcomposites de référence, à interphase de pyrocarbone, ont une durée de vie moyenne à 550°C de l'ordre de 3 heures (lorsqu'ils sont sollicités à 10% au dessus de leur limite élastique), aucun des microcomposites des deux lots élaborés avec une interphase h-B-C-N n°1 n'a rompu lors des essais, même après 2000h de vieillissement sous

charge. Des essais supplémentaires de durée de vie sont nécessaires pour confirmer le potentiel des interphases h-B-C-N riches en carbone dans le cadre de l'augmentation de la durée de vie de composites  $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$  entre 450 et 600°C. De plus, il serait intéressant de pouvoir comparer ces résultats à ceux des microcomposites obtenus à partir des interphases de pyrocarbone enrichi en bore. Enfin, pour valider complètement l'intérêt des interphases de carbonitrite de bore, il serait nécessaire d'élaborer et de tester en traction et en durée de vie des minicomposites (fil revêtu d'interphase puis de matrice) ou des composites (ensemble de fils tissés revêtus d'interphase puis de matrice). Pour ce faire, il serait nécessaire d'utiliser un réacteur de CVD ayant un volume de zone chaude plus élevé. Il pourrait également être utile de réaliser les dépôts à plus basse pression (<40mbar), en conservant un temps de séjour dans la zone chaude équivalent, afin de réduire la vitesse de dépôt et ainsi faciliter la densification des préformes.



## PARTIE II- RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [Adhoum, 2006] N. Adhoum, J. Bouteillon, D. Dumas, J.C. Poignet, Electrochemical insertion of sodium into graphite in molten sodium fluoride at 1025 °C, *Electrochimica Acta*, Vol.51, 25, p.5402-5406 (2006)
- [Akuzawa, 2008] N. Akuzawa, H. Nambu, M. Hagiwara, M. Chiwata, T. Okamoto, H. Imagawa, *Tanso*, Vol.233, p.119 (2008)
- [Andreev, 1995] Y.G. Andreev, T. Lundström, R.K. Harris, S.W. Oh, D.C. Aupperley, D.P. Thompson, On the nature of boron-carbon-nitrogen compounds synthesized from organic precursors, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.277, p.102-108 (1995)
- [Asher, 1959] R.C. Asher, A lamellar compound of sodium and graphite, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, Vol.10, 3-4, p.238-249 (1959)
- [Azevedo, 2006] S. Azevedo, R. de Paiva, Structural stability and electronic properties of carbon-boron nitride compounds, *Europhysics Letters (EPL)*, Vol.75, 1, p.126-130 (2006)
- [Bai, 2000a] X.D. Bai, J.D. Guo, J. Yu, E.G. Wang, J. Yuan, W. Zhou, Synthesis and field-emission behavior of highly oriented boron carbonitride nanofibers, *Applied Physics Letters*, Vol.76, 18, p.2624-2626 (2000)
- [Bai, 2000b] X.D. Bai, E.G. Wang, J. Yu, H. Yang, Blue-violet photoluminescence from large-scale highly aligned boron carbonitride nanofibers, *Applied Physical Letters*, Vol.77, 1, p.67-69 (2000)
- [Badzian, 1972] A.R. Badzian, S. Appenheimer, T. Niemyski, and E. Olkusnik, Graphite-boron nitride solid solutions by chemical vapor deposition, pp. 747-53 in *Proceedings of the Third International Conference on Chemical Vapor Deposition*, Salt Lake City, UT, 1972. Edited by F.A. Glaski. American Nuclear Society, Hinsdale, IL (1972)
- [Badzian, 1981] A.R. Badzian, Cubic boron nitride - diamond mixed crystals, *Materials Research Bulletin*, Vol.16, 11, p.1385-1393 (1981)
- [Bando, 1996] Y. Bando, S. Nakano, K. Kurashima, A new cubic B-C-N compound revealed by high-resolution analytical electron microscopy, *Journal of Electron Microscopy*, Vol.45, 2, p.135-142, (1996)
- [Besmann, 1990] T.M. Besmann, Chemical vapor deposition in the Boron-Carbon-Nitrogen System, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.73, 8, p.2498-501 (1990)

[Bill, 1992a] J. Bill, R. Riedel, Boron carbide nitride derived from amine-boranes, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 271 (1992)

[Bill, 1992b] J. Bill, M. Friess, R. Riedel, Conversion of amine-boranes to boron carbide nitride, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., Vol.29, p.195-212 (1992)

[Blaake, 2010] O. Baake, P.S. Hoffmann, M.L. Kosinova, A. Klein, B. Pollakowski, B. Beckhoff, N.I. Fainer, V.A. Trunova, W. Ensinger, Analytical characterization of BCxNy films generated by LPCVD with triethylamine borane, Anal Bioanal Chem, Vol.398, p.1077-1084 (2010)

[Blank, 2009] V.D. Blank, A. Seepujak, E.V. Polyakov, D.V. Batov, B.A. Kulnitskiy, Yu.N. Parkhomenko, E.A. Skryleva, U. Bangert, A. Gutiérrez-Sosa, A.J. Harvey, Growth and characterization of BNC nanostructures, Carbon, Vol.47, p.3167-3174 (2009)

[Bourrat, 2000] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limourin, G. Vignoles and F. Dax, Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light, J. Mater. Res., Vol.15, 1, p.92-101 (2000)

[Bourrat, 2002] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, M. Brendlé, Regenerative laminar pyrocarbons, Carbon, Vol.40, p.2931-2945 (2002)

[Bourrat 2005] X. Bourrat, M. Alrivie, A. Michaux, TEM thin foil preparation for ceramic composites with multilayered matrix, Journal of the European Ceramic Society, Vol.25, 6, p.809-815 (2005)

[Bourrat, 2009] X. Bourrat, Pyrocarbon performances and characterization, Proceedings Carbon'09, World Conference on Carbon, Biarritz, T11, ID792 (2009)

[Boussant,1998] Y. Boussant, Elaboration par ICVI et caractérisation de couches minces B-N-Si pour application comme interphases dans les matériaux composites, Thèse Université d'Orléans (1998)

[Bubert, 2002] H. Bubert, Surface and thin film analysis: A compendium of principles, instrumentation, and applications; Wiley-VCH: Weinheim, Germany (2002)

[Caretti, 2010] I. Caretti, R. Torres, R. Gago, A.R. Landa-Canovas, I Jiménez, Effect of carbon incorporation on the microstructure of BCxN (x=0.25, 1, 4) ternary solid solutions studied by transmission electron microscopy, Chem. Mater., Vol.22, p.1949-1951 (2010)

[Cermignani, 1995] W. Cermignani, T.E. Paulson, C. Onneby, C.G. Pantano, Synthesis and characterization of boron-doped carbons, Carbon, Vol.33, 4, p.367-374 (1995)

[Chen, 1980] S.H. Chen and R.J. Diefendorf, Electrical properties of the system: Boron-Nitrogen-Carbon, pp.45-46 in Proceedings of the Third International Carbon Conference, Baden-Baden, FRG, (1980)

[Chen, 1999] Y. Chen, J.C. Barnard, R.E. Palmer, M.O. Watanabe, T. Sasaki, Indirect band gap of light-emitting BC<sub>2</sub>N, Physical Review Letters, Vol.83, 12, p.2406-2408 (1999)

[Cofer 1995] C.G. Cofer, J. Economy, Oxidative and hydrolytic stability of boron nitride. A new approach to improving the oxidation resistance of carbonaceous structures, Carbon, Vol.33, 4, p.389-395 (1995)

[Delhaès, 1965] P. Delhaès, A. Marchand, Propriétés électroniques d'un coke de brai dopé au bore, Carbon, Vol.3, p.115-124 (1965)

[Derré, 1993] A. Derré, L. Filipozzi, F. Peron, High temperature behavior and oxidation resistance of carbon-boron-nitrogen compounds obtained by LPCVD, Journal de physique IV, Vol.3, p.195-202 (1993)

[Derré, 1994] A. Derré, L. Filipozzi, F. Bouyer, A. Marchand, Parametric study of the chemical vapour deposition of carbon-boron-nitrogen compounds, J. of Mater. Sc., Vol.29, p.1589-1594, (1994)

[Diefendorf, 1972] R.J. Diefendorf, The deposition of pyrolytic graphite, J. Chem. Phys., Vol.57, p.815 (1960)

[Dietrich, 1999] D. Dietrich, S. Stöckel, K. Weise, K. Nestler, G. Marx, Characterisation of boron nitride fiber coatings with different crystalline order by TEM and XPS, Fresenius J. Anal. Chem., Vol.365, p.255-257, (1999)

[Dietrich, 2002] D. Dietrich, U. Roll, S. Stöckel, K. Weise, G. Marx, Structure and composition studies of chemical vapour-deposited BCN fiber coatings, Anal. Bioanal. Chem., Vol.374, p.712-714 (2002)

[Droillard, 1995] C. Droillard, J. Lamon, X. Bourrat, Strong interface in CMCs, a condition for efficient multilayered interphases, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.365, p.371-376, Ceramic Matrix Composites-Advanced High Temperature Structural Materials: symposium held November 28-December 2, 1994, Boston, Massachusetts, édité par R.A. Lowden, M.K. Ferber, J.R. Hellmann, K.K. Chawla, S.G. Dipietro (1995)

[Dubovik, 1986] T.V. Dubovik, T.V. Andreeva, Less-common Metals, Vol.117, p.265 (1986)

[Ehrburger, 1986] P. Ehrburger, Inhibition of the oxidation of carbon-carbon composites by boron oxide, Carbon, Vol.24, n°4, p.495-499 (1986)

[Fecko, 1993] D.L. Fecko, L.E. Jones, P.A. Thrower, The formation and oxidation of  $BC_3$ , a new graphitelike material, Carbon, Vol.31, 4, p.637-644 (1993)

[Ferro, 2004] Y. Ferro, A. Allouche, F. Marinelli, C. Brosset, Theoretical study of oxygen adsorption on boron-doped graphite, Surface Science, Vol.559, p.158-168 (2004)

[Filipozzi, 1994] L. Filipozzi, Propriétés de transport de films de solutions solides Carbone-Bore-Azote, Thèse n°1183, Université de Bordeaux I (1994)

[Filipozzi, 1997] L. Filipozzi, L. Piraux, A. Marchand, A. Derré, A. Adouard, M. Kinany-Alaoui, Unusual behavior of the magnetoresistance of boron carbonitride films at low temperature, *Journal of Materials Research*, Vol.12, 7, p.1711-1721 (1997)

[Filipuzzi, 1994] L. Filipuzzi, G. Camus, R. Naslain, J. Thebault, Oxidation mechanism and kinetics of 1D-SiC/C/SiC composite materials: an experimental approach, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.77, 2, p.459-466 (1994)

[Flandrois, 1996] S. Flandrois, B. Ottaviani, A. Derré, A. Tressaud, Boron-substituted carbons and their intercalation compounds, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol.57, 6-8, p.741-744 (1996)

[Forio, 2000] P. Forio, Comportement thermomécanique et durée de vie d'un composite SiC/SiC à matrice séquencée et autocatrisante, Thèse n°2171, Université de Bordeaux I (2000)

[Gasparoux, 1965] H. Gasparoux, A. Pacault, E. Poquet, Variations thermiques du diamagnétisme et structure cristallographique d'un pyrocarbone dopé au bore, *Carbon*, Vol.3, p.65-72 (1965)

[Golberg, 2002a] D. Golberg, Y. Bando, M. Mitome, K. Kurashima, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, Nanocomposites: synthesis and elemental mapping of aligned B-C-N nanotubes, *Chemical Physics Letters*, Vol.360, p.1-7 (2002)

[Golberg, 2002b] D. Golberg, Y. Bando, M. Mitome, K. Kurashima, T. Sato, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones, M. Terrones, Preparation of aligned multi-walled BN and B/C/N nanotubular arrays and their characterization using HRTEM, EELS and energy-filtered TEM, *Physica B*, Vol.323, p.60-66 (2002)

[Grenie, 1994] Y. Grenie, Carbonaceous material protected against oxidation by boron carbonitride, United State Patent n°5 356 727 (1994)

[Grigor'ev, 2009] O.N. Grigor'ev, N.D. Bega, T.V. Dubovik, O.D. Shcherbina, V.I. Subbotin, E.V. Prilutskii, V.A. Kotenko, A.A. Rogozinskaya, I.L. Berezhinskii, N.I. Siman, V.V. Lychko, Effect of hot-pressing temperature on the phase formation and properties of boron carbonitride composite, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol.48, 9-10 (2009)

[Guo 1999] Q. Guo, J. Song, L. Liu, B. Zhang, Relationship between oxidation resistance and structure of  $B_4C$ -SiC/C composites with self-healing properties, *Carbon*, Vol.37, p.33-40 (1999)

[Guo, 2005] L.C. Guo, W.T. Hu, J.L. He, D.L. Yu, S.M. Liu, D.C. Li, Y.J. Tian, Synthesis of boron-rich cubic  $B(C_xN_{1-x})$  compounds, *Chin. Phys. Lett.*, Vol.22, 12, p.3141 (2005)

[Hach, 1999] C.T. Hach, L.E. Jones, C. Crossland, P.A. Thrower, An investigation of vapor deposited boron rich carbon - a novel graphite-like material - part I: the structure of  $BC_x$  ( $C_6B$ ) thin films, *Carbon*, Vol.37, p.221-230 (1999)

[Hagio 1989] T. Hagio, N. Nakamizo, K. Kobayashi, Studies on X-ray diffraction and Raman spectra of B-doped natural graphite, *Carbon*, Vol.27, p.259-263 (1989)

[He, 2007] J.L He, Z.Y. Liu, D.L. Yu, B. Xu, Y.J. Tian, Investigations on ternary B-C-N materials, *Front. Phys. China*, Vol.2, 2, p.186-190, (2007)

[Herbreteau, 2011] M. Herbreteau, Compréhension du comportement mécanique à température ambiante d'un matériau composite céramique à matrice multi-séquencée, LCTS Rapport semestriel Juin 2011, 40 pages

[Heurtevent, 1996] F. Heurtevent, Matériau multicouches nanoséquencés (PyC/SiC)<sub>n</sub>. Application en tant qu'interphases dans les composites thermostructuraux. Thèse n°1476, Université de Bordeaux I, (1996)

[Hu, 2006] Q. Hu, Q. Wu, Y. Ma, et al, First-principles studies of structural and electronic properties of hexagonal BC<sub>5</sub>., *Physical Review B*, Vol.73, p.214116-1 to 214116-5 (2006)

[Hu, 2008] Q.K. Hu, Q.H. Wu, G. Sun, X.G. Luo, B.Xu, D.L. Yu, J.L. He, Synthesis and oxydation behavior of boron-substituted carbon powders by hot filament chemical vapor deposition, *Science in China Series E: Technological Sciences*, Vol.51, n°9, p.1464-1469 (2008)

[Hubacek, 1995] M. Hubacek, T. Sato, Preparation and properties of a compound in B-C-N System, *Journal of solid state chemistry*, Vol.114, p.258-264 (1995)

[Jacques, 1995] S. Jacques, Elaboration et caractérisation de matériaux C(B), application en tant qu'interphases dans les composites SiC/SiC, Thèse n°1398, Université de Bordeaux I (1995)

[Jacques, 1996] S. Jacques, A. Guette, X. Bourrat, F. Langlais, C. Guimon, C. Labrugère, LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials, *Carbon*, Vol.34, 9, p.1135-1144 (1996)

[Johansson, 2000] M.P. Johansson, K. Suenaga, N. Hellgren, C. Colliex, J.E. Sundgren, L. Hultman, Template-synthesized BN:C nanoboxes, *Applied Physics Letters*, Vol.76, p.825-827 (2000)

[Jones, 1987] L.E. Jones, P.A. Thrower, The effect of boron on carbon fiber microstructure and reactivity, *J. Chim. Phys.*, Vol.84, n°11/12, p.1431-1438 (1987)

[Jones, 1995] R.H. Jones, C.H. Henager, Jr., C.F. Windisch, Jr., High temperature corrosion and crack growth of SiC-SiC at variable oxygen partial pressures, *Materials Science and Engineering A*, Vol.198, p.103-112 (1995)

[Jones, 2005] R.H. Jones, C.H. Henager Jr., Subcritical crack growth processes in SiC/SiC ceramic matrix composites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.25, p.1717-1722 (2005)

[Kaner, 1987] R.B. Kaner, J. Kouvetsakis, C.E. Warble, M.L. Sattler and N. Bartlett, Boron-carbon-nitrogen materials of graphite-like structure, *Mat. Res. Bull.*, Vol.22, p.399-404 (1987)

[Karra, 1996] M. Karra, P.A. Thrower, L.R. Radovic, The role of substitutional boron in carbon oxidation: inhibitor and catalyst! ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints 41 (1), p.211-214 (1996)

[Karra, 1998] M. Karra, The role of boron in carbon oxidation: inhibitor and catalyst, M.Sc. Thesis, The Pennsylvania State University (1998)

[Kawaguchi, 1993] M. Kawaguchi, T. Kawashima, Synthesis of a new graphite-like layered material of composition  $BC_3N$ , J. Chem. Soc., Chem. Commun., p.1133-1134 (1993)

[Kawaguchi, 1995] M. Kawaguchi, N. Bartlett, N. Syntheses, Structures and intercalation chemistry of B/C/N materials based on the graphite network. In chemistry, Physics and applications of fluorine-carbon and fluoride-carbon compounds; T. Nakajima, Eds., Marcel Dekker: New York, Chapter 5, p. 187-238 (1995)

[Kawaguchi, 1996] M. Kawaguchi, T. Kawashima, T. Nakajima, Syntheses and structures of New Graphite-like Materials of Composition  $BCN(H)$  and  $BC_3N(H)$ , Chem. Mater., Vol.8, p.1197-1201 (1996)

[Kawaguchi, 1997] M. Kawaguchi, B/C/N materials based on the graphite network, Adv. Mater. Vol.9, 8 (1997)

[Kawaguchi, 1999] M. Kawaguchi, Y. Wakukawa, Synthesis of graphite-like material of composition  $BC_6N$  by CVD at high temperature, Carbon, Vol.37, 1, p.147-149 (1999)

[Kawaguchi, 2000a] M. Kawaguchi, Y. Wakukawa, Electrochemical intercalation of lithium or perchlorate ion into graphite-like layered material of  $BC_6N$ , Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals, Vol.340, p.479-484 (2000)

[Kawaguchi, 2000b] M. Kawaguchi, Y. Wakukawa, H. Nakamura, J. Phys. Chem. B., Vol.104, p.5869 (2000)

[Kawaguchi, 2002] M. Kawaguchi, Y. Wakukawa, T. Kawano, Preparation and electronic state of graphite-like layered material  $BC_6N$ , Synthetic Metals, Vol.125, p.259-263 (2002)

[Kawaguchi, 2006] M. Kawaguchi, Y. Imai, N. Kadowaki, Intercalation chemistry of graphite-like layered material  $BC_6N$  for anode of Li ion battery, Journal of Physics and Chemistry Solids, Vol.67, p.1084-1090 (2006)

[Kawaguchi, 2008a] M. Kawaguchi, S. Kuroda, Y. Muramatsu, Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of  $BC_6N$ , Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.69, p.1171-1178 (2008)

[Kawaguchi, 2008b] M. Kawaguchi, K. Ohnishi, H. Yagi, Tanso, Vol.233, p.145 (2008)

[Kawaguchi, 2010] M. Kawaguchi, K. Ohnishi, K. Yamada, Y. Muramatsu, Intercalation chemistry and electronic structure of graphite-like layered material BC<sub>2</sub>N, *J. of Electrochem. Soc.*, Vol.157, 3, p.13-17 (2010)

[Kawano, 2002] T. Kawano, M. Kawaguchi, Y. Okamoto, H. Enomoto, H. Bando, Preparation of layered B/C/N thin films on nickel single crystal by LPCVD, *Solid State Sciences* 4, p.1521–1527 (2002)

[Knittle, 1995] E. Knittle, R.B. Kaner, R. Jeanloz, M.L. Cohen, High-pressure synthesis, characterization, and equation of state of cubic C-BN solid solutions, *Physical Review B*, Vol.51, 18, p.12149-12156 (1995)

[Komatsu, 1996] T. Komatsu, M. Nimura, Y. Kakudate, S. Fujiwara, *J. Mater. Chem.*, 6, p.1799 (1996)

[Kouvetakis, 1986] J. Kouvetakis, R.B. Kaner, M.L. Sattler, N. Bartlett, A novel graphite-like material of composition BC<sub>3</sub>, and nitrogen-carbon graphites, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1758 (1986)

[Kouvetakis, 1989] J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagirawara, M. Lerner, K.M. Krishnan, N. Bartlett, Novel aspects of graphite intercalation by fluorine and fluorides and new B/C, C/N and B/C/N materials based on the graphite network, *Synthetic Metals*, Vol.34, p.1-9 (1989)

[Kouvetakis, 1994] J. Kouvetakis, M.W. McElfresh, D.B. Beach, Chemical vapor deposition of highly conductive boron-doped graphite from triphenyl boron, *Carbon*, Vol.32, 6, p.1129-1132 (1994)

[Kosinova, 2001] M.L. Kosinova, Yu.M. Rumyantsev, N.I. Fainer, E.A. Maximovski, F.A. Kuznetsov, The structure study of boron carbonitride films obtained by use of trimethylamine borane complex, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, Vol.470, p.253-257 (2001)

[Kosolapova, 1971] T. Ya. Kosolapova, G.N. Makarenko, T. I. Serebryakova, E.V. Prilutskij, O.T. Khorpyakov, and O.I. Chernysheva, Nature of boron carbonitride I. Conditions of preparation of boron carbonitride, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol.10, 1, p.22-26 (1971)

[Krishnan, 1991] K.M. Krishnan, Structure of newly synthesized BC<sub>3</sub> films, *Applied Physics Letters*, Vol.58, 17, p.1857-1859 (1991)

[Kurita, 2000] N. Kurita, Molecular orbital calculations on lithium absorption in boron-or nitrogen-substituted disordered carbon, *Carbon*, Vol.38, 1, p.65-75 (2000)

[Kurmaev, 1997] E.Z. Kurmaev, A.V. Ezhov, S.N. Shamin, V.M. Cherkashenko, Yu.G. Andreev, T. Lundström, X-ray Emission spectra and structural models of BCN materials, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.248, p.86-89 (1997)

[Lamouroux, 1994] F. Lamouroux, G. Camus, J. Thebault, Kinetics and mechanisms of oxidation of 2D Woven C/SiC Composites : Experimental approach, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.77, 8, p.2049-2057 (1994)

[Langlais, 2005] F. Langlais, H. LePoche et al., Multiple experimental investigation for understanding CVD mechanism :example of laminar pyrocarbon deposition, *Electrochemistry Society Proceedings*, Vol.9, p.73-86 (2005)

[Lee, 2003] Y.J. Lee, L.R. Radovic, Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics, *Carbon*, Vol.41, p.1987-1997 (2003)

[Le Gallet, 2001] S. Le Gallet, L'interphase de nitre de bore multicouche dans les composites thermostructuraux SiC/SiC, *Thèse n°2476*, Université de Bordeaux I (2001)

[Le Poche, 2003] H. Le Poche, Mécanismes chimiques de CVD/CVI de pyrocarbones laminaires issus du propane : cinétique, texture et composition gazeuse, *Thèse n°2657*, Université de Bordeaux I (2003)

[Levy, 1996] R.A. Levy, E. Mastromatteo, J.M. Grow, et al., *J. Mater. Res.* Vol.10, p.320 (1995)

[Li, 2011] X. Li, J. Yang, F. Li, Q. Zhou, G. Zou, Direct synthesis of sp<sub>3</sub>-hybridized BCN compound by high pressure and temperature, *Phys. Status solidi B*, Vol.248, 5, p.1132-1134 (2011)

[Liu and Cohen, 1989] A.Y. Liu, M.L. Cohen, Prediction of new low compressibility solids, *Science*, Vol.245, 4920, p.841-842 (1989)

[Liu, 2008] Y. Liu, L. Cheng, L. Zhang, W. Yang, Y. Xu, Effect of carbon precursors on the microstructure and bonding state of a boron-carbon compound grown by LPCVD, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol.5, 3, p.3305-312 (2008)

[Lorrette, 2007] C. Lorrette, Outils de caractérisation thermo-physique et modèles numériques pour les composites thermo-structuraux à haute température, N°3364, Université de Bordeaux 1 (2007)

[Lowell, 1967] C.E. Lowell, Solid solution of Boron in graphite, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.50, 3, p.142-144 (1967)

[Lundström, 1996] T. Lundström, Y.G. Andreev, Superhard boron-rich borides and studies of the B-C-N system, *Materials Science and Engineering A.*, Vol.209, 1-2, p.16-22 (1996)

[Ma, 1997] X. Ma, Q. Wang, L.Q. Chen, W. Cermignani, H.H. Schobert, C.G. Pantano, Semi-empirical studies on electronic structures of a boron-doped graphene layer – implications on the oxidation mechanism, *Carbon*, Vol.35, n°10-11, p.1517-1525 (1997)

[Magne, 1971] P. Magne, Etude cinétique de l'oxydation du graphite inhibée par les phosphates, *Bull. Soc. Chim. France*, n°6, p.2005-2010 (1971)

[Magri, 1994] R. Magri, Ordering in  $B_xC_{1-x}$  compounds with the graphite structure, Physical Review B, Vol.49, 4, p.2805-2812 (1994)

[Maquin 1998] B. Maquin, Ph.D. Thesis N°1943. University of Bordeaux I (1998)

[Maquin 2000] B. Maquin, A. Derré, C. Labrugère, M. Trinquecoste, P. Chadeyron, P. Delhaès, Submicronic powders containing carbon, boron and nitrogen : their preparation by chemical vapour deposition and their characterization, Carbon, Vol.38, p.145-156 (2000)

[Marchand, 1967] A. Marchand, E. Dupart, Propriétés électroniques du pyrocarbone dopé avec du bore : évolution en fonction du taux de bore, Carbon, Vol.5, p.453-469 (1967)

[Marchand, 1991] A. Marchand, Carbon, Chem. Phys., Vol.7, p.175 (1991)

[Matsuda, 1989] T. Matsuda, Stability to moisture for chemically vapour deposited boron nitride, J. Mater. Sci., Vol.24, p.2353-2357 (1989)

[Mattesini et Matar, 2001] M. Mattesini, S.F. Matar, Search for ultra-hard materials: theoretical characterization of novel orthorhombic  $BC_2N$  crystals, International Journal of Inorganic Materials, Vol.3, p.943-957 (2001)

[Maya, 1988] L. Maya, Semiconducting amorphous films containing carbon, nitrogen, and boron, J. Electrochem. Soc., Vol.135, 5, p.1278-81 (1988)

[Maya, 1990] L. Maya, L.A. Harris, Pyrolytic deposition of carbon films containing nitrogen and/or boron, J. AM; Ceram. Soc., Vol.73, 7, p.1912-1916 (1990)

[Mazerat 2012] S. Mazerat, Durée de vie de fibres de renforts pour composites SiC/SiC à  $T < 900^\circ C$  : augmentation et corrélation avec la réactivité chimique, Thèse de l'Université de Bordeaux 1 (2012)

[McKee, 1972] D.W. McKee, Effect of adsorbed phosphorus oxychloride on the oxidation behavior of graphite, Carbon, Vol.10, p.497-497 (1972)

[McKee, 1984] D.W. McKee, C.L. Spiro, E.J. Lamby. The inhibition of graphite oxidation by phosphorous additives, Carbon, Vol.22, p.285-290 (1984)

[Meng, 2010] Y.Y. Meng, Z. Zhu, S.J. Zhou, S.Y. Xie, R.B. Huang, L.S. Zheng, Composites of oxidized boron carbonitride nanotubes with polyaniline: preparation and conductivity studies, J. Phys. Chem., Vol.114, p.13421-13426 (2010)

[Metrot, 1980] A. Metrot, D. Guerard, D. Billaud, A. Herold, new results about the sodium-graphite system, Synthetic Metals, Vol.1, 4, p.363-369 (1980)

[Miyamoto, 1994] Y. Miyamoto, A. Rubio, M.L. Cohen, S.G. Louie, Chiral tubules of hexagonal  $BC_2N$ . Physical Review B, Vol.50, 7, p.4976-4979 (1994)

[Mizuno, 1995] S. Mizuno, M. Fujita, K. Nakao, Electronic states of graphitic heterocompounds of carbon, boron and nitrogen, *Synthetic Metals*, Vol.71, p.1869-1870 (1995)

[Montasser, 1985] K. Montasser, S. Hattori, S. Morita, *J. Appl. Phys.*, Vol.58, p.3185, (1985)

[Moore, 1989] A.W. Moore, S.L. Strong et al., Properties and characterization of codeposited boron nitride and carbon materials, *J. Appl. Phys.*, Vol.65, 12, (1989)

[Morita, 1992] M. Morita, T. Hanada, H. Tsutsumi, Y. Matsuda, M. Kawaguchi, Layered-structure BC<sub>2</sub>N as a negative electrode matrix for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.139, 5 (1992)

[Motojima, 1989] S. Motojima, H. Hotta, K. Goto, Preparation of novel B-N-P ternary films by chemical vapor deposition, *Mater. Lett.*, Vol.8, p.457-460 (1989)

[Nakano, 1994] S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki, S. Yamaoka, Segregative crystallization of several diamond-like phases from the graphitic BC<sub>2</sub>N without an additive at 7.7GPa, *Chemistry of Materials*, Vol.6, 12, p.2246-2251, (1994)

[Naslain, 1993] R. Naslain, *Composite Interfaces* 1, p.253-286 (1993)

[Nemanich, 1981] Nemanich, S.A. Solin, R.M. Martin, Light scattering study of boron nitride microcrystals, *Phys. Rev.* Vol.23, 12, p.6348-6356 (1981)

[Nicolich, 2001] J.P. Nicolich, F. Hofer, G. Brey, R. Riedel, Synthesis and structure of three-dimensionally ordered graphitelike BC<sub>2</sub>N ternary crystals, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.84, 2, p.279-82 (2001)

[Niedenzu, 1965] K. Niedenzu, J.W. Dawson, *Boron-Nitrogen compounds*, Springer Verlag, New York (1965)

[Nozaki, 1996] H. Nozaki, S. Itoh, Structural stability of BC<sub>2</sub>N, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol.57, 1, p.41-49 (1996)

[Oberlin, 2002] A. Oberlin, *Review: Pyrocarbons*, *Carbon*, Vol.40, p.7-24 (2002)

[Oh, 1993] S.G. Oh, N.M. Rodriguez, In situ electron microscopy studies of the inhibition of graphite oxidation by phosphorus, *J. Mater. Res.*, Vol.8, p.2879-2888 (1993)

[Oliveira, 2001] M.N. Oliveira, O. Conde, Synthesis and properties of B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> coatings, *Journal of Materials Research*, Vol.16, 3, p.734-743 (2001)

[Ottaviani, 1998] B. Ottaviani, A. Derré, E. Grivei, O.A.M. Mahmoud, M.F. Guimon, S. Flandrois, P. Delhaès, Boronated carbons: structural characterization and low temperature physical properties of disordered solids, *J. Mater. Chem.*, Vol.8, 1, p.197-203 (1998)

[Piquero, 1995] T. Piquero, C. Vincent, H. Vincent, J. Bouix,  $B_4C+SiC$  codeposition by RCVD on a graphite substrate, Journal of Materials Synthesis Processing, Vol.3, 4, p.231-235 (1995)

[Popov, 1998] C. Popov, B. Ivanov, K. Masseli, V. Shanov, Deposition of BCN films by laser ablation, laser Physics, Vol.8, 1, p.280-284 (1998)

[Prilutskii, 1975] E.V. Prilutskii, G.N. Makarenko, T.I. Serebryakova, Vysokotemperatur. Karbidy, p.84-89 (1975)

[Quémard, 2005] L. Quémard, Corrosion à haute température et à haute pression de composites thermostructuraux à matrice séquencée  $SiC_f/[Si,C,B]_m$  et  $C_f/[Si,C,B]_m$  pour applications aéronautiques, Thèse n°3019, Université de Bordeaux I (2005)

[Radovic, 1998] L.R. Radovic, M. Karra, K. Skokova, P.A. Thrower, The role of substitutional boron in carbon oxidation, Carbon, Vol.36, n°12, p.1841-1954 (1998)

[Raidongia, 2010] K. Raidongia, A. Nag, K.P.S.S. Hembram, U.V. Waghmare, R. Datta, C.N.R. Rao, BCN: A graphene analogue with remarkable adsorptive properties, Chem. Eur. J., Vol.16, p.149-157 (2010)

[Rao, 2010] C.N.R. Rao, A. Nag, Inorganic analogues of graphene, Eur. J. Inorg. Chem., p.4244-4250, (2010)

[Ray, 2004a] S.C. Ray, H.M. Tsai, J.W. Chiou, J.C. Jan, Krishna Kumar, W.F. Pong, F.Z. Chien, M.-H. Tsai, S. Chattopadhyay, L.C. Chen, S.C. Chien, M.T. Lee, S.T. Lin, K.H. Chen, X-ray absorption studies of boron-carbon-nitrogen ( $B_xC_yN_z$ ) ternary alloys, Diamonds and Related Materials, Vol.13, p.1553-1557 (2004)

[Ray, 2004b] S.C. Ray, H.M. Tsai, Electronic and bonding structures of B-C-N thin films investigated by X-ray absorption and photoemission spectroscopy, Journal of applied physics, Vol.96, 1, p.208-211, (2004)

[Rebillat 1997] F. Rebillat, A. Guette, R. Naslain, C. Robin-Brosse, Highly ordered pyrolytic BN obtained by LPCVD, J. Am. Ceram. Soc., Vol.17, p.1403-1414 (1997)

[Rebillat 1999] F. Rebillat, A. Guette, C. Robin-Brosse, Chemical and mechanical alterations of SiC Nicalon fibers properties during CVD/CVI process of boron nitride, Acta. Mater., Vol.47, 5, p.1685-96 (1999)

[Rebillat 1999] F. Rebillat, A. Guette, L. Espitalier, R. Naslain, Chemical and mechanical degradation of Hi-Nicalon and Hi-NicalonS fibers under CVD/CVI BN processing conditions, Key Engineering Mat., Vol.164-165, p.31-34 (1999)

[Reznik et Hüttinger, 2002] B. Reznik, K.J. Hüttinger, On the terminology for pyrolytic carbon, Carbon, Vol.40, p.617 (2002)

[Riedel, 1991] R. Riedel, J. Bill, G. Passing, A novel carbon material derived from pyridine-borane, Advanced Materials, Vol.3, 11, p.551-552, (1991)

[Röder, 1997] M. Röder, J. Hahn, U. Falke, S. Schulze, F. Richter, M. Hietschold, Electron microscopic phase analysis of BN-thin films, Microchimica Acta, Vol.125, p.283-286 (1997)

[Samsonov, 1972] G.V. Samsonov, A.I. Eroshenko, V.I. Ostroverkhov, V.A. Krat, T.V. Dubovik, Poroshkov., Metallurg., Vol.120, p.46 (1972)

[Sasaki, 1988] T. Sasaki, N. Bartlett, in “Proceedings from the Nihon Kagakukai 56<sup>th</sup> Shunki Nenkai Koen Yokoshu,” Japan Chemical Society, N°.I3XII D11, p.790 (1988)

[Sasaki, 1989] T. Sasaki, N. Bartlett, Proc. 197<sup>th</sup> ACS Nat. Mtg. (Inorg.), Dallas, TX, ACS, Washington, DC, p.46 (1989)

[Sasaki, 1993] T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fujiki, T. Oikawa, Simultaneous crystallization of diamond and cubic boron nitride from the graphite relative BC<sub>2</sub>N under high pressure/high temperature conditions, Chemistry of Materials, Vol.5, 5, p.695-699 (1993)

[Saugnac 1990a] F. Saugnac, Solutions solides carbone-bore-azote obtenues par dépôt chimique en phase vapeur : élaboration et caractérisation, Thèse n°539, Université de Bordeaux I (1990)

[Saugnac, 1990b] F. Saugnac, A. Marchand, Sur le mécanisme de dépôt en phase vapeur de composés carbone-bore-azote entre 800 et 1000°C, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 310, Série II, p.187-192 (1990)

[Saugnac, 1991] F. Saugnac, F. Teyssandier, A. Marchand, New compounds obtained by LPCVD in the B-C-N chemical system, Journal de physique IV, Colloque C2, suppl. Au Journal de Physique II, Vol.1 (1991)

[Saugnac, 1994] F. Saugnac, Composite material with a refractory fibrous reinforcement and its production process, United States Patent n°5 334 438 (1994)

[Sauter, 2002] D. Sauter, M. Weinmann, F. Berger, P. Lamparter, K. Müller, F. Aldinger, X-ray and Neutron Scattering and Solid State NMR Investigations on Precursor-Derived B-C-N Ceramics Using Isotopic Substitution, Chem. Mater., Vol.14, p.2859-2870 (2002)

[Sekine, 1990] T. Sekine, H. Kanda, Y. Bando, M. Yokoyama, K. Hojou, A graphitic carbon nitride, Journal of Materials Science Letters, Vol.9, p.1376-1378 (1990)

[Serin, 2000] V. Serin, R. Brydson, A. Scott, Y. Kihn, O. Abidate, B. Maquin, A. Derré., Evidence for the solubility of boron in graphite by electron energy loss spectroscopy, Carbon, Vol.38, 4, p.547-554, (2000)

[Seto, 1993] C.T. Seto, G.M. Whitesides, Molecular self-assembly through hydrogen bonding: Supramolecular aggregates based on the cyanuric acid-melamine lattice, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.115, 3, p.905-916 (1993)

[Shimoo, 1999] T. Shimoo, F. Toyoda, K. Okamura, Effect of oxidation condition on thermal stability of Si-C-O fiber coated with SiO<sub>2</sub> film, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol.107, 3, p.263-269 (1999)

[Shirasaki, 2000] T. Shirasaki, A. Derré, M. Ménétrier, et al., Synthesis and characterization of boron-substituted carbons, *Carbon*, Vol.38, p.1461-1467 (2000)

[Solozhenko, 2001] V.L. Solozhenko, D. Andrault, G. Fiquet, M. Mezouar, D.C. Rubie, Synthesis of superhard cubic BC<sub>2</sub>N, *Applied Physics Letters*, Vol.78, 10, p.1385-1387 (2001)

[Soule, 1961] D.E. Soule, *Proc. Conf. Carbon 5th*, Vol.1 Univ. Park, Penna. (1961)

[Stanishevsky, 2001] A. Stanishevsky, H. Li, A. Badzian, T. Badzian, W. Drawl, L. Khriachtchev, E. McDaniel, B-C-N coatings prepared by microwave chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, Vol.398-399, p.270-274 (2001)

[Stöckel, 2003] S. Stöckel, K. Weise, T. Thamm, K.-U. Körner, D. Dietrich, G. Marx, Comparative investigations of structure and properties of BCN coatings deposited by thermal and plasma-enhanced CVD, *Anal Bioanal Chem*, Vol.375, p.884-890 (2003)

[Tateyama, 1997] Y. Tateyama, T. Ogitsu, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki, S. Itoh, Proposed synthesis path for heterodiamond BC<sub>2</sub>N, *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics*, Vol.55, 16, p.R10161-R10164 (1997)

[Teodorescu, 1999] V.S. Teodorescu, A. Luches, R. Dinu, A. Zocco, M.F. Ciobanu, M. Martino, V. Sandu, M. Dinescu, Influence of the substrate temperature on BCN films deposited by sequential pulsed laser deposition, *Appl. Phys. A*, Vol.69 [Suppl.], p.S667-S670 (1999)

[Terrones, 2002] M. Terrones, N. Grobert, H. Terrones, Synthetic routes to nanoscale B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> architectures, *Carbon*, Vol.40, p.1665-1684 (2002)

[Tomanek, 1988] D. Tomanek, Calculation of electronic and structural properties of BC<sub>3</sub>, *The American Physical Society*, Vol.37, 6, p.3134-3136 (1988)

[Tuinstra, 1970] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.*, Vol.53, 3, p.1126-1130 (1970)

[Ulrich, 1998] S. Ulrich, H. Ehrhardt, T. Theel, J. Schwan, S. Westermeyr, M. Scheib, et al., Phase separation in magnetron sputtered superhard BCN thin films, *Diamond and Related Materials*, Vol.7, 6, p.839-844, (1998)

[Vallerot, 2004] J.M. Vallerot, Matrices de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique, Thèse n°2875, Université de Bordeaux I (2004)

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

[Van Der Hoven, 1966] B.J.C. Van Der Hoven, P.H. Keesom, J.W. McClure, G. Wagoner, Low temperature specific heat and density of states of boronated graphite, Phy. Rev., Vol.152, p.796 (1966)

[Vignoles, 2004] G. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge, CVD and CVI of pyrocarbon from various precursors, Surf. Coat. Technol., Vol.241, p.188-189 (2004)

[Villeneuve, 1991] J. F. Villeneuve, Etude de la dialtation thermique et du comportement thermomécanique en traction et torsion de quelques fibres céramiques monofilamentaires, Thèse n°661, Université de Bordeaux I (1991)

[Viricelle, 2001] J.P. Viricelle, P. Goursat, D. Bahloul-Hourlier, Oxidation behavior of a multi-layered ceramic-matrix composite  $(\text{SiC})_f/\text{C}/(\text{SiBC})_m$ , Composites Science and Technology, Vol.61, p.607-614 (2001)

[Völger, 2003] K.W. Völger, E. Kroke, C. Gervais, T. Saito, F. Babonneau, R. Riedel, Y. Iwamoto, T. Hirayama, B/C/N Materials and B4C Synthesized by a Non-Oxide Sol-Gel Process, Chem. Mater., Vol.15, p.755-764 (2003)

[Wang, 1997] Q. Wang, L.Q. Chen, J.F. Annett, Ab initio calculation of structural properties of C3B and C5B compounds, The American Physical Society, Physical Review B, Vol.55, n°1, p.8-10 (1997)

[Watanabe, 1996] M.O. Watanabe, S. Itoh, T. Sasaki, K. Mizushima, Visible-light-emitting layered  $\text{BC}_2\text{N}$  semiconducteur, Physical Review Letters, Vol.77, 1, p.187-189 (1996)

[Way, 1992] B.M. Way, J.R. Dahn, T. Tiedje, K. Myrtle, M. Kasrai, Preparation and characterization of  $\text{B}_x\text{C}_{1-x}$  thin films with the graphite structure, Physical Review B, Vol.46, 3, p.1697-1702 (1992)

[Weber, 1992] A. Weber, U. Bringmann, C.P. Klages, K. Taube, G. Döllein, H. Meyer and G. Weidenbach, Plasma deposition of BN, BCN:H and Me-BCN:H films using N-trimethylborazine (Me=Ti, Nb), J. Phys. III France 2, p.1391-1398 (1992)

[Weisbecker, 2009] Weisbecker P, Guette, A. Thin Film preparation of C/C composites and CMC using the Broad Argon Ion Beam method. In: Proceedings of 17th international conference on composite materials, 27:D3:1, ICCM 17, Edinburgh (2009)

[Wery, 2008] S. Wery, Etude de la réactivité de composites à matrice céramique à haute température, Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan Via Domitia (2008)

[Wibbelt, 1999] M. Wibbelt, H. Kohl, Ph. Kohler-Redlich, Multiple-scattering calculations of electron-energy-loss near-edge structures of existing and predicted phases in the ternary system B-C-N, Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics, Vol.59, 18, p.11739-11745 (1999)

[Yamada, 1998] K. Yamada, Shock Synthesis of a graphitic Boron-Carbon-Nitrogen System, Journal of the American Ceramic Society, Vol.81, 7, p.1941-1944 (1998)

[Yap, 1999] Y.K. Yap, T. Aoyama, S. Kida, Y. Mori, T. Sasaki, Synthesis of adhesive c-BN films in pure nitrogen radio-frequency plasma, Diamond and Related Materials, Vol.8, 2-5, p.382-385 (1999)

[Yu, 1999] J. Yu, E.G. Wang, G. Xu, J. Mater. Res. Vol.14, p.1137 (1999)

[Yu, 2000] J. Yu, J. Ahn, S.F. Yoon, Q. Zhang, Rusli, B. Gan, K. Chew, M.B. Yu, X.D. Bai, E.G. Wang, Semiconducting boron carbonitride nanostructures: Nanotubes and nanofibers, Applied Physics Letters, Vol.77, 13, p.1949-1951 (2000)

[Zhang, 1997] Y. Zhang, H. Gu, K. Suenaga, S. Iijima, Heterogeneous growth of B-C-N nanotubes by laser ablation, Chemical Physics Letters, Vol.279, p.264-269 (1997)

[Zhao, 1997] X.A. Zhao, C.W. Ong, Y.M. Ng, K.F. Chan, Y.C. Tsang, C.L. Choy, P.W. Chan, R. W.M. Kwok, Structure of ion-beam-deposited B-C-N-O films and the role of oxygen, Journal of materials science letters, Vol.16, p.1910-1913, (1997)

[Ziegler, 2005a] I. Ziegler, R. Fournet, P.M. Marquaire, Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part I. Experimental and modeling study of the formation of toluene and aliphatic species, J. Anal., Appl. Pyrolysis, Vol.73, p.212-230 (2005)

[Ziegler, 2005a] I. Ziegler, R. Fournet, P.M. Marquaire, Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part II. Experimental and modeling study of polyaromatic species, J. Anal., Appl. Pyrolysis, Vol.73, p.231-247 (2005)



## CONCLUSION GENERALE

Cette thèse s'inscrit dans le programme de développement d'un arrière-corps en CMC piloté par SPS (programme Arcoce). L'arrière-corps, actuellement fabriqué en alliage de titane, doit pouvoir résister à des températures comprises entre 450 et 650°C sur une période de trente ans pour satisfaire les besoins des motoristes dans l'aviation civile. Par conséquent, des modifications sont à apporter au matériau CMC de référence, lui-même développé dans le cadre du programme mélangeur CFM56-5B, pour atteindre les objectifs de durée de vie et de coût fixés.

En raison de leur rapport performances (par exemple en durée de vie dans la gamme de température de 450-650°C)/coût raisonnable, les fibres SiC de première génération ont été sélectionnées comme renfort du matériau ARCOCE devant la fibre Hi-Nicalon de deuxième génération utilisée par SPS dans les programmes militaires. Leur stabilité en température et en atmosphère inerte ou oxydante est fortement dépendante de l'arrangement atomique, de la quantité de phase amorphe  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ , de carbone libre et de la présence d'hétéroéléments (N, Ti, Al, Zr). Afin de comprendre ce comportement, la microstructure d'un panel de sept fibres Si-C-O (actuellement commercialisées Nicalon NLM207/202, Tyranno S, LoxM, ZMI ou non Nicalon NLP101 et Tyranno AM) a été caractérisée et une simulation thermodynamique de la phase amorphe Si-C-O a été développée sur le logiciel Gemini II.

Les fibres Si-C-O sont des céramiques ex-polymères, ayant une microstructure « composite ». En effet, trois phases composent les fibres de première génération : une phase de grains de  $\text{SiC}_\beta$  nanocrystallisée, une phase de carbone turbostratique (constituée d'USB) et une phase amorphe composée de trois éléments majoritaires (Si, C et O). La phase amorphe et intergranulaire d'oxycarbure de silicium, contient également un très faible pourcentage d'azote et des hétéroéléments métalliques qui contribuent très probablement à modifier sa stabilité. Les diverses caractérisations physico-chimiques nous ont permis de mettre en évidence les corrélations existant entre la composition chimique globale (%O, %Si, %C, %H) et la microstructure (taille et organisation des USB, pourcentage et composition chimique des différentes phases, taille moyenne des cristallites de  $\text{SiC}_\beta$ ...).

Deux groupes se distinguent principalement. Les fibres dont la microstructure se rapproche de celle d'un verre : ce sont les fibres Nicalon NLP101 et Tyranno S. Elles contiennent un pourcentage d'oxygène élevé et de petits domaines cristallisés ( $\text{SiC}_\beta$  et USB), de l'ordre du nanomètre, enrobés dans une matrice d'oxycarbure de silicium riche en oxygène. Le deuxième groupe est constitué des fibres Tyranno ZMI, LoxM, AM et Nicalon NLM207. Ces fibres plus pauvres en oxygène contiennent une phase  $\text{SiC}_\beta$  cristallisée, en proportion plus élevée que les précédentes, ces cristallites ayant une taille moyenne de l'ordre de 2nm. Les USB de carbone de ces fibres sont moins fautées, elles ont une extension latérale plus élevée ainsi qu'un nombre de couches empilées légèrement supérieur.

La microstructure des fibres et donc toutes leurs propriétés découlent directement des conditions d'élaboration et en particulier de l'histoire thermique du matériau. Les fibres de première génération, figées dans un état métastable après l'étape de pyrolyse (jusqu'à ~1200°C), présentent de très bonnes caractéristiques mécaniques à température ambiante, mais surtout une bonne stabilité thermique dans

la gamme de température 25-1000°C. Une étude thermodynamique décrivant la phase quasibinaire Si-C-O a été présentée dans la gamme de température 25-727°C. Cette étude utilise les résultats de la littérature notamment les compositions chimiques de fibres et des verres Si-C-O. Deux domaines sont identifiés sur la section du quasibinaire SiC-SiO<sub>2</sub> : un domaine monophasé (la phase amorphe SiC<sub>x</sub>O<sub>2(1-x)</sub> avec 0<x<1) et un domaine biphasé (la phase amorphe SiC<sub>x</sub>O<sub>2(1-x)</sub> avec 0<x<1 et le carbure de silicium cristallisé). Les calculs de l'enthalpie libre réalisés sur la section du quasibinaire SiC-SiO<sub>2</sub> à 25°C, 227°C, 527°C et 727 °C ont été une première étape dans la modélisation thermodynamique de la phase amorphe. La mise en équation de l'énergie d'excès de la solution solide Si-C-O, a par la suite permis de renseigner le fichier .SOL du logiciel GEMINI II et de simuler des matériaux contenant une phase d'oxycarbure de silicium.

Les fibres de première génération sont malgré tout sensibles à l'oxydation dans cette gamme de température, cette réaction pouvant entraîner une diminution de leurs performances après plusieurs années de service. Une des voies d'augmentation de la durée de vie des CMC en atmosphère oxydante et à température intermédiaire (450-650°C) passent par la protection du renfort Si-C-O vis-à-vis de l'oxydation. Afin de simplifier les étapes d'élaboration du composite, nous avons opté pour le développement d'un revêtement combinant les propriétés de protection vis-à-vis de l'oxydation entre 450 et 650°C et d'interphase déviatrice de fissures entre les fibres et la matrice.

Des 'solutions solides' de carbonitrure de bore hexagonal possédant cette double caractéristique ont été élaborées par CVD (Chemical Vapour Deposition). Ces matériaux hybrides carbone - nitrule de bore hexagonal présentent des propriétés de résistance à l'oxydation améliorées par rapport au pyrocarbone et au nitrule de bore élaborés à basse température. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris d'élaborer des films minces de h-B-C-N par CVD sur des fibres Si-C-O de première génération à une température comprise entre 950 et 1100°C (limite supérieure du domaine de stabilité thermique des fibres Si-C-O) et selon le procédé de F. Saugnac et al. [Saugnac 1990a]. Les solutions solides sont obtenues par la décomposition et la réaction du mélange gazeux de BCl<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> et de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dilués dans H<sub>2</sub>.

Des études préliminaires ont montré l'influence considérable de la température et de la pression sur la composition et la vitesse de dépôt. Elles ont de plus permis de préciser l'influence du temps de séjour et donc de l'avancement des réactions chimiques homogènes sur la vitesse, la composition et la structure des dépôts. Nous avons aussi souligné l'importance de la maturation de la phase gazeuse, qui doit être suffisante pour l'obtention de dépôts riches en bore et en azote, et optimisé les conditions d'élaboration des revêtements pour une étude plus approfondie de leur microstructure et de leurs propriétés chimiques et mécaniques en vue de l'élaboration d'interphases de composites SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>m</sub>.

Quatre revêtements ont été élaborés à 1025°C et caractérisés de manière détaillée pour en déterminer la composition chimique, l'anisotropie et la microstructure. En accord avec les travaux de Saugnac et al. [Saugnac, 1990], les caractérisations par MET et par microscopie optique ont montré que les dépôts les plus riches en carbone sont aussi les plus anisotropes. De plus, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman ont respectivement mis en évidence le caractère lamellaire des revêtements h-B-C-N riches en carbone et la densité élevée de défauts intra-plan.

L'addition du bore et de l'azote dans le réseau du pyrocarbone entraîne une chute de l'anisotropie et une désorganisation de la structure lamellaire. Des zones amorphes et/ou nano-poreuses ont été mises en évidence par MET en haute résolution. Il serait intéressant de réaliser des analyses EELS sur les

lames minces de ces échantillons pour identifier la nature chimique de ces domaines. On peut cependant affirmer qu'il ne s'agit pas de clusters de bore, comme cela a déjà été observé dans le cas des pyrocarbones fortement enrichis en bore [Jacques, 1995]. En effet, le signal en XPS du bore des environnements  $B_x$  est quasiment inexistant. Les nano-porosités, comme les zones amorphes et riches en bore ou en nitre de bore, probablement très réactives, pourraient être responsables de la faible résistance à l'oxydation de ce matériau. En effet, elles pourraient favoriser une diffusion rapide de l'oxygène au sein du revêtement, contrairement aux dépôts denses.

Les dépôts riches en carbone, élaborés à 1025°C, ont des tailles de domaines cristallisés ( $L_c$  mesuré par DRX) supérieures à celle du pyrocarbone de référence élaboré dans des conditions de pression et de température similaires. Cette différence de structure, ainsi que la présence de bore dans les plans de B-C-N, pourraient être une explication de la meilleure résistance à l'oxydation sous air sec des revêtements B-C-N riches en carbone, par rapport au pyrocarbone de référence. Nous avons également montré l'effet bénéfique d'un traitement thermique après élaboration, à haute température (1250 et 1400°C) et de courte durée (2min, afin d'éviter de dégrader les fibres), sur la résistance à l'oxydation sous air sec des revêtements B-C-N. En effet, celui-ci devrait avoir aussi pour effet d'améliorer l'organisation structurale du matériau.

Des microcomposites  $SiC_f/SiC_m$  (fibre SiC unitaire, revêtue d'interphase puis de matrice SiC) à interphase homogène  $B_xC_yN_z$  n°1 à 4 ont été élaborés par CVD. Des essais de traction monotone sur microcomposites ont révélé le comportement élastique endommageable de l'ensemble des matériaux. Les meilleures propriétés mécaniques en termes de rigidité, limite élastique (LL) et de rupture (R) ( $E=280\pm20$  GPa,  $\sigma^{LL}=915\pm150$  MPa,  $\epsilon^{LL}=0,33\pm0,055\%$ ,  $\sigma^R=1190\pm152$  MPa et  $\epsilon^R=0,495\pm0,1\%$ ) ont été obtenues dans le cas de l'interphase n°2, élaborée dans des conditions de pression partielle en acétylène (précurseur du carbone) élevée. En effet, les observations MEB des faciès de rupture des microcomposites avec l'interphase n°2 ont révélé un mode de propagation de fissures majoritairement à l'interface entre la matrice et l'interphase, voire au sein de l'interphase, ce qui est généralement le mode d'endommagement le plus favorable pour les propriétés mécaniques.

Le revêtement h-B-C-N n°1 élaboré à 1025°C, qui a montré de meilleures propriétés de résistance à l'oxydation sous air sec et sous air humide par rapport au h-B-C-N n°2, a été sélectionné pour les essais de durée de vie sur microcomposite. Alors que les microcomposites de référence, à interphase de pyrocarbone, ont une durée de vie moyenne à 550°C de l'ordre de 3 heures (lorsqu'ils sont sollicités à 10% au-dessus de leur limite élastique), aucun des microcomposites des deux lots élaborés avec une interphase h-B-C-N n°1 n'a rompu lors des essais, même après 2000h de vieillissement sous charge. Des essais supplémentaires de durée de vie sont nécessaires pour confirmer le potentiel des interphases h-B-C-N riches en carbone dans le cadre de l'augmentation de la durée de vie de composites  $SiC_f/SiC_m$  entre 450 et 600°C. De plus, il serait intéressant de pouvoir comparer ces résultats à ceux des microcomposites obtenus à partir des interphases de pyrocarbone enrichi en bore. Enfin, pour valider complètement l'intérêt des interphases de carbonitrite de bore, il serait nécessaire d'élaborer et de tester en traction et en durée de vie des minicomposites (fil revêtu d'interphase puis de matrice) ou des composites (ensemble de fils tissés revêtus d'interphase puis de matrice). Pour ce faire, il serait nécessaire d'utiliser un réacteur de CVD ayant un volume de zone chaude plus élevé. Il pourrait également être utile de réaliser les dépôts à plus basse pression (<40mbar), en conservant un temps de séjour dans la zone chaude équivalent, afin de réduire la vitesse de dépôt et ainsi faciliter la densification des préformes.



*Rapport-gratuit.com*  
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES 