

50376
1990
51

70 634

50376
1990
51

THESE

présentée à

l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

Spécialité: Spectrochimie

par

Jean-Philippe ROSNET

PROCEDE D'ANTIOXYDATION DES MATERIAUX CARBONES UTILISANT DES ORGANOSILICIES A SILICIUM HYPERVALENT



Soutenue le 4 mai 1990 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury: MM	P. VAST	Président
	B. ESCAIG	Rapporteur
	J. LAHAYE	Rapporteur
M ^{me}	M.P. BACOS	Examineur
MM	J.C. CAVALIER	Examineur
	J.F. JAMET	Examineur
	G. PALAVIT	Examineur
M ^{me}	C. LEVY	Membre invité

A la mémoire de ma mère

*Cette étude a été supportée par la Direction des
Recherches des Etudes et Techniques (DRET).*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Madame C. Lévy
et lui exprime mon plus profond respect.*

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois que dirigent Monsieur le Professeur P. Vast et Monsieur G. Palavit.

Je remercie Monsieur le Professeur P. Vast de m'avoir accueilli dans son laboratoire et je lui suis infiniment reconnaissant de la formation scientifique que j'ai acquise auprès de lui.

Monsieur le Professeur B. Escaig me fait beaucoup d'honneur en acceptant de juger ce mémoire. Qu'il soit assuré de ma plus vive reconnaissance.

Je remercie également Monsieur le Professeur J. Lahaye, Président du Groupement Français d'Etude des Carbones, d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'il soit assuré de ma respectueuse considération.

Je tiens également à remercier Madame M.P. Bacos, de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques (ONERA) pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et les précieux conseils dont elle m'a fait bénéficier dans le domaine de l'ESCA.

Je suis également très honoré de compter Monsieur J.C. Cavalier, de la Société Européenne de Propulsion, parmi les membres du jury de cette thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Monsieur J.F. Jamet, de l'Aérospatiale, a accepté d'examiner ce travail dont il avait vivement encouragé les premiers pas. Je le prie de trouver ici l'expression de mon plus profond respect.

Je remercie Monsieur G. Palavit, Maître de Conférences, de m'avoir initié à la chimie des composés organosiliciés, chimie riche et diversifiée. Qu'il reçoive ici toute ma gratitude.

Que tous les membres du Laboratoire soient assurés du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux. Je citerai spécialement B. Boury, militaire du contingent pendant un an dans notre Laboratoire, et J.L. Bouliez avec qui j'ai eu de fructueuses discussions.

Je remercie sincèrement Madame N. Coqueman pour l'aide technique qu'elle m'a apportée. Qu'elle soit assurée de toute ma reconnaissance.

Je ne saurai oublier de remercier chaleureusement Madame Sainléger qui s'est chargée de l'impression de ce mémoire.

SOMMAIRE

	PAGE
INTRODUCTION	i

CHAPITRE I

GENERALITES

1.1) Propriétés des matériaux carbonés. Principaux modes d'oxydation et de protection	I-1
1.1.1) Les matériaux carbonés	I-1
1.1.2) Oxydation du carbone	I-4
1.1.3) Antioxydation du carbone	I-5
1.1.3.1) Antioxydation utilisant des inhibiteurs	I-6
1.1.3.2) Antioxydation utilisant des revêtements réfractaires...	I-7
1.1.3.3) Nécessité d'associer les deux méthodes précédentes...	I-7
1.2) Nouveau procédé pour la protection des carbonés contre l'oxydation	I-10
1.3) Données générales sur les silatranes	I-14
1.3.1) Structure des silatranes	I-14
1.3.1.1) Les oxo-silatranes	I-14
1.3.1.2) Les aza-silatranes	I-15
1.3.2) Propriétés des silatranes	I-16
1.3.3) Diversité des procédés	I-16

CHAPITRE II

ETUDE DE LA REACTIVITE DES SILATRANES ENVERS LES SITES ACTIFS DU CARBONE

2.1) Modélisation à partir de molécules organiques cibles	II-2
2.1.1) Réaction avec l'hydroquinone	II-4
2.1.1.1) Etude par AED	II-4
2.1.1.2) Etude par Infra-Rouge	II-5

2.1.2) Réaction avec l'anthraquinone	II-7
2.1.2.1) Etude par AED.....	II-7
2.1.2.2) Etude par Infra-Rouge	II-8
2.1.3) Réaction avec l'acide anthracène-9-carboxylique	II-9
2.1.3.1) Etude par AED	II-9
2.1.3.2) Etude par Infra-Rouge	II-10
2.2) Substrats carbonés	II-11
2.2.1) L'oxyde graphitique	II-11
2.2.1.1) Rappel bibliographique	II-11
2.2.1.2) Synthèse de l'oxyde graphitique	II-12
2.2.1.3) Etude de la réaction entre l'oxyde graphitique et l'éthoxy-oxo-silatrane	II-13
2.2.2) Etude sur les noirs de carbone	II-15
2.2.2.1) Etude de la réactivité avec le Monarch 1300	II-15
2.2.2.1.1) Etude par Infra-Rouge	II-16
2.2.2.1.2) Etude par AED	II-18
2.2.2.2) Etude sur Vulcan 3 Graphité	II-19
2.2.3) Etude de la réactivité avec du graphite polycristallin	II-24
2.2.4) Etude de la réactivité avec du HOPG	II-27
2.2.4.1) Préparation de l'échantillon	II-27
2.2.4.2) Analyse	II-29

CHAPITRE III

TRANSFORMATION PYROLYTIQUE DES SILATRANES

3.1) Pyrolyse des silatranes	III-1
3.1.1) Ethoxy-oxo-silatrane	III-1
3.1.2) Méthyl-oxo-silatrane	III-3
3.1.3) Méthyl-aza-silatrane	III-5
3.1.3.1) Analyse des gaz	III-7
3.1.3.2) Analyse des résidus solides	III-9

3.2) Pyrolyse des silatranes sur substrat carboné	III-10
3.2.1) Pyrolyse d'aza-silatrane sur graphite polycristallin	III-10
3.2.2) Pyrolyse d'oxo-silatrane sur fibres de carbone	III-13
3.2.2.1) Etude de la combustion des fibres par microscopie électronique	III-15
3.3) Tests d'antioxydation sur des disques de graphite polycristallin	III-17
3.3.1) Tests à 820°C	III-17
3.3.2) Tests à 1220°C	III-18

CHAPITRE IV

METHODOLOGIE POUR L'OBTENTION DE REVETEMENTS MULTIFONCTIONNELS

4.1) Etude du revêtement obtenu avec TiCl_4	IV-1
4.1.1) Etude par microscopie électronique	IV-1
4.1.2) Etude par ESCA	IV-5
4.2) Tests d'antioxydation sur des disques de graphite polycristallin	IV-9
4.2.1) Traitement thermique avec TiCl_4	IV-9
4.2.1.1) Tests à 820°C	IV-9
4.2.1.2) Tests à 1220°C	IV-10

CHAPITRE V

APPLICATION AUX REVETEMENTS MULTICOUCHES

5.1) Réaction avec la silice	V-2
5.1.1) Greffage	V-2
5.1.1.1) Greffage sans solvant	V-2
5.1.1.2) Greffage en solution	V-3

5.1.2) Analyse par spectrométrie de masse	V-6
5.2) Tests d'antioxydation sur des diques de graphite polycristallin	V-7
5.2.1) Traitement thermique sous argon	V-7
5.2.1.1) Tests à 820°C	V-7
5.2.1.2) Tests à 1220°C	V-9
5.2.2) Traitement thermique sous TiCl_4	V-10
5.2.2.1) Tests à 820°C	V-10
5.2.2.2) Tests à 1220°C	V-11

CONCLUSION

ANNEXE A

SYNTHESE DES PRODUITS UTILISES AU COURS DE NOTRE ETUDE ET SPECTRES DE REFERENCES

A.1) Synthèse des oxo-silatrane	A-1
A.2) Synthèse des aza-silatrane	A-3
A.2.1) Synthèse du trisdiméthylaminosilane	A-4
A.2.2) Synthèse des aza-silatrane	A-4
A.3) Spectres de références	A-6

ANNEXE B

LISTE DES SPECTRES ESCA

INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est d'utiliser les silatranes, composés organosiliciés jusqu'alors connus pour leurs seules propriétés biologiques, pour l'antioxydation des matériaux carbonés.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons donc l'intérêt des matériaux carbonés dans l'industrie, puis nous verrons les principales voies utilisées pour l'antioxydation du carbone. Nous montrerons alors l'intérêt potentiel des silatranes pour cet usage. En effet, les silatranes, de par leur structure, doivent être capables de réagir avec les sites actifs du carbone et jouer alors un rôle inhibiteur. En outre, la pyrolyse de ces silatranes doit permettre d'obtenir des céramiques siliciées, dont les propriétés antioxydantes sont connues. De plus, la bifonctionnalité des silatranes, due à leur structure cage permet, au cours du traitement thermique, l'apport d'un deuxième précurseur de céramique.

Dans le deuxième chapitre, nous étudierons les possibilités de réaction entre les silatranes et les sites actifs du carbone. Cet aspect est très important, car d'un point de vue théorique, la saturation des sites actifs est le moyen idéal pour empêcher l'oxydation du carbone. Nous montrerons donc les possibilités de réaction avec des molécules organiques cibles représentatives des fonctions que l'on peut trouver en surface du carbone, puis nous étudierons les réactions avec différents substrats carbonés contenant de moins en moins de sites, pour mettre en évidence sur du HOPG une réactivité spécifique des silatranes sur les sites actifs.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons la pyrolyse des silatranes dans le but de prévoir la nature des revêtements que l'on pourra obtenir sur des substrats carbonés. Nous vérifierons ces résultats par des études de pyrolyse de silatranes sur du graphite polycristallin. Nous verrons aussi les premiers tests d'antioxydation sur fibres de carbone et sur du graphite polycristallin.

Ensuite, nous étudierons avec TiCl_4 , à quel point nous pouvons modifier le revêtement initial, et les conséquences de ce nouveau revêtement sur l'oxydation du graphite.

Enfin, nous verrons que l'application de notre revêtement à la protection par multicouches permet une diminution substantielle de la vitesse d'oxydation du graphite.

CHAPITRE 1

Généralités

Dans ce chapitre, nous commencerons par rappeler que les matériaux carbonés à structure graphitique ont d'excellentes propriétés mécaniques, même et surtout à haute température. L'inconvénient principal du carbone étant son oxydabilité dès les basses températures (500-600°C), nous rappellerons les deux principales techniques de protection du carbone, à savoir l'utilisation d'inhibiteurs à base de phosphates ou de borates; et les revêtements de matériaux réfractaires par CVD. Nous expliquerons ensuite pourquoi les silatranes, dont la nature s'apparente à celle des agents de couplage utilisés en chromatographie ou dans le traitement du verre, sont des composés de choix pour faire des revêtements capables de protéger le carbone de l'oxydation. Enfin, nous terminerons en présentant les silatranes, composés peu connus et qui, jusqu'à maintenant, n'étaient employés que pour leurs propriétés biologiques alors que ce sont également des précurseurs de céramiques.

1.1) Propriétés des matériaux carbonés. Principaux modes d'oxydation et de protection.

1.1.1) Les matériaux carbonés

En dehors du diamant, la plupart des matériaux carbonés ont une structure apparentée à celle du graphite. Celui-ci possède une structure lamellaire (cf Fig. I. 1) formée d'un empilement de plans de graphène. Ces plans de graphène ont une structure hexagonale formée de carbones hybridés en sp^2 et à priori non réactifs.

Les matériaux carbonés industriels proviennent de la pyrolyse de composés d'origine organique ou de la décomposition de mélanges gazeux à base d'oxydes ou d'hydrures de carbone. Ces pyrolyses se font à des températures de l'ordre de 800-1000°C, et

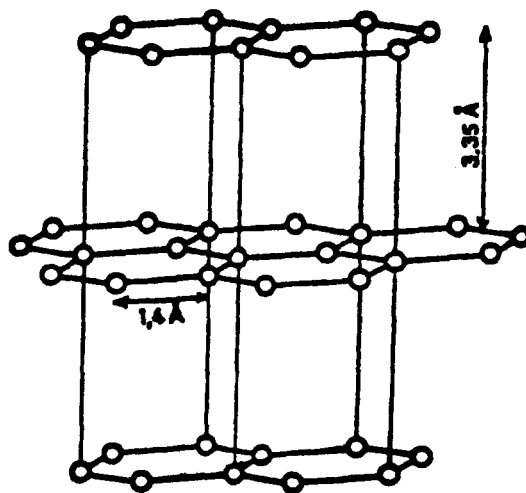


Figure I. 1

le pyrolysats obtenu peut alors se décrire comme un ensemble de structure prégraphitique mal organisé. Pour ceux qui ne présentent, à ce stade, que peu de carbones hybridés sp^3 , il est possible par traitement thermique à haute température, d'améliorer cette structure graphitique (cf Fig. I. 2), c'est le traitement de graphitisation.

Cette structure graphitique

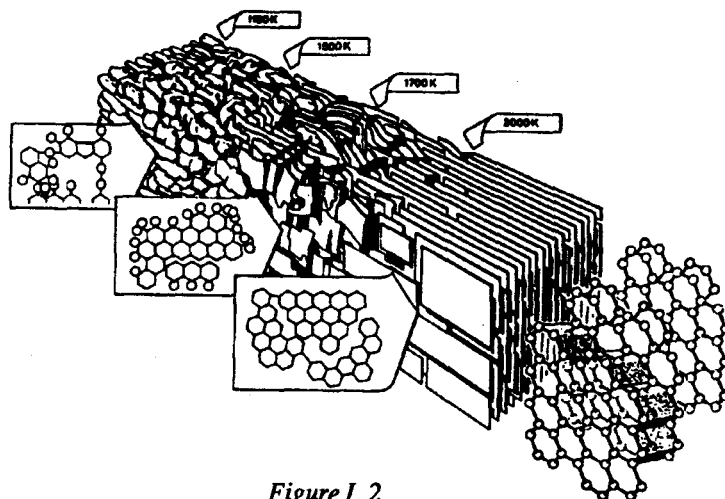


Figure I. 2

explique l'intérêt mécanique de ces matériaux carbonés; en effet, ce sont des matériaux légers ($1,6$ à 2 g/cm^3), possédant de faibles coefficients de dilatation thermique, et ayant des propriétés mécaniques remarquables (cf Tableau I. 3): non seulement le graphite peut être porté à 3000K sans fondre, mais ses propriétés mécaniques s'améliorent lors d'une élévation de température

grâce à la restructuration

apparaissant au cours de la graphitisation (cf Fig. I. 2).

Cette amélioration se fait

jusqu'à des températures de $1500\text{-}2000^\circ\text{C}$ (cf Fig. I. 4).

Ces éléments expliquent

l'intérêt de ces matériaux

dans le domaine des

réfractaires, et plus

récemment pour les

applications aéronautiques et spatiales.

C'est essentiellement pour cet usage qu'ont

été développées les fibres de carbone (PAN,

brai, mésophase, rayonne). On les obtient par

pyrolyse puis graphitisation de matières

organiques. La structure bien ordonnée dans

le sens longitudinal (cf Fig. I. 5 et I. 6) leur

confère des propriétés mécaniques axiales

(cf Fig. I. 4). On utilise ces fibres sous forme

de fils, mèches, tissus, feutres, dont les

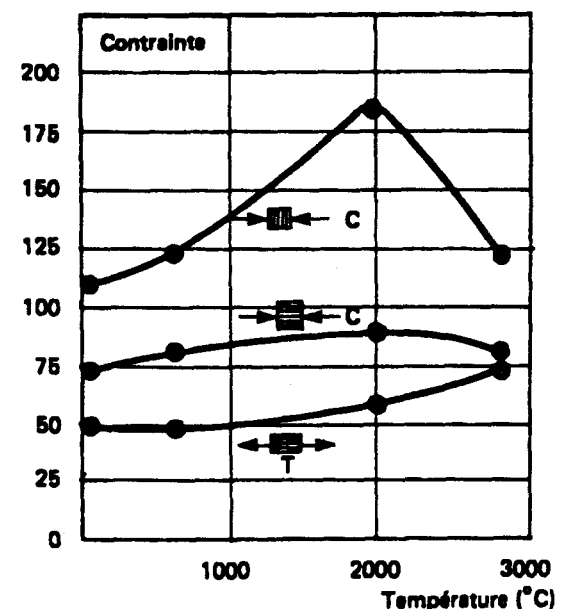
structures fibreuses peuvent être imprégnées

par des résines de brai afin d'obtenir, après

pyrolyse et graphitisation, des composites

Material	Specific gravity	Ultimate tensile strength (MN m ⁻²)	Young's modulus (GN m ⁻²)	Specific strength (MN m ⁻²)	Specific stiffness (GN m ⁻²)
Steel	7.8	1018	205	130.5	26.2
Titanium alloy (DTD 5173)	4.5	940	112	208.9	24.9
Aluminum alloy (L 85)	2.8	470	70	167.8	25
Magnesium alloy (DTD 88C)	1.8	280	42	155.5	23.3
Glass fiber	2.5	1725	70	690	28
Type I PAN-based carbon fiber	1.90	1600	385	1370	192.5
CFRP made from type I carbon fiber	1.5	735	154	490	102.7
CFRP made from type II carbon fiber	1.4	945	107	675	76.4
Kevlar 29	1.44	2700	130	1860	90
Boron (on tungsten)	2.50	3100	160	1240	64
Silicon carbide (on tungsten)	3.50	3500	400	1000	114

Tableau I. 3 [1]



Contrainte à rupture en traction et en compression en fonction de la température d'essai

Figure I. 4 [2]

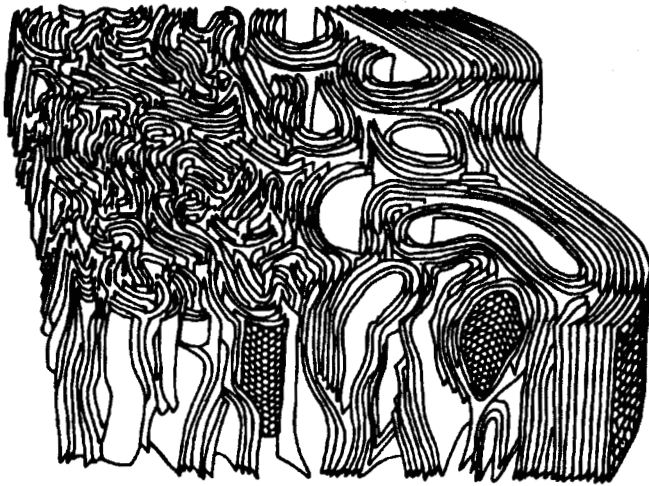


Figure I. 5 [3]

carbone/carbone. La figure I. 7 montre un exemple d'un tel composite 3D fracturé. Les fibres peuvent également être utilisées comme renfort dans des céramiques composites tels que les carbone/SiC.

Les matériaux carbonés ont donc beaucoup de qualités, mais ils ont un inconvénient majeur: leur forte sensibilité à l'oxydation. Comme en outre, les oxydes de carbone sont gazeux, ils ne peuvent pas protéger le substrat carboné de l'oxygène, à l'instar de certains oxydes métalliques vis-à-vis de leur métal.

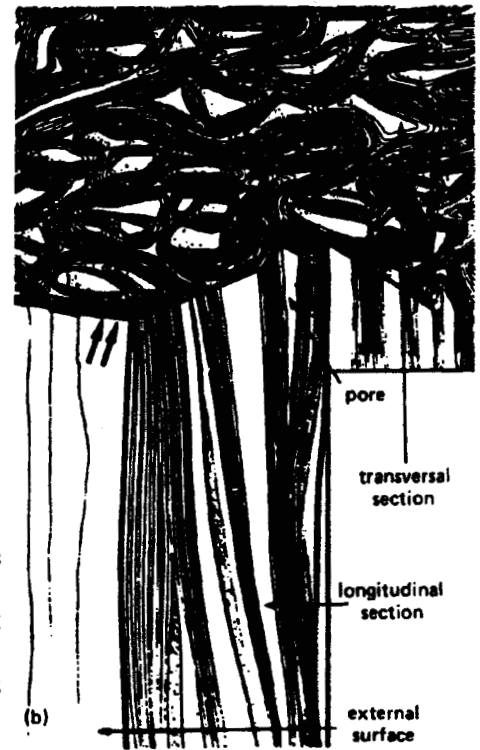


Figure I. 6 [4]

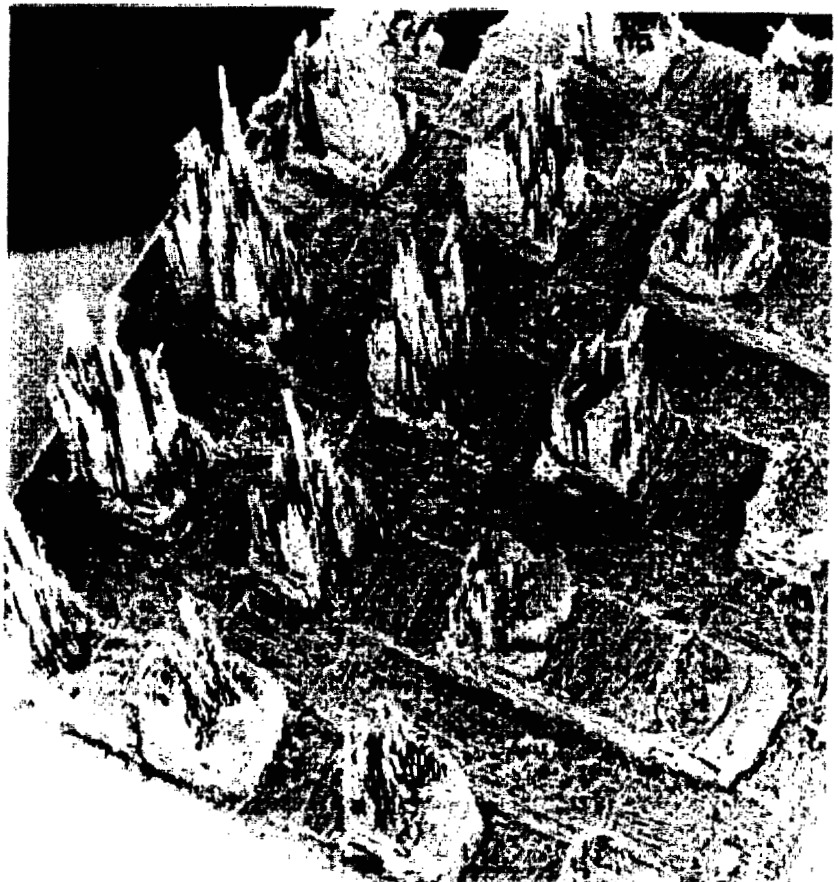


Figure I. 7

1.1.2) Oxydation du carbone

La réaction du carbone avec l'oxygène, plus encore que celles avec le gaz carbonique ou la vapeur d'eau, a fait l'objet, depuis déjà longtemps, d'un nombre important de travaux comme on peut le voir dans l'ouvrage de P. Pascal [5]. Les réactions graphite-gaz en général, et de la combustion du carbone en particulier, ont été très étudiées par P.L. Walker et al en 1959 [6], puis T.J. Clark et al en 1962 [7]. En 1960, X. Duval [8] a présenté une mise au point sur les travaux publiés depuis 1949, date à laquelle avait eu lieu à Nancy un colloque international sur la combustion du carbone.

Tous ces travaux convergeaient vers la nécessité d'étudier les réactions entre la surface du graphite et l'oxygène, l'état de la surface du graphite apparaissant comme jouant un rôle majeur dans l'oxydation du carbone. Dès 1905, H.E. Armstrong [9] introduisait la notion d'oxydes de surfaces. Puis en 1912, T.F.E. Rhead et R.V. Wheeler [10] ont attribué la formule indéfinie C_xO_y aux complexes formés entre l'oxygène chimisorbé et les atomes de carbone superficiels. Ces complexes sont rompus par chauffage en donnant des mélanges de CO et CO₂, en proportions relatives liées à la température.

On peut dire qu'il y a dans le graphite deux catégories d'atomes de carbone réactifs (c'est-à-dire, dans le cas qui nous préoccupe, sensibles à l'oxydation): les atomes situés au bord

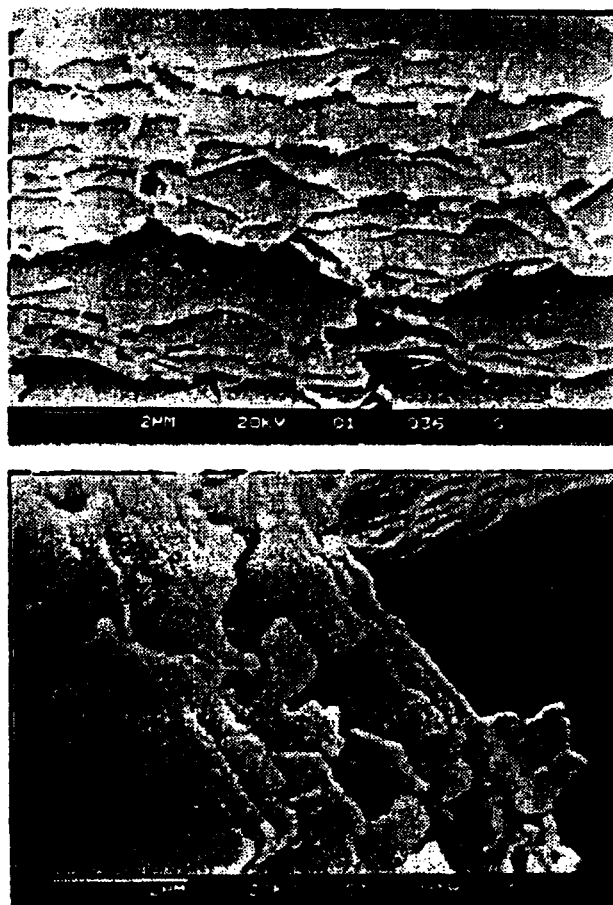


Figure I. 8

des plans de graphène (cf Fig. I. 8), mais aussi certains atomes situés dans les plans de

graphène, et rendus réactifs à cause de la présence de défauts ponctuels ou de dislocations. J.D. Watt et R.E. Franklin ont d'ailleurs montré que la fixation de l'oxygène se faisait de façon préférentielle sur ces défauts cristallins, par l'étude de la perfection cristalline aux rayons X [11-12].

N.R. Laine et al [13] ont abordé ce domaine d'étude en suivant quantitativement l'oxydation d'un noir de carbone dans un dispositif statique de la manière suivante: les échantillons de noirs sont portés à 950°C sous vide pendant une durée de trois heures pour éliminer tous les complexes oxygénés en surface (complexes pouvant résulter de l'oxydation préalable du noir). Ensuite, ils refroidissent l'échantillon à 350°C et mettent une pression de 0,5 torr d'oxygène pendant 24 heures pour former le complexe en surface sur tous les sites disponibles. Enfin, sous vide, ils rechauffent jusqu'à 950°C et mesurent par spectrométrie de masse les quantités de CO et CO₂ qui partent. Ils en déduisent l'aire des surfaces actives (ASA), que l'on peut comparer à l'aire totale de la surface (TSA) mesurée par B.E.T. L'intérêt de la technique développée par ces auteurs est que l'on a une plus grande précision sur la mesure de l'ASA, par rapport à la méthode de D. Graham [14] qui utilisait l'allure des courbes d'adsorption isotherme de l'azote à 78K.

Plus récemment, J. Lahaye et al [15] ont montré que le rapport ASA/TSA évolue de manière significative au début de l'oxydation, pour rester quasi constant ensuite, ce qui sous-entend que la quantité de sites actifs est alors constante.

1.1.3) Antioxydation du carbone

Les recherches sur l'antioxydation ces dernières années se sont orientées dans deux directions différentes: l'une utilise des dérivés de B₂O₃ et P₂O₅ pour leur qualités d'inhibiteurs des réactions d'oxydation du carbone et servant de précurseurs à des verres de borates ou de phosphates. L'autre tente plutôt de recouvrir le carbone d'une couche uniforme de matériau réfractaire (généralement une céramique) imperméable à l'oxygène, le plus souvent en utilisant la technique de la CVD.

1.1.3.1) Antioxydation utilisant des inhibiteurs

Cette voie utilise surtout les dérivés du phosphore et du bore. Par exemple, D.W. Mc Kee [16] utilise l'effet inhibiteur de POCl_3 pour diminuer la vitesse d'oxydation du carbone, et constate la nécessité d'un traitement préalable du graphite (création de sites en bordure des plans par un traitement avec NaOCl pour augmenter la réactivité du graphite vis-à-vis de POCl_3). Il essaie ensuite d'autres dérivés phosphatés [17], tels que les phosphates d'alkyls et d'aryls et les esters de phosphites, le plus efficace semblant être le triisooctyl-phosphite.

Parallèlement, D.W. Mc Kee a également utilisé les dérivés du bore, et parmi eux des borates d'alkyls liquides permettant de faire un traitement d'imprégnation du graphite à température ambiante. Il obtient après traitement thermique une fine dispersion d'oxyde de bore dans le graphite [18].

J. Lahaye a également abordé cette voie, et imprègne un composite carbone/carbone à base de fibres avec de l'acide orthoborique, qui, par pyrolyse à 700°C , laisse des "globules" de B_2O_3 à la surface du matériau [19]. Il obtient ainsi une très nette amélioration de la durée de vie du matériau à 710°C sous air sec. L'effet inhibiteur de B_2O_3 est démontré par le fait qu'une très faible quantité de B_2O_3 est suffisante pour obtenir un effet antioxydant.

Malheureusement, la protection par la voie de ces matériaux vitreux présente deux inconvénients: d'une part, les phosphates aussi bien que les borates sont très sensibles à l'humidité; d'autre part, les verres à base de B_2O_3 deviennent volatiles à partir de 1100°C et les phosphates sont réduits par le carbone. Pour tenter de pallier cet inconvénient, on peut incorporer au verre un produit qui diminue sa volatilité. Ainsi, D.W. Mc Kee [20], avec un mélange de ZrB_2 et B_2O_3 , obtient une assez bonne tenue à l'oxydation sous air sec à 1200°C .

1.1.3.2) Antioxydation utilisant des revêtements réfractaires

La deuxième voie utilise le dépôt de céramiques à la surface du carbone, le plus souvent par la technique de la CVD (Chemical Vapor Deposition), et permet d'aller plus haut en température. R. Naslain et al [21], par exemple, utilisent des dépôts de TiC ou SiC. Le TiC n'est utilisable qu'en dessous de 1300°C, car sa forte perméabilité à l'oxygène ne permet pas une protection efficace du substrat carboné. Le SiC n'est utilisable que jusqu'à 1500-1600°C, car au-delà, la couche de SiO₂ provenant de l'oxydation superficielle du SiC devient volatile et n'assure plus son rôle protecteur [21].

L'inconvénient principal de ce mode de protection provient du fait qu'au cours de la montée en température, la différence des coefficients de dilatation entre le substrat carboné et la céramique protectrice provoque des fissures dans cette dernière. Pour pallier cet inconvénient, W.J. Lackey et al [22], reprenant des travaux de E.V. Clougherty et al [23], proposent un dépôt d'un mélange de HfB₂ et SiC, qui s'avère avoir une meilleure tenue à l'oxydation que SiC seul ou HfB₂ seul. En effet, l'emploi de HfB₂ permet, grâce à la réaction $\text{HfB}_2 + 5/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{HfO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$, d'avoir un verre de B₂O₃ qui vient boucher les fissures du revêtement. En outre, HfO₂ offre la faculté de rester solide jusqu'à 2850°C et d'avoir une très faible tension de vapeur, ce qui évite à la couche externe de se volatiliser.

1.1.3.3) Nécessité d'associer les deux méthodes précédentes

J.R. Strife a publié récemment [24] une mise au point bibliographique très complète sur la question. Il pense que les deux voies décrites ci-dessus sont vouées à l'échec si elles sont utilisées de manière indépendante. Comme nous l'avons déjà dit plus haut, les protections à base de verre de phosphates ou borates sont limitées du fait de la forte volatilité de B₂O₃ et de P₂O₅ au-dessus de 1100°C, et de la sensibilité de ces types de verre à l'humidité qui les fait gonfler et s'effriter. Les revêtements de céramiques par CVD seront eux aussi

fatalement inefficaces, car le matériau déposé devrait avoir des propriétés contradictoires, soit:

-a) avoir une excellente compatibilité avec le carbone, tant du point de vue chimique que mécanique (problème des coefficients de dilatation)

-b) rester stable vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau à des températures supérieures à 1500°C

-c) être le plus imperméable possible à l'oxygène.

-d) être perméable à CO

Malheureusement, pour répondre à la condition a), les meilleurs candidats sont les carbures et pour la condition b), ce sont les oxydes. Or les carbures sont tous oxydables au-delà de 1600°C (cf Tableau I. 9), et les oxydes réagissent tous avec le carbone entre 1200 et 1700°C, à l'exception toutefois de l'alumine, stable vis-à-vis du carbone jusqu'à

Carbure réfractaire	Point de fusion °C	Coefficient de dilatation thermique $10^{-6}K$	Température d'oxydation à l'air * °C
TaC	3985	5,5	1100 - 1400
HfC	3928	6,6	1100 - 1400
NbC	3615	6,0	-
ZrC	3445	6,0	1100 - 1400
TiC	3067	5,5	1100 - 1400
WC	2760	4,5	500 - 800
SiC	2700	3,9	1400 - 1600
C	3727	3,2	500 - 800

* Température à laquelle le carbure s'oxyde en quelques heures

Tableau I. 9 [25]

peu près 2000°C mais son coefficient de dilatation est plus de deux fois et demi celui du carbone. On se rend compte qu'un revêtement "monocouche", c'est-à-dire constitué d'un seul produit, ne pourra jamais assurer une protection durable.

J.R. Strife, dans son étude, propose un nombre de couches nécessaire pour avoir le meilleur revêtement antioxydant possible, et les qualités que doit posséder chacune des couches.

Considérons d'abord la première interface côté carbone: la compatibilité chimique céramique/carbone impose le choix d'un carbure; la compatibilité mécanique (il faut que le carbure ait le coefficient de dilatation le plus proche possible de celui du carbone) limite le choix à SiC; à la rigueur TiC ou WC (cf Tableau I. 9).

Voyons maintenant la couche externe, la plus exposée à l'oxygène: il faut là un oxyde qui soit inerte à l'oxygène et qui présente le coefficient de diffusion de l'oxygène le plus faible possible, dans le double but de retarder au maximum le contact entre l'oxygène et le carbone, et d'avoir en surface la couche la plus fine, et donc la plus légère possible: ce critère conduit à sélectionner Al_2O_3 , MgO , BeO , ou SiO_2 , avec une forte préférence pour Al_2O_3 , dans lequel l'oxygène diffuse dix fois moins vite que dans MgO (cf Tableau I. 10). Cette couche d'oxyde réfractaire sera soumise à des contraintes mécaniques telles qu'elle se fissurera inévitablement. Il est donc nécessaire d'intercaler un agent "cicatrisant", à choisir entre B_2O_3 , P_2O_5 et SiO_2 .

B_2O_3 serait efficace dès les basses températures et jusqu'à 1200-1300°C; les phosphates utilisés sans additifs auraient aussi de bonnes propriétés cicatrisantes, mais comme nous l'avons déjà fait remarquer, ces deux

Oxyde	$D_0 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	E kcal/mol	D $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 2000°C
Al_2O_3	$6,3 \times 10^{-8}$	57,6	$2,0 \times 10^{-13}$
MgO	$2,5 \times 10^{-6}$	62,4	$2,7 \times 10^{-12}$
BeO	$2,95 \times 10^{-5}$	68,5	$8,4 \times 10^{-12}$
SiO_2	$4,3 \times 10^{-6}$	56,1	$1,9 \times 10^{-11}$
NiO	10^{-5}	100,8	$6,9 \times 10^{-11}$
CoO	$5,9 \times 10^{-6}$	54,0	$2,1 \times 10^{-9}$
Cr_2O_3	15,9	36,0	$3,7 \times 10^{-9}$

Tableau I. 10 [25]

oxydes ont une sensibilité à l'eau dommageable pour leurs propriétés mécaniques, et cela limite leurs utilisations à des températures de l'ordre de 1300°C. Le cicatrisant à retenir

sera donc la silice, qui ne fond qu'au delà de 1600°C, qui est stable à l'eau, et qui de surcroît, possède un assez faible coefficient de diffusion de l'oxygène (4^{ème} place dans notre tableau). Mais il a comme inconvénient d'avoir une mauvaise mouillabilité sur le carbone.

De plus, la silice est réactive vis-à-vis des carbures: si l'on prend du SiC comme revêtement au contact du carbone, on sera limité en température à 1800°C car au-delà, le système thermodynamique évoluera dans le sens $2 \text{ SiC} + \text{SiO}_2 \rightarrow 3 \text{ Si} + 2 \text{ CO}$. Pour éviter cet inconvénient, J.R. Strife propose d'interposer une couche d'oxyde réfractaire qui isolera la silice du carbure réfractaire. On arrive ainsi à une protection constituée de quatre couches protectrices (cf Fig. I. 11). Ce type de protection multicouches apparaît comme étant la technique la plus efficace pour protéger le carbone de l'oxydation, mais

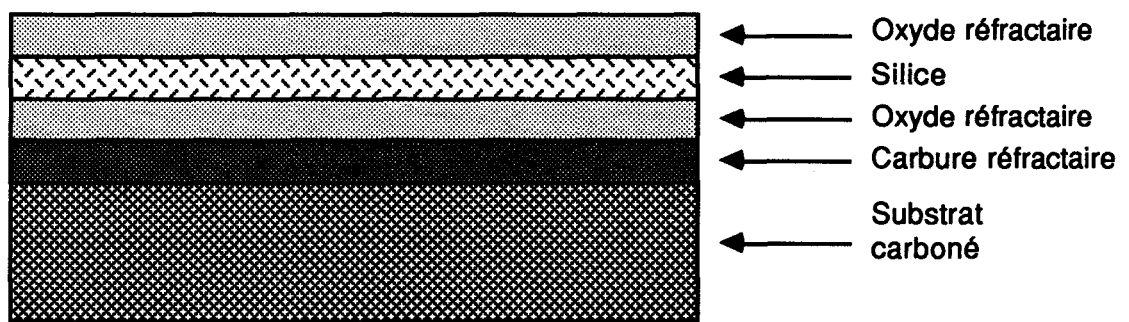


Figure I. 11

évidemment, cela ne va pas sans poser des problèmes de tenue mécanique entre les différentes couches.

1.2) Nouveau procédé pour la protection des carbones contre l'oxydation.

Nous venons de voir que les méthodes utilisées pour protéger le carbone peuvent se classer en deux catégories. D'une part les inhibiteurs qui font appel à des "réactions" avec les sites actifs du substrat carboné pour les stabiliser, d'autre part des revêtements en céramiques et/ou verres, épais à l'échelle moléculaire, dont le but est d'empêcher les agents oxydants d'accéder, directement ou par diffusion, à la surface du carbone. Ce

dernier mode de protection nécessite l'obtention d'un revêtement à faible coefficient de dilatation lié au substrat par une liaison mécanique, liaison dépendant de l'état de surface, de la rugosité et de la porosité du matériau carboné.

Bien entendu, des inhibiteurs tels que l'acide borique ou phosphorique peuvent conduire également à des revêtements épais associants les deux méthodes de protection. Néanmoins, ainsi que nous l'avons expliqué précédemment, ces précurseurs ne donnent des revêtements intéressants qu'à des températures relativement basses. Par ailleurs, il n'est pas évident que les réactions de blocage des sites actifs par ces composés donnent lieu à la formation de liaisons chimiques fortes avec le substrat carboné, et il n'est donc pas démontré que lors d'une élévation de température ces liaisons puissent encore exister. Malgré tout, cette méthode pourrait être intéressante si l'on partait de précurseurs conduisant à des revêtements de silice, compte tenu des qualités des composés du silicium comme protection contre l'oxydation du carbone [24]. Malheureusement, la silice ne mouille pas le carbone, et il est difficile d'obtenir un revêtement silicié présentant une bonne adhérence par des méthodes simples.

On peut citer les revêtements issus d'organosiliciés. Par exemple, W.P. Hoffman et P. Ehrburger [26] montrent que le tétraéthoxysilane bloque les sites actifs de noirs de carbone. Ceci explique les résultats de J.W. Herrick et al. [27] qui avaient montré précédemment que des fibres de carbone préalablement traitées par le tétraéthoxysilane étaient protégées par un manchon de silice formé au cours de la pyrolyse. Malgré tout, un tel revêtement porté à température suffisante donnera une silice fondue qui, ne mouillant pas le carbone, empêchera sa protection.

Néanmoins ces travaux montrent une forte probabilité de liaison chimique entre le tétraéthoxysilane et les sites actifs du carbone. Par contre cette liaison n'est sans doute pas respectée aux températures conduisant à la formation de la couche de silice; ce qui nous ramène de ce fait au cas de la protection par une couche de céramique liée mécaniquement, citée précédemment.

A ce stade, nous voyons que si l'on pouvait, de manière concomitante avec la réaction entre les sites actifs du carbone et le tétraéthoxysilane, faire intervenir un autre précurseur

de céramique, plus adéquat pour les hautes températures, il serait sans doute possible d'obtenir un revêtement céramique composite, comportant une phase silice comme autocicatrisant. Malheureusement, il est difficile d'envisager un tel procédé de revêtement avec le tétraéthoxysilane. En effet, ce dernier possède quatre fonctions réactives identiques. Or il faudrait un composé bifonctionnel, dont un type de fonction ne réagirait qu'avec les sites actifs du carbone, tandis que l'autre type de fonction ne serait réactif que vis-à-vis d'un autre précurseur de céramique. A haute température cette association pourrait conduire à un revêtement à multicomposants, associant une céramique protectrice à un dérivé silicié vitreux, par ailleurs lié chimiquement au substrat carboné.

Si l'on fait abstraction de la tenue à "moyenne température" (250 - 600°C), ces critères décrivent tout à fait les agents de couplage utilisés en chromatographie ou dans le traitement du verre, où l'on utilise des organosilanes du type $R_nSiX_{(4-n)}$, X étant une fonction facilement hydrolysable permettant la fixation sur un substrat hydroxylé, R représentant un radical organique non hydrolysable possédant une fonctionnalité qui permet au silane de se lier à une résine organique ou un polymère. La différence est qu'ici il est nécessaire que ce radical organique présente un pouvoir complexant élevé vis-à-vis des métaux précurseurs de la céramique associée.

Il est donc nécessaire de partir d'un précurseur silicié présentant des fonctions chimiques différenciées dont les réactivités seront modulables selon les partenaires chimiques et la température.

Un tel candidat devrait donc répondre aux critères suivants:

- Réactivité à basse température avec les sites actifs du substrat carboné.
- Liaison avec le carbone suffisamment stable jusqu'aux températures conduisant à une précéramisation. Ces liaisons devraient donc être plus proches d'une réaction de greffage que d'une liaison résultant d'une adsorption sur les sites actifs du carbone.
- Propriétés physiques permettant une utilisation aisée en application industrielle pour le traitement de pièces réelles en carbone.

- Réactivité une fois greffé sur le carbone avec d'autres précurseurs de céramiques.
- Transformation des "complexes" ainsi obtenus en **céramiques nanocomposites**.

Peu de candidats dans les composés organosiliciés peuvent répondre à l'ensemble de ces critères, nécessitant une réactivité avec le carbone à basse température et ne réservant qu'à plus haute température leur affinité pour d'autres précurseurs de céramiques.

Pour répondre à ces critères, nous proposons des composés organosiliciés à silicium hypervalent. Nous avons choisi les silatranes qui présentent la particularité de posséder une structure cage (cf Fig. I. 12), les chaînes organiques étant liées au silicium par des atomes d'oxygène ou d'azote. Ces composés peuvent avoir différents substituants R ce qui

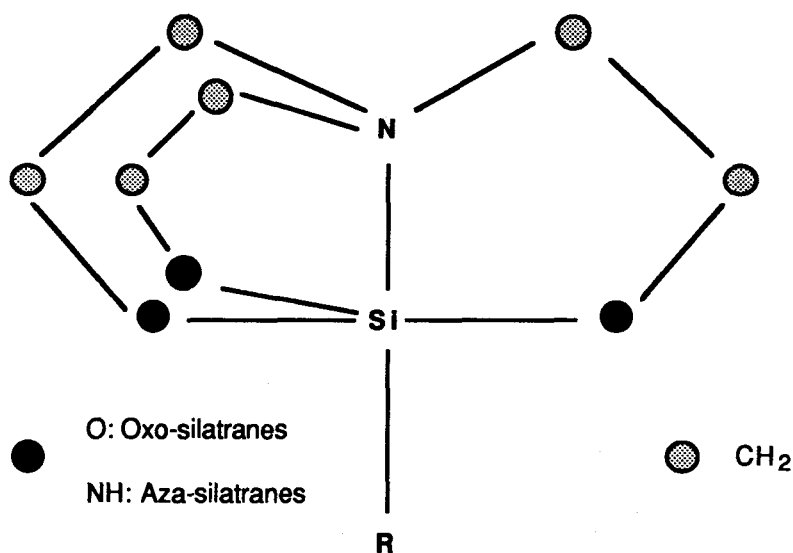


Figure I. 12

permet de moduler leur réactivité chimique. Par ailleurs, les travaux de M. Imbenotte effectués au Laboratoire [28] ont montré que la cage possède des propriétés complexantes intéressantes.

1.3) Données générales sur les silatranes

1.3.1) Structure des silatranes

1.3.1.1) Les oxo-silatranes

On connaît depuis les premiers travaux de C.L. Frye en 1961 [29] les dérivés du 2,8,9 trioxa-5-aza-1-silatricyclo[3.3.3.0^{1,5}] undécane, que nous appellerons dorénavant, par souci de simplification, des oxo-silatranes. La figure I. 12 montre la structure d'un oxo-silatrane. C'est une structure cage comportant un silicium pentacoordiné. Les substituants portés par le silicium connus actuellement sont nombreux, tels des substituants alkyles ou aromatiques, eux-même substitués ou non, alcoxy, halogènes, hétérocycles, etc...

La proposition de C.L. Frye [29], dès 1961, d'un silicium pentacoordiné est confirmée quelques années plus tard par F.P. Bør [30], qui procède à une analyse radiocristallographique très détaillée des oxo-silatranes. Bien que cette analyse montre que le silicium et les trois oxygènes des cycles sont quasiment coplanaires, on pense encore que la liaison Si-N est de type dative (travaux de M.G. Voronkov et C.L. Frye) [31-32]. L'existence d'une liaison Si-N intra-moléculaire a été mise en évidence par des études spectroscopiques. M.G. Voronkov a eu recours à plusieurs techniques, parmi lesquelles on peut citer la mesure du moment dipolaire [33], la RMN de ¹⁵N [34], ou encore l'analyse radiocristallographique [35]. Il en déduit que la force de la liaison Si-N dépend de la nature du substituant porté par l'atome de silicium.

En 1980, les travaux de G. Wu et K. Lu [36-38], en spectroscopie Raman de l'hydro, du fluoro, du méthyl et du vinyl oxo-silatrane [39], et en RMN de ¹⁵N [40] et du ²⁹Si [41] ont confirmé cette hypothèse.

En 1983, M. Imbenotte, à la suite d'une étude plus théorique sur les oxo-silatranes, à partir des données spectroscopiques Infra-Rouge et Raman et la RMN de ¹H, ¹³C, ²⁹Si, ¹⁵N; prouve que les oxo-silatranes possèdent une liaison Si-N sigma dont la force et la longueur

dépendent de la nature du radical lié au silicium. Il est intéressant de noter que malgré cette liaison relativement forte, l'azote conserve son caractère basique. On peut former sans difficulté le chlorhydrate d'oxo-silatrane, mais dans ce cas, la liaison Si-N se rompt. L'azote qui était en position endo prend une position exo et le silicium voit son hybridation passer de dsp^3 (bipyramide à base triangulaire) à sp^3 (tétraèdre) (cf Fig. I. 13).

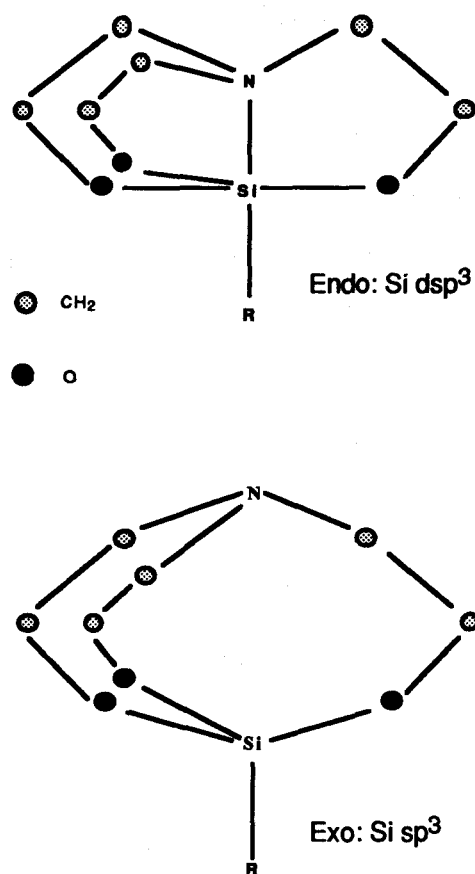


Figure I. 13

1.3.1.2) Les aza-silatrane

Le squelette des dérivés du 2,5,8,9-tétraazasilatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undécane (cf Fig. I. 12) (ou plus simplement des aza-silatrane) est identique à celui des oxo-silatrane. Ces deux familles de molécules ne diffèrent que par la présence de groupements NH à la place des atomes d'oxygène. La première synthèse a été effectuée par E.Y. Lukevits en 1977 [42]. C'est d'ailleurs lui qui a établi la structure avec liaison Si-N intra-cage. Il a utilisé pour cela la RMN de 1H et la mesure du moment dipolaire par une méthode qu'il a lui-même mise au point. Les résultats trouvés confirment la présence de cette liaison, qui là aussi, dépend de l'électronégativité du radical lié au silicium. Une étude de la fragmentation de la molécule par spectrométrie de masse haute résolution [43] montre également la présence de cette liaison Si-N intra-cage, qui confère à la cage silatranique une certaine stabilité puisque c'est le pic le plus intense de tout le spectre.

1.3.2) Propriétés des silatranes

Les seules applications connues avant ce travail concernent les oxo-silatranes. Les plus importantes sont décrites par M.G. Voronkov [44] et sont d'ordre biologique. On peut citer l'augmentation de la rapidité de cicatrisation des blessures et des brûlures, l'amélioration de la production de la soie chez le ver à soie, l'augmentation du rendement dans la culture du riz, ou encore les succès obtenus dans les traitements contre l'alopécie. Il est plus que probable que le pouvoir complexant des silatranes vis-à-vis des cations alcalins, montré pour la première fois au Laboratoire par M. Imbenotte [28], joue un rôle primordial dans ces mécanismes biologiques. La grande variabilité de la toxicité des silatranes selon le radical porté par l'atome de silicium est sûrement en relation avec la polarité de la liaison Si-N, qui dépend elle aussi du substituant. Par exemple, pour la souris blanche, la Dose Léthale 50 du méthyl-oxo-silatrane est de 3000 mg/kg, alors qu'elle est de 0,3 mg/kg pour le phényl-oxo-silatrane [44].

1.3.3) Diversité des procédés

Enfin, un autre avantage non négligeable des silatranes vient de leur nature organique: les caractéristiques physiques des silatranes dépendant du radical (cf Tableau I.14), on pourra opérer en milieu fondu (l'éthoxy-oxo-silatrane fond à 102°C), en phase vapeur (l'hydro-oxo-, l'hydro-aza- et le méthyl-aza-silatrane subliment tous à des températures inférieures

Nom	Ethoxy-oxo-silatrane	Méthyl-oxo-silatrane	Hydro-oxo-silatrane	Hydro-aza-silatrane	Méthyl-aza-silatrane
Température de fusion	102°C	152°C	Sublime à 255°C	80°C	115°C
Température de sublimation sous 10^{-2} torr	180°C	—	140°C	Bout à 90°C	110°C

Tableau I. 14

à 140°C sous 10^{-2} torr), également sous pression dans le cas où la perte d'éléments volatils dans des pyrolyses menées sous pression atmosphérique serait trop importante, et bien sûr en solution, mais cette dernière voie est délicate à mettre en œuvre avec les azasilatranes, ceux-ci étant très sensibles aux traces d'eau contenues dans les solvants.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J.B. Donnet and R.C. Bansal, Carbon Fibers, p 324, Dekker éd.
- 2) P-J. Lamicq, Journal de Chimie Physique, 1984, 81, 11/12
- 3) S.C. Bennett and D.J. Johnson, Proc. Fifth London Carbon and Graphite Conf., Vol 1, Soc. Chem. Ind., London, 1978, p 377
- 4) A. Oberlin, Extended Abstracts, 15th Carbon Conference, Philadelphia, 1981, p 288-289
- 5) P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome VIII, 1^{er} fascicule, pp 323, Masson, 1968
- 6) P.L. Walker, F. Rusinko and L.G. Austin, Advances Catalys, 11, 133, 1959
- 7) T.J. Clark, R.E. Woodley et D.R. de Halas, In Nuclear Graphite R.E. Nightingale Academic Press p 387, 1962
- 8) X. Duval, J. Chim. Phys., 58, 3, 1961
- 9) H.E. Armstrong, J. Soc. Chem. Ind., 24, 475, 1905
- 10) T.F.E. Rhead et R.V. Wheeler, J. Chem. Soc., 101, 831 et 846 (1912) et 103, 461 et 1210 (1913)
- 11) J.D. Watt et R.E. Franklin, Nature 180, 1190, 1957

- 12) J.D. Watt et R.E. Franklin, Industrial Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., London, p 321, 1958
- 13) N.R. Laine, F.J. Wastola, P.L. Walker Jr, J. Phys. Chem., 67, 2030, 1963
- 14) D. Graham, J. Phys. Chem. 61, 1310, 1957
- 15) J. Lahaye, P. Ehrburger, G. Prado and P. Soulard, Newcastle upon Tyne, Proc. Carbon 1988, 322-324
- 16) D.W. Mc Kee, Carbon, 10, 491-497, 1972
- 17) D.W. Mc Kee, C.L. Spiro, E.J. Lamby, Carbon, 22, 285, 1984
- 18) D.W. Mc Kee, C.L. Spiro, E.J. Lamby, Carbon, 22, 507-511, 1984
- 19) P. Ehrburger, P. Baranne, J. Lahaye, Carbon, 24, 495-499, 1986
- 20) D.W. Mc Kee, Carbon, 25, 4, 551-557, 1987
- 21) R. Naslain, J.Y. Rossignol, P. Hagenmuller, F. Christin, L. Héraud, J.J. Choury, Revue de Chimie Minérale, 18, 544, 1981
- 22) W.J. Lackey, A.W. Smith, D.J. Twait, Ceram. Eng. Sci. Proc, 2, 1988
- 23) E.V. Clougherty, R.L. Pober, L. Kaufman, Trans. Met. Soc. AIME, 242, 6, 1077-82, 1968
- 24) J.R. Strife and J.E. Sheehan, Ceramic Bulletin, 67, 2, 1988
- 25) Thèse G. Passemard, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1983
- 26) W.P. Hoffman and P. Ehrburger, Proc. Carbon 86, Baden-Baden p 338-340
- 27) J.W. Herrick, P.E. Grüber Jr and F.T. Mansur, Surface Treatments for Fibrous Carbon Reinforcements, AFML-TR-66-178 Part I, Air Force Materials Laboratory (July 1966)

- 28) Thèse M. Imbenotte, USTLFA, Lille, 1983
- 29) C.L. Frye, G.E. Vogel, J.A. Hall, J. Am. Chem. Soc., 83, 996, 1961
- 30) a) J.W. Turley, F.P. Boer, J. Am. Chem. Soc, 1968, 90, 4026
b) F.P. Boer, J.W. Turley, J.J. Flynn, J. Am. Chem. Soc, 1968, 90, 5102
c) J.W. Turley, F.P. Boer, J. Am. Chem. Soc, 1969, 91, 4129
d) F.P. Boer, J.W. Turley, J. Am. Chem. Soc, 1969, 91, 4134
- 31) M.G. Voronkov, I.B. Mazheika, G.I. Zelchan, Khim. Geterosikl. Soedin. Akad. Naut. Latv. SSR, 1, 58, 1965
- 32) C.L. Frye, G.A. Vincent, W.A. Finzel, J. Am. Chem. Soc., 93, 25, 1971
- 33) B. Mazheika, L.I. Libert, E. Lukevits, and M.G. Voronkov, Khimiya Geterot. Soedinenii, 4, 3, 561-562, 1968
- 34) V.A. Pestunovitch, B.Z. Shterenberg, E.T. Lippmaa, M.Ya. Myagi, M.A. Alla, S.N. Tandura, V.P. Baryshok, L.P. Petukhov, M.G. Voronkov, Dok. Akad. Nauk. SSSR, 258, 6, 1410-13, 1981
- 35) A. Kemme, J. Bleidelis, V.A. Pestunovitch, V.P. Baryshok, M.G. Voronkov, Dok. Akad. Nauk SSSR, 243, 3, 688-91, 1978
- 36) J. Wang, F. Maio, K. Lu, Y. Wu, G. Wu, S. Dou, Jiegou Huaxue 1986, 5, 2, 78-82
- 37) G. Wu, Huaxue Shiji, 1982, 2, 78, 112-3
- 38) G. Wu, K. Lu, Y. Wu, Fundam. Res. Organomet. Chem. Proc. China-Jpn-U.S. Trilateral Semin. Organomet. Chem. 1st 1980 (Pub. 82) 737-42
- 39) H. Liu, X. Liang, Y. Wu, K. Lu, G. Lu, Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi 1985, 5 (2), 28, 3160
- 40) J. Zhu, X. Sun, H. Wu, L. Jiang, B. Chen, G. Wu, Huaxue Xuebao, 1985, 43, (12), 1151-4

- 41) G. Xu, E. Li, K. Lu, Y. Wu, G. Wu, X. Chen, Kexue Tongbao (Foreign. Lang. Ed) 1985, 30, (1), 58-61
- 42) E.Y. Lukevits, G.I. Zelchan, I.I. Solomennikova, E.E. Liepin'sh, I.S. Yankovska, I.B. Mazheika, Zhurnal Obshchei Khimii, 47, 1, 109-12, 1977
- 43) I.B. Mazheika, A.P. Gaukhman, I.S. Yankovska, G.I. Zelchan, I.I. Solomennikova, E.Y. Lukevits, Zhurnal Obshchei Khimii, 48, 12, 2722-27, 1978
- 44) M.G. Voronkov, Topics in Current Chemistry - Bioactive Organo-Silicon Compounds, Springer-Verlag, 1979, pp 79

CHAPITRE 2

Etude de la réactivité des silatranes envers les sites actifs du carbone

Comme nous voulons protéger le substrat carboné par un revêtement qui lui soit lié chimiquement, il nous fallait, dans une première étape, vérifier la réactivité des silatranes envers les sites actifs du carbone. Nous avons donc modélisé et mis en évidence, par Analyse Enthalpique Différentielle et par spectroscopie Infra-Rouge, la réaction entre un silatrane et trois types de sites actifs que l'on trouve en surface d'un carbone graphitique. Ensuite, nous verrons comment nous avons réussi, par diverses méthodes, à caractériser la réaction entre silatrane et différents types de substrats carbonés. En particulier, l'étude menée sur HOPG permet d'affirmer que l'on a bien une réaction au niveau des sites actifs et non pas sur l'ensemble du substrat.

Le but de ce chapitre est de caractériser les réactions de greffage pouvant se produire entre un substrat carboné que l'on veut protéger de l'oxydation et des silatranes. Ces greffages sont susceptibles de se produire grâce à l'existence de sites actifs sur le matériau carboné. Néanmoins, bien que le nombre de ces sites actifs soit assez élevé pour permettre l'oxydation du carbone, il est trop faible pour donner lieu à des réactions caractérisables par des méthodes macroscopiques.

Nous avons donc été amenés à modéliser ces réactions afin non seulement de caractériser une réaction de greffage, mais également d'en maîtriser leur mode opératoire, et de sélectionner la ou les molécules de silatranes les plus adéquates.

La figure II. 1, établie d'après J.B. Donnet [1] montre les principales fonctions chimiques constituant les sites actifs de la surface d'un matériau carboné.

Nous nous sommes donc tout d'abord intéressés pour notre modélisation à des molécules organiques cibles comportant une de ces fonctions, puis ensuite à des substrats carbonés de moins en moins riches en sites actifs afin d'étudier finalement les greffages sur un pseudo monocristal de graphite (HOPG).

Pour caractériser les réactions de greffage, notre démarche nous a donc conduit de méthodes macroscopiques classiques relevant de l'étude des réactions chimiques à des méthodes plus fines relevant de l'étude des surfaces.

Groupes oxygénés en surface du carbone et leurs produits de décomposition

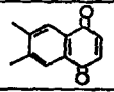
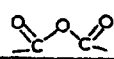
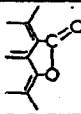
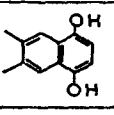
Groupes fonctionnels	Structure	Produits de décomposition
Carbonyle		CO
Quinone		CO
Ether		CO
Anhydride carboxylique		CO + CO ₂
Lactone		CO ₂
Lactol		CO ₂ + H ₂ O
Acide carboxylique		CO ₂ + H ₂ O
Phénol		CO + H ₂ O
Hydroquinone		CO + H ₂ O
Aldéhyde		CO + H ₂ O

Figure II. 1

2.1) Modélisation à partir de molécules organiques cibles.

Comme fonctions pour nos molécules cibles, nous avons sélectionné les fonctions acide carboxylique, phénol et quinone, qui sont celles que l'on trouve en plus grand nombre à la surface d'un carbone.

De plus, pour modéliser au mieux les réactions, nous avons recherché des molécules à point de fusion élevé afin de tenter de rester le plus longtemps possible dans le domaine des réactions solide/solide, les substrats carbonés sur lesquels nous travaillons étant tous solides.

Les trois molécules choisies sont donc l'hydroquinone, l'anthraquinone et l'acide anthracène-9-carboxylique, dont les caractéristiques physiques sont reportées dans le tableau II. 2.

Comme silatrane, deux raisons nous ont amenés à choisir l'hydro-oxo-silatrane: par rapport à un aza-silatrane, nous avons comme unique site réactionnel la liaison Si-H (nous verrons plus loin qu'avec les aza-silatrane, les groupements NH sont probablement réactifs), et parmi les oxo-silatrane, la liaison Si-H offre l'avantage d'avoir une fréquence de vibration en Infra-Rouge (2090 cm^{-1}) qui la situe dans une fenêtre peu encombrée.

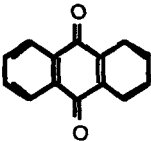
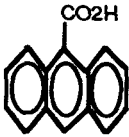
Nom	Hydroquinone	Anthraquinone	Acide anthracène-9-carboxylique
Formule			
Point de fusion	173-4°C	286°C	214-7°C
Point d'ébullition	285°C	380°C	—

Tableau II. 2 [2]

Ainsi, sa présence ou son absence sont facilement discernables.

De plus, cette liaison Si-H possède une grande réactivité. On sait, par exemple, qu'au cours de la réaction de synthèse de l'hydro-oxo-silatrane, il faut prendre soin d'éliminer l'éthanol qui se forme sous peine de voir celui-ci réagir avec l'hydro-oxo-silatrane pour donner de l'éthoxy-oxo-silatrane. Cette réactivité se voit aussi à travers les différentes méthodes de synthèses du chloro-oxo-silatrane: toutes ces synthèses reposent sur une réaction d'échange entre le radical hydro du silatrane et un chlorure provenant soit du chlorotriphénylméthane comme le préconise M.G. Voronkov [3], soit de la N-chlorosuccinimide ou même beaucoup plus simplement du chlorure d'hydrogène réagissant sur de l'hydro-oxo-silatrane en solution dans du chloroforme comme l'explique C.L. Frye [4].

Nous avons utilisé deux techniques pour cette étude: l'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) pour observer les réactions entre les produits, puis la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour analyser le produit final.

Pour l'analyse par AED, les produits ont été broyés de manière à avoir une surface de contact (donc de réaction) la plus importante possible. Les AED ont été effectuées sous atmosphère d'argon, pour éviter l'oxydation des produits par l'oxygène atmosphérique.

Pour chaque molécule modèle, nous présentons les courbes suivantes:

- AED de la molécule modèle
- AED du mélange

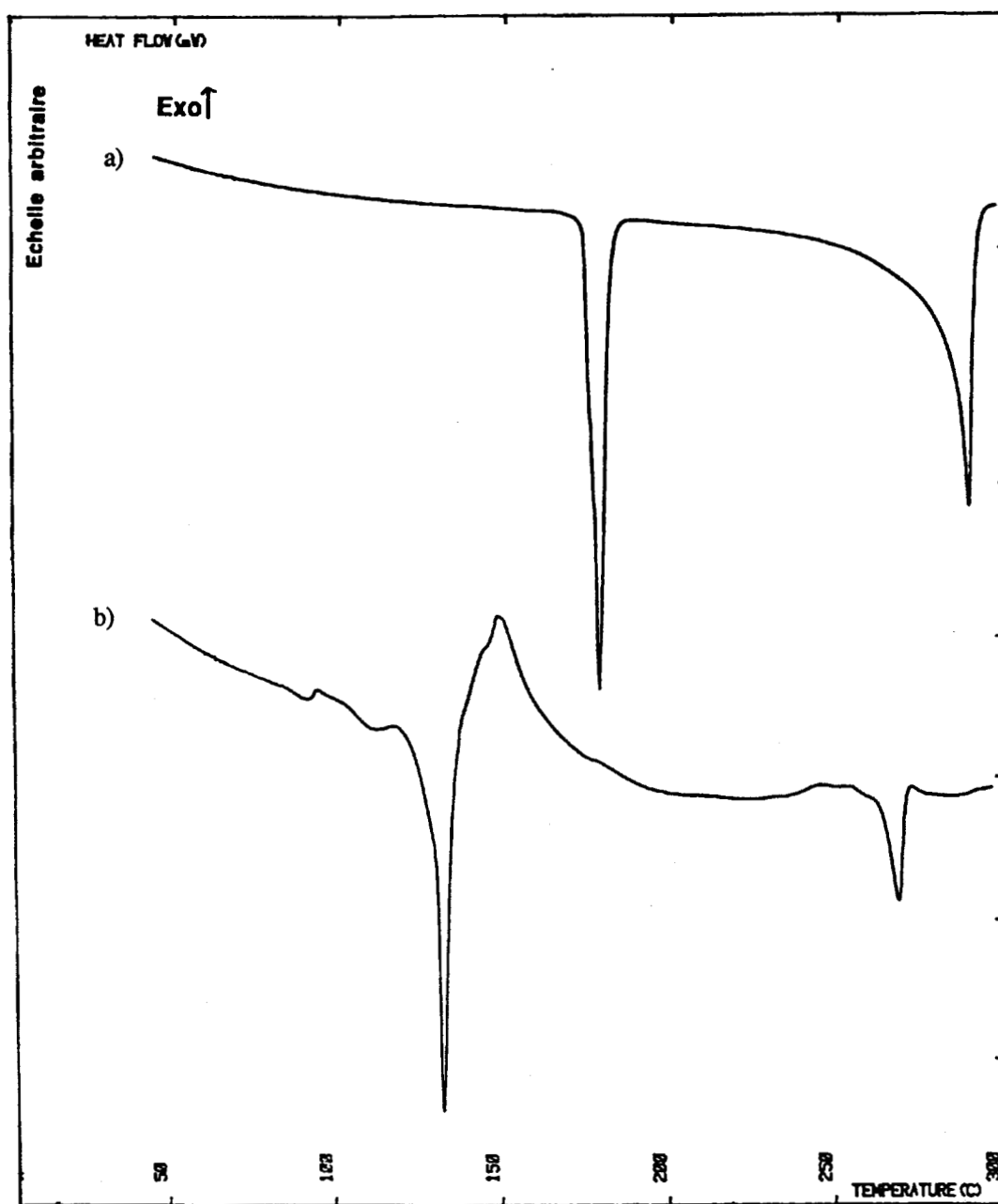
- Spectre Infra-Rouge de l'hydro-oxo-silatrane
- Spectre Infra-Rouge de la molécule modèle
- Spectre Infra-Rouge du mélange après AED

Nous rappelons que l'AED de l'hydro-oxo-silatrane seul donne pour unique phénomène un pic endothermique de sublimation à 255°C (cf Annexe A).

2.1.1) Réaction avec l'hydroquinone

2.1.1.1) Etude par AED

La courbe d'AED de l'hydroquinone seul présente deux pics endothermiques: la fusion du produit à 185°C, puis son ébullition à 285°C (cf Fig. II. 3).



a) Courbe d'AED de l'hydroquinone

b) Courbe d'AED du mélange hydroquinone/hydro-oxo-silatrane

Figure II. 3

Pour l'AED du mélange, la proportion est de 1,6 mole d'hydro-oxo-silatrane pour une mole d'hydroquinone, soit un large excès par rapport à une seule fonction phénol. Le mélange des deux produits fond à 140°C, ce qui est attribuable à un phénomène d'eutexie, mais le pic de fusion est aussitôt suivi d'un pic exothermique de réaction. A 255°C, on a la sublimation de l'excès d'hydro-oxo-silatrane. D'après l'intégration de ce pic, le quart du silatrane n'a pas réagi. On a donc eu réaction de 1,2 mole d'hydro-oxo-silatrane pour une mole d'hydroquinone, montrant une réactivité des deux fonctions de l'hydroquinone.

2.1.1.2) Etude par Infra-Rouge

Le résidu de l'AED est analysé par Infra-Rouge. On remarque que la raie caractéristique de la liaison Si-H qui se situe à 2090 cm^{-1} est absente, alors que les raies du motif silatranique dans la zone 1600-400 cm^{-1} sont toujours présentes, ainsi que celles de l'hydroquinone (cf Fig. II. 4).

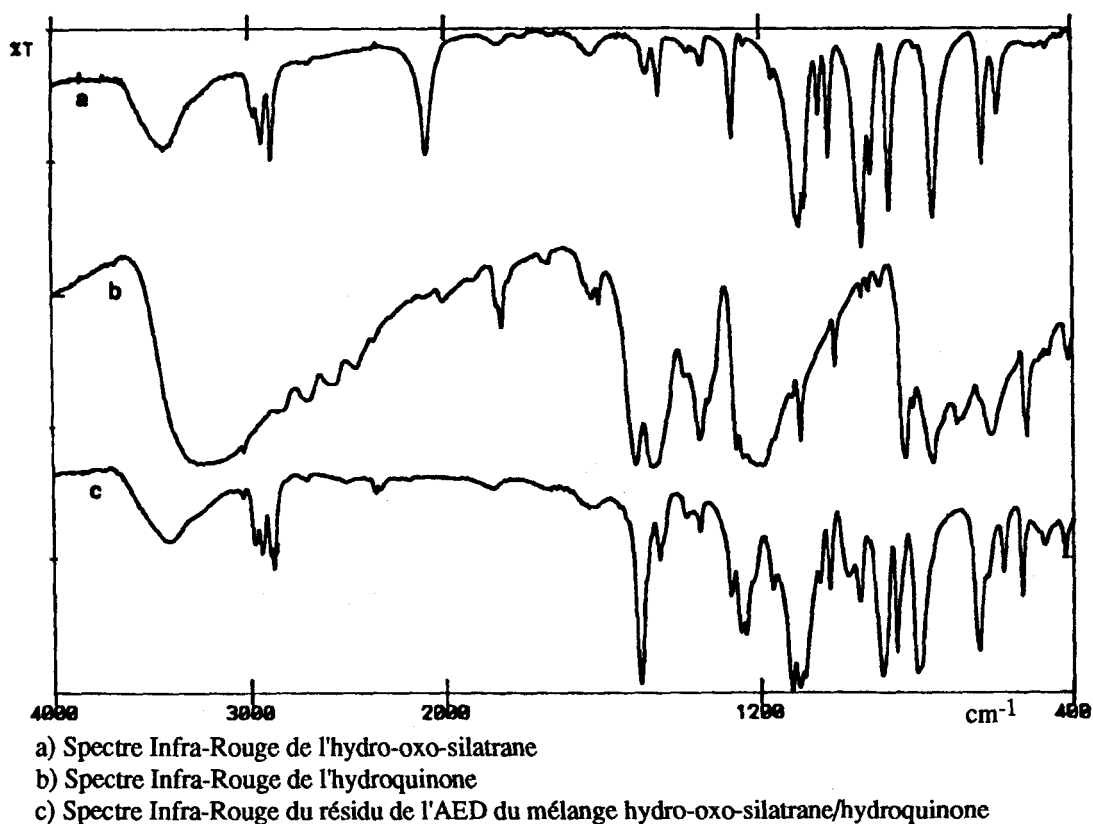


Figure II. 4

Si l'on détaille cette zone, on note que les raies du silatrane subissent un léger décalage: la ν_s Si-O passe de 633 à 648 cm^{-1} ; la ν_{as} Si-O de 755 à 798 cm^{-1} , l'importance de ce décalage confirmant la perturbation de l'environnement de l'atome de silicium. La ν C-N à 910 cm^{-1} n'est plus visible car elle est masquée du fait de la largeur de la raie à 886 cm^{-1} , tandis qu'une autre ν C-N passe de 865 à 886 cm^{-1} . La perturbation au niveau du silicium doit rejaillir sur l'azote, ce qui explique un décalage aussi grand pour cette fréquence. La raie à 936 cm^{-1} peut être attribuable à une liaison Si-H [4] ou une ν C-C [5-6]. Dans notre résidu d'AED, on ne trouve effectivement plus de raie à 936 cm^{-1} , mais on en voit une à 946 cm^{-1} , ce qui nous fait attribuer cette fréquence à une ν C-C. Il est curieux de noter que la ν Si-O de 1020 cm^{-1} n'est quasiment pas affectée: on la retrouve à 1022 cm^{-1} . De même, la ν C-C à 1049 cm^{-1} est encore visible sous forme d'un épaulement à 1048 cm^{-1} alors qu'une autre ν C-C passe de 1100 à 1120 cm^{-1} . La δ CH₂ ne subit, comme on pouvait s'y attendre, qu'un faible déplacement de 1349 à 1353 cm^{-1} . En ce qui concerne les ν CH₂, elles aussi ne sont guère perturbées puisque les trois fréquences relevées passent de 2975, 2936 et 2887 cm^{-1} à respectivement 2976, 2939 et 2880 cm^{-1} .

Signalons que M.G. Voronkov, en 1966 [6], a publié les spectres Infra-Rouge d'une dizaine d'oxo-silatrane (avec les radicaux H, CH₃, C₂H₅, CH=CH₂, CH(CH₃)₂, C₆H₅, OC₂H₅, OC₁₄H_{29-n}, OC₆H₅, et OC₆H₄CH_{3-p}). Or, parmi tous ces silatrane, les valeurs

que donne M.G. Voronkov pour le para-méthyl-phénoxy-oxo-silatrane sont très proches de celles que nous avons pour le résidu de notre AED entre l'hydro-oxo-silatrane et l'hydroquinone (cf Tableau II. 5). L'ensemble de ces résultats milite en faveur de la synthèse effective du para-hydroxy-phénoxy-oxo-silatrane.

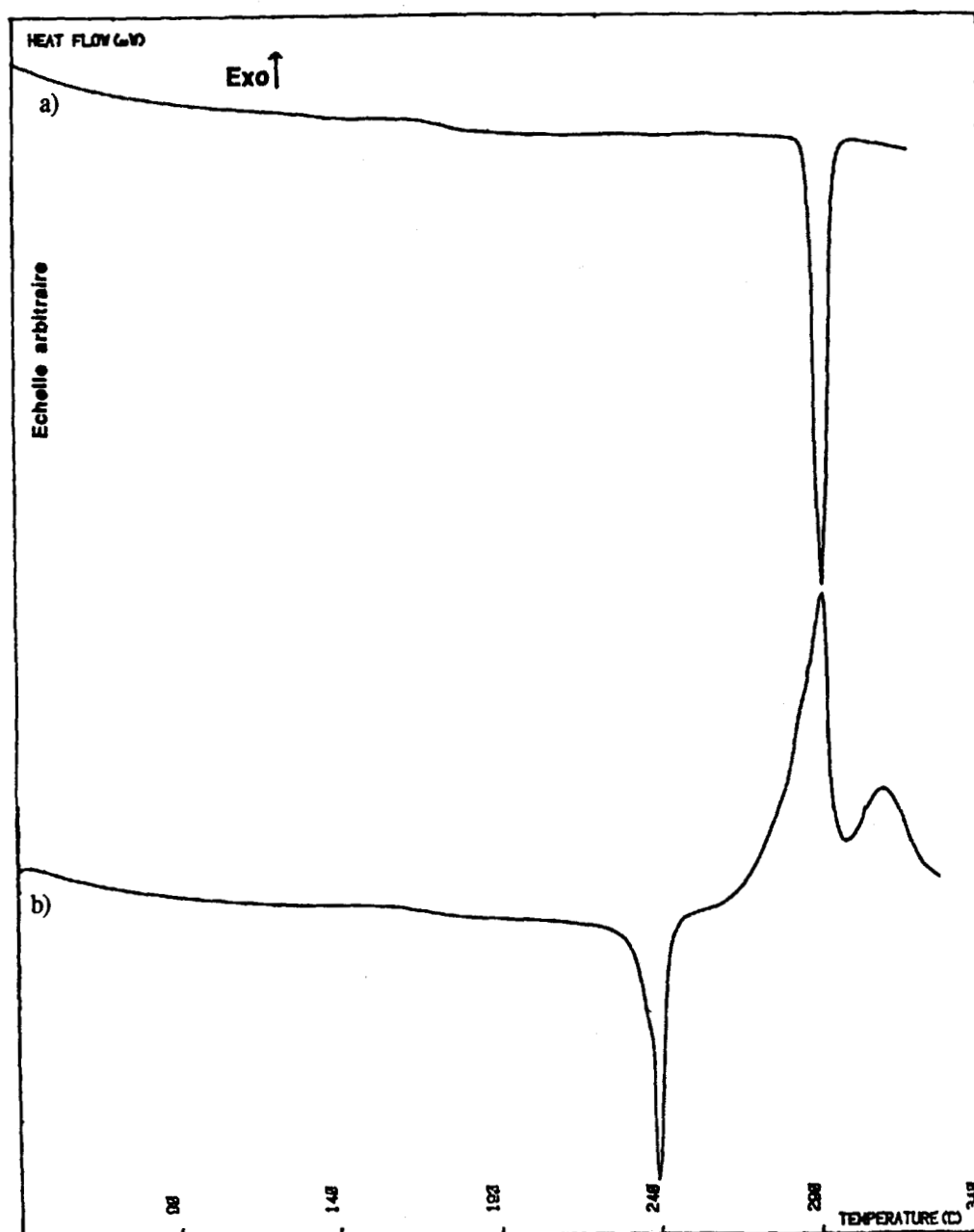
Hydro-oxo-silatrane	Résidu d'AED avec l'hydroquinone	Paraméthyl-phénoxy-oxo-silatrane	Attribution
592	582	582	ν Si-N
633	648	645	ν_s Si-O
755	798	795	ν_{as} Si-O
865	886	892	ν C-N
936	946	948	ν C-C
1020	1022	1022	ν Si-O
1049	1048	1050	ν C-C
1100	1120	1130	ν C-C
1349	1353	1358	δ CH ₂

Tableau II. 5

2.1.2) Réaction avec l'anthraquinone

2.1.2.1) Etude par AED

La courbe d'AED de l'anthraquinone seul ne montre que la fusion du produit à 290°C (cf Fig. II. 6). Pour l'AED du mélange, la proportion est de deux moles d'hydro-oxo-



a) Courbe d'AED de l'anthraquinone

b) Courbe d'AED du mélange anthraquinone/hydro-oxo-silatrane

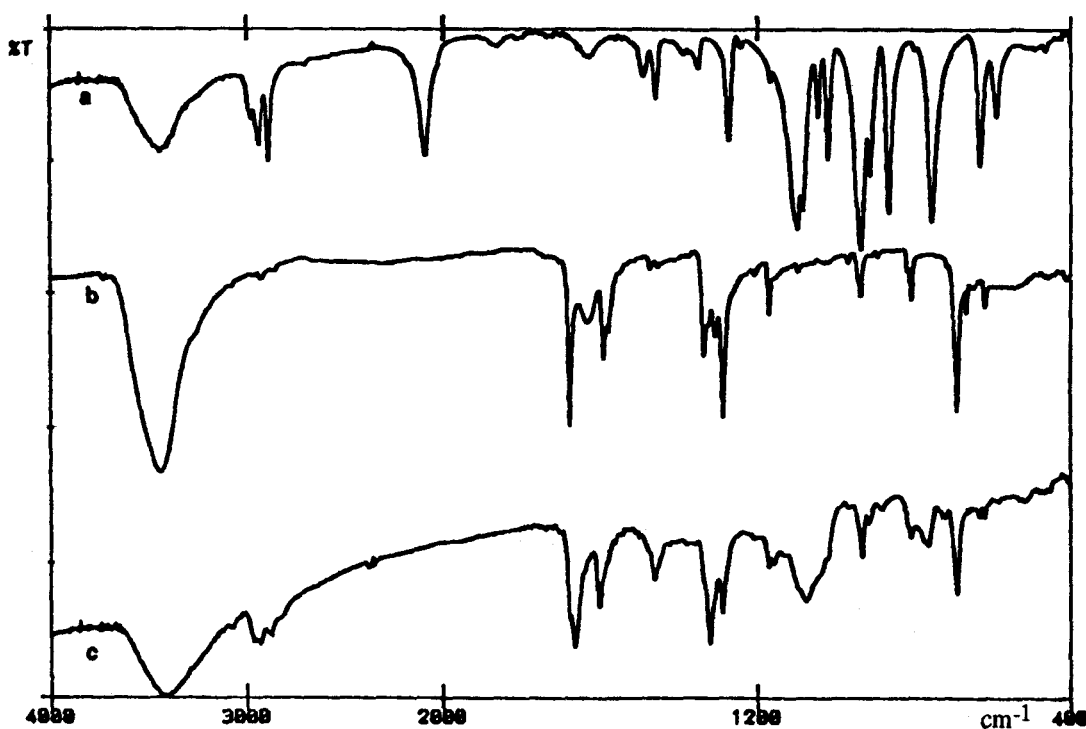
Figure II. 6

silatrane pour une mole d'anthraquinone. Le mélange fond à 240°C, toujours par phénomène d'eutexie, puis réagit à 290°C (pic exothermique).

2.1.2.2) Etude par Infra-Rouge

Comme pour l'hydroquinone, on remarque que la raie caractéristique de la liaison Si-H qui se situe à 2090 cm^{-1} est absente, alors que les raies du motif silatranique dans la zone 1600-400 cm^{-1} sont toujours présentes, ainsi que celles de l'anthraquinone (cf Fig. II. 7). Notons toutefois dans ce cas que la raie caractéristique de la liaison C=O qui est à 1676 cm^{-1} dans l'anthraquinone se trouve décalée à 1664 cm^{-1} dans le résidu du mélange passé en AED.

Les vibrations du squelette silatrane sont moins perturbées que dans le cas de l'hydroquinone: la ν_s Si-O passe de 755 à 766 cm^{-1} et la ν_{as} Si-O de 755 à 766 cm^{-1} , alors que la ν C-C passe de 936 à 933 cm^{-1} . En revanche, la δ CH₂ subit un assez fort décalage,



- a) Spectre Infra-Rouge de l'hydro-oxo-silatrane
- b) Spectre Infra-Rouge de l'anthraquinone
- c) Spectre Infra-Rouge du résidu de l'AED du mélange hydro-oxo-silatrane/anthraquinone

Figure II. 7

de 1349 à 1318 cm^{-1} , et deux des νCH_2 sont elles aussi fortement déplacées (de 2975 à 2962 cm^{-1} , et de 2887 à 2874 cm^{-1}), tandis que la raie à 2930 cm^{-1} ne bouge pas.

2.1.3) Réaction avec l'acide anthracène-9-carboxylique

2.1.3.1) Etude par AED

La courbe d'AED de l'acide anthracène-9-carboxylique seul ne montre que la fusion du produit à 225°C (cf Fig. II. 8). Pour l'AED du mélange, la proportion est de une mole

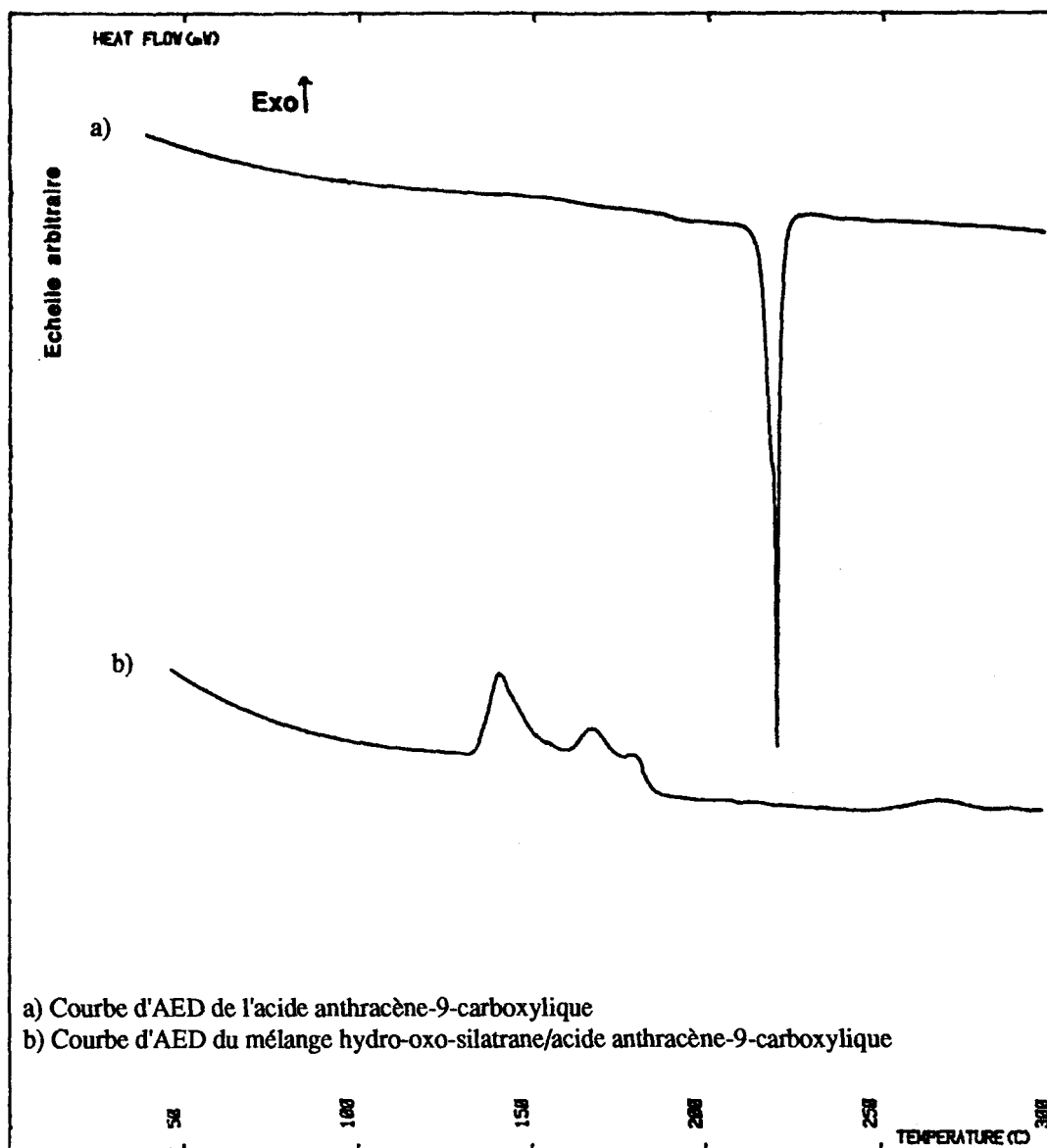


Figure II. 8

d'hydro-oxo-silatrane pour une mole d'acide anthracène-9-carboxylique. Ici, il n'y a pas de fusion du mélange, mais une zone réactionnelle exothermique qui s'étend de 140 à 190°C. On a donc là une réaction solide/solide. La réaction est totale puisqu'on ne voit ni fusion d'excès d'acide anthracène-9-carboxylique, ni sublimation d'excès d'hydro-oxo-silatrane.

2.1.3.2) Etude par Infra-Rouge

Comme pour l'hydroquinone et l'antraquinone, on remarque que la raie caractéristique de la liaison Si-H qui se situe à 2090 cm^{-1} est absente, alors que les raies du motif silatranique dans la zone $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ sont toujours présentes, ainsi que celles de l'acide anthracène-9-carboxylique (cf Fig. II. 9). Notons toutefois que là aussi, la raie caractéristique de la liaison C=O qui est à 1680 cm^{-1} dans l'acide anthracène-9-carboxylique se trouve décalée à 1695 cm^{-1} dans le résidu du mélange passé en AED. De plus, les déplacements de la ν_s Si-O de 633 à 646 cm^{-1} et de la ν_{as} Si-O de 755 à 743 cm^{-1} sont l'indice d'une forte perturbation du silicium. Les ν C-N, elles, sont beaucoup moins

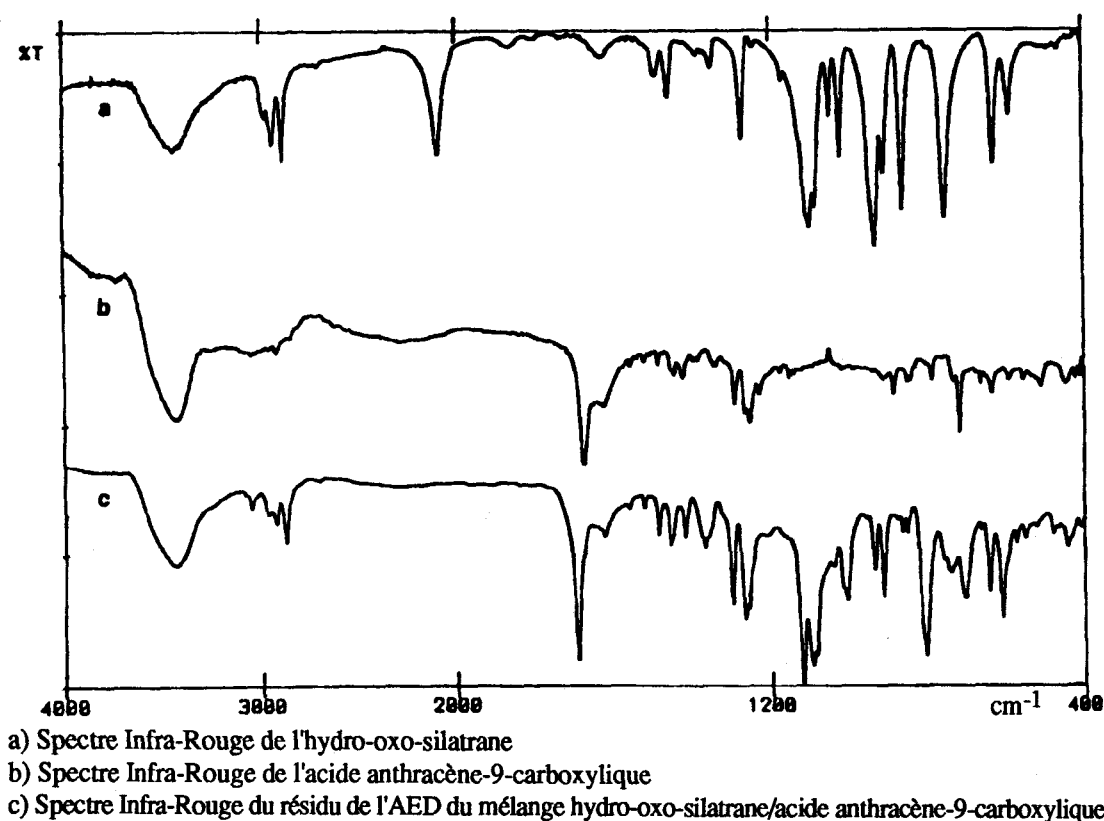


Figure II. 9

touchées: elles passent de 865 à 867 cm^{-1} et de 910 à 917 cm^{-1} . La ν C-C est également peu décalée, de 936 à 940 cm^{-1} . La ν Si-O à 1020 se retrouve à 1009 cm^{-1} , et la ν C-C à 1100 passe à 1119 cm^{-1} . La δ CH₂ voit sa fréquence passer de 1349 à 1366 cm^{-1} , alors que les ν CH₂ passent respectivement de 2975, 2930 et 2887 cm^{-1} à 2962, 2936 et 2876 cm^{-1} . Une réaction a donc lieu entre la C=O de l'acide anthracène-9-carboxylique et la Si-H du silatrane.

L'ensemble de ces résultats montre que la réactivité du silatrane permet des réactions avec une "sonde" organique. Cette réaction se fait sans nul doute avec le radical du silatrane. Nous rappelons que nous avons toujours noté, pour chaque molécule-sonde, un glissement des vibrations carbone-oxygène des fonctions organiques vers des fréquences plus basses, ce qui implique une participation de ces atomes d'oxygène dans des liaisons avec le silatrane.

Ce point étant acquis, nous avons poursuivi cette étude en prenant des composés plus complexes tels que l'oxyde graphitique pour mettre en évidence des réactions de greffage.

2.2) Substrats carbonés

2.2.1) L'oxyde graphitique

2.2.1.1) Rappel bibliographique

C'est B.C. Brodie [7] qui, en 1855, prépare le premier de l'oxyde graphitique qu'il nomme d'ailleurs acide graphitique. C'est un solide jaune brun obtenu par l'oxydation du graphite avec du chlorate de potassium dans l'acide nitrique concentré maintenu à 60°C pendant plusieurs jours, puis lavé à l'acide nitrique dilué. L'opération doit être renouvelée quatre à six fois. Cet important laps de temps a amené les chercheurs suivants à mettre au point des méthodes plus rapides. Ainsi, L. Staudenmaier [8] remplace l'acide nitrique par le mélange H₂SO₄ concentré/ HNO₃ fumant et ne fait que deux oxydations successives, la

première avec KClO_3 , la deuxième avec KMnO_4 .

En 1957, W.S. Hummers [9] brevète une méthode plus rapide. Le graphite est mis en suspension dans de l'acide sulfurique additionné de NaNO_3 . En maintenant le mélange à 0°C , on ajoute KMnO_4 et on laisse une heure à 35°C . Ensuite, une dilution à l'eau permet de terminer la réaction en un quart d'heure à 98°C . Il élimine KMnO_4 et MnO_2 formés par rinçage à l'eau oxygénée. Il suffit alors de sécher sous vide à 40°C .

La structure de l'oxyde graphitique est assez compliquée: U. Hofmann et al. [10] estiment que les couches carbonées restent planes (cf Fig. II. 10), bien que les atomes de carbone ne gardent pas une structure aromatique.

A. Clauss, au contraire [11], pense que la couche carbonée est plissée (cf Fig. II. 11). Mais cette hypothèse est difficile à vérifier par Rayons X, car si la liaison C-

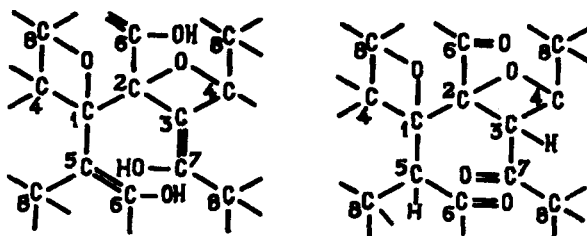


Figure II. 10

C aliphatique a une longueur de $1,53 \text{ \AA}$, le gauchissement du plan carboné lui donne une distance apparente sur le plan de la couche de $1,45 \text{ \AA}$; tandis qu'une liaison C-C aromatique dans le graphite est de $1,42 \text{ \AA}$.

Une formule brute possible, d'après U.

Hofmann, serait $\text{C}_8\text{O}_2(\text{OH})_2$, ce qui

permet de penser que l'oxyde

graphitique présente une importante densité de sites actifs, ce qui rend possible l'utilisation de méthodes d'investigation macroscopiques comme la spectroscopie Infra-Rouge et l'Analyse Enthalpique Différentielle.

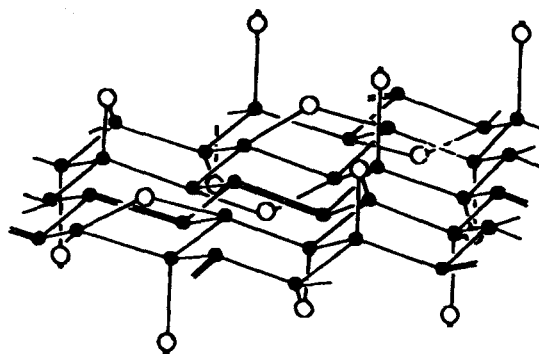


Figure II. 11

2.2.1.2) Synthèse de l'oxyde graphitique

L'oxyde graphitique que nous avons utilisé a été synthétisé de la manière suivante: on fait réagir pendant deux jours deux grammes de graphite de Madagascar de granulométrie

inférieure à 0,20 μm avec 50 ml de H_2SO_4 95% et 30 ml de HNO_3 65%. On ajoute ensuite 8 grammes de KMnO_4 , et l'on maintient le mélange à 50°C pendant deux heures. On rince ensuite avec de l'eau oxygénée puis de l'eau distillée. On obtient une poudre de couleur marron, qui s'exfolie quand on la chauffe brutalement.

2.2.1.3) Etude de la réaction entre l'oxyde graphitique et l'éthoxy-oxo-silatrane

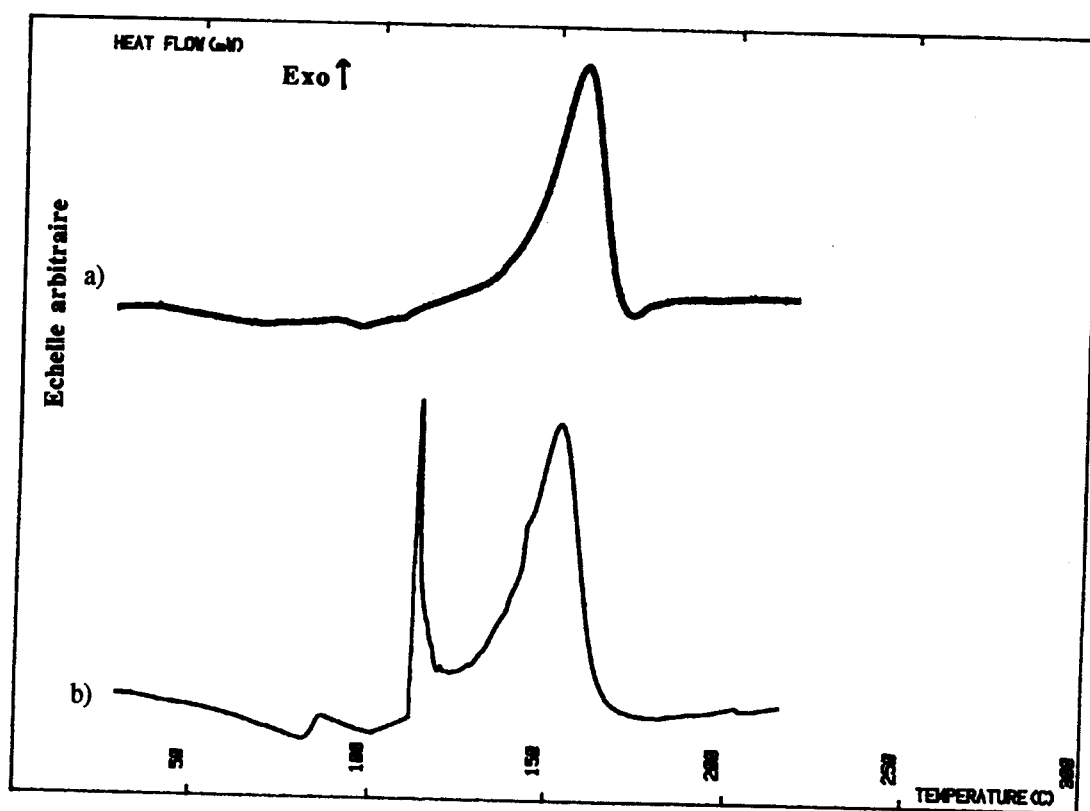
Etant donné que la température de décomposition de l'oxyde graphitique est assez basse (160°C), il était délicat de travailler avec l'hydro-oxo-silatrane, puisque ce produit a besoin d'être porté à au moins 150°C pour réagir avec des sites carbonés. Nous avons donc choisi l'éthoxy-oxo-silatrane.

α) Analyse Enthalpique Différentielle

La courbe d'AED de l'éthoxy-oxo-silatrane seul est donné en Annexe A.

Pour l'oxyde graphitique que nous avons synthétisé, le seul phénomène thermique observé est le pic exothermique de la décomposition du produit à 160°C, décomposition qui se fait d'ailleurs sans exfoliation, car nous avons choisi une vitesse de montée en température assez lente, de 1°C/mn.

Ne connaissant pas le nombre de sites actifs en surface de l'oxyde graphitique, nous avons travaillé avec un défaut de silatrane en masse par rapport à l'oxyde graphitique. Sur la courbe d'AED, on observe vers 80°C un très léger pic endothermique dû à la fusion de l'éthoxy-oxo-silatrane, puis un pic exothermique attribuable à une réaction à 115°C, et enfin le pic de décomposition de l'oxyde graphitique à 160°C (cf Fig. II. 12).



- a) Courbe d'AED de l'oxyde graphitique
 b) Courbe d'AED du mélange oxyde graphitique/éthoxy-oxo-silatrane

Figure II. 12

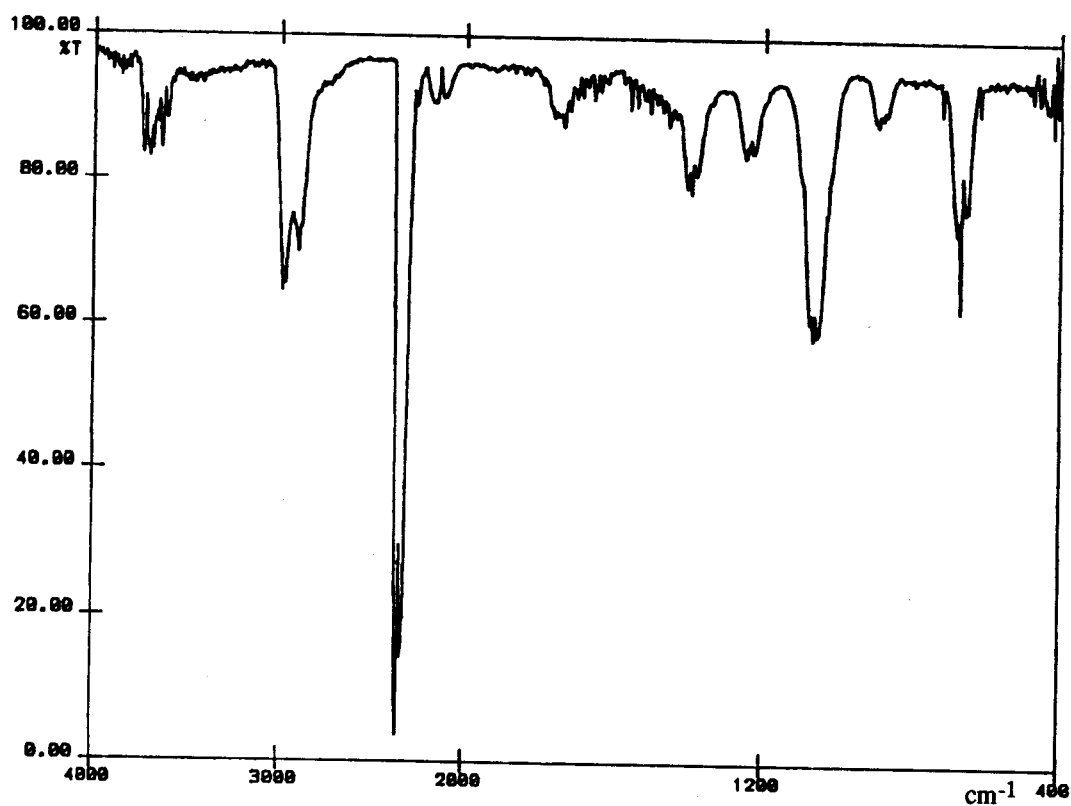


Figure II. 13

β) Spectroscopie Infra-Rouge

Pour confirmer cette réactivité, nous avons chauffé à 120°C dans un réacteur relié à une cellule à gaz, le mélange d'éthoxy-oxo-silatrane et d'oxyde graphitique pendant 20 minutes. Le gaz résultant de cette expérience est aisément identifiable comme étant de l'éthanol (cf Fig. II. 13). A cette température, l'éthoxy-oxo-silatrane est encore stable, et l'éthanol produit ne peut provenir que de la réaction avec l'oxyde graphitique.

Nous venons donc de voir que l'éthoxy-oxo-silatrane donne lieu à une réactivité avec les sites actifs de l'oxyde graphitique. Bien entendu, ce substrat est caractérisé par un grand nombre de ces sites. C'est pourquoi nous avons ensuite porté notre attention sur des substrats carbonés ayant un rapport sites/carbone beaucoup plus faible. Nous allons donc maintenant étudier la réactivité envers des noirs de carbone ayant différentes surfaces spécifiques.

	Monarch 1300
<u>2.2.2) Etude sur les noirs de carbone</u>	
	S BET (m ² /g) 560
	pH 2,5
	Diamètre des particules 13
	élémentaires (nm)
Le premier noir de carbone utilisé est le	C% 82,82
Monarch 1300. Sa surface spécifique est de	O% 12,08
560 m ² /g. Nous avons travaillé avec un	H% 0,74
échantillon préalablement analysé (cf Tableau	S% 0,85
II. 14) que nous a aimablement fourni le	Si% 0,06
Centre de Recherches sur la Physico-Chimie	Acide carboxylique (gr/nm ²) 0,46
des Surfaces Solides de Mulhouse.	Lactones (gr/nm ²) 0,28
	Phénols (gr/nm ²) 0,2
	Carbonyles (gr/nm ²) 0,05

Tableau II. 14

2.2.2.1) Etude de la réactivité avec le Monarch 1300

Pour nous assurer de la réactivité du Monarch 1300, nous avons, comme pour l'oxyde graphitique, chauffé de l'éthoxy-oxo-silatrane avec du Monarch 1300 à 120°C pendant 20

minutes. Le spectre Infra-Rouge du produit résultant de cette réaction est là aussi identifié comme étant de l'éthanol (cf Fig. II. 15), bien que la quantité d'éthanol dégagée soit

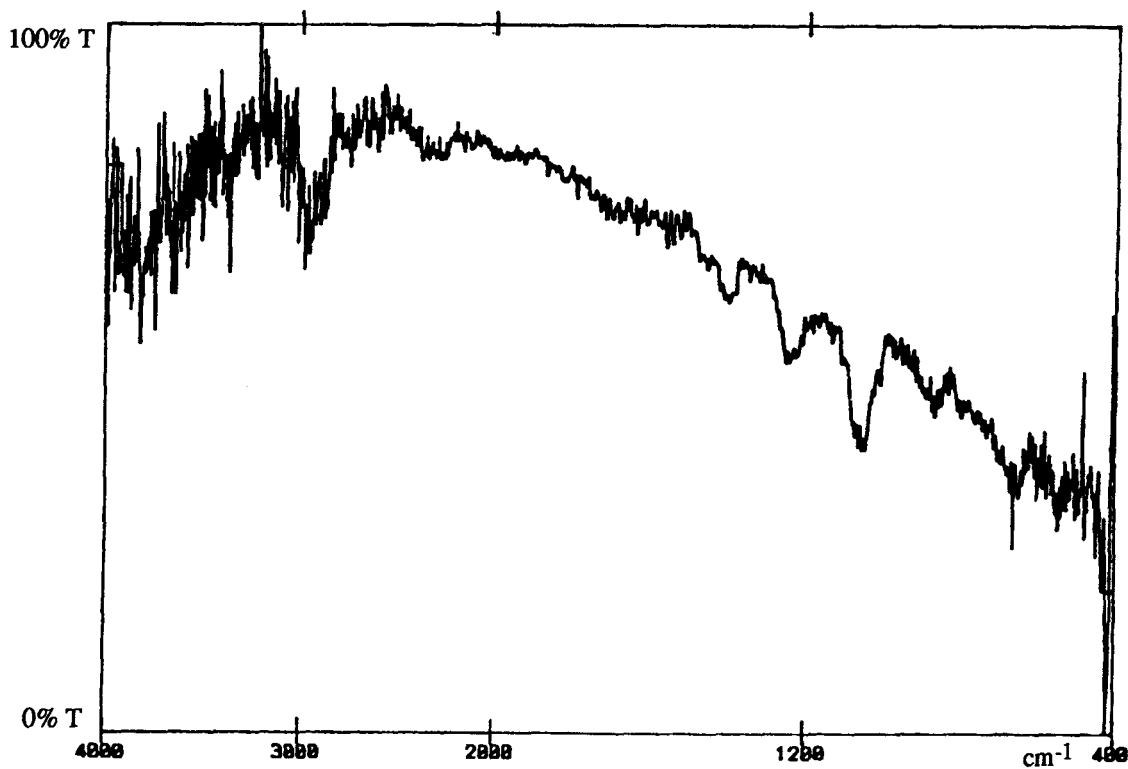


Figure II. 15

minime, compte tenu du faible nombre de sites actifs en surface du noir de carbone.

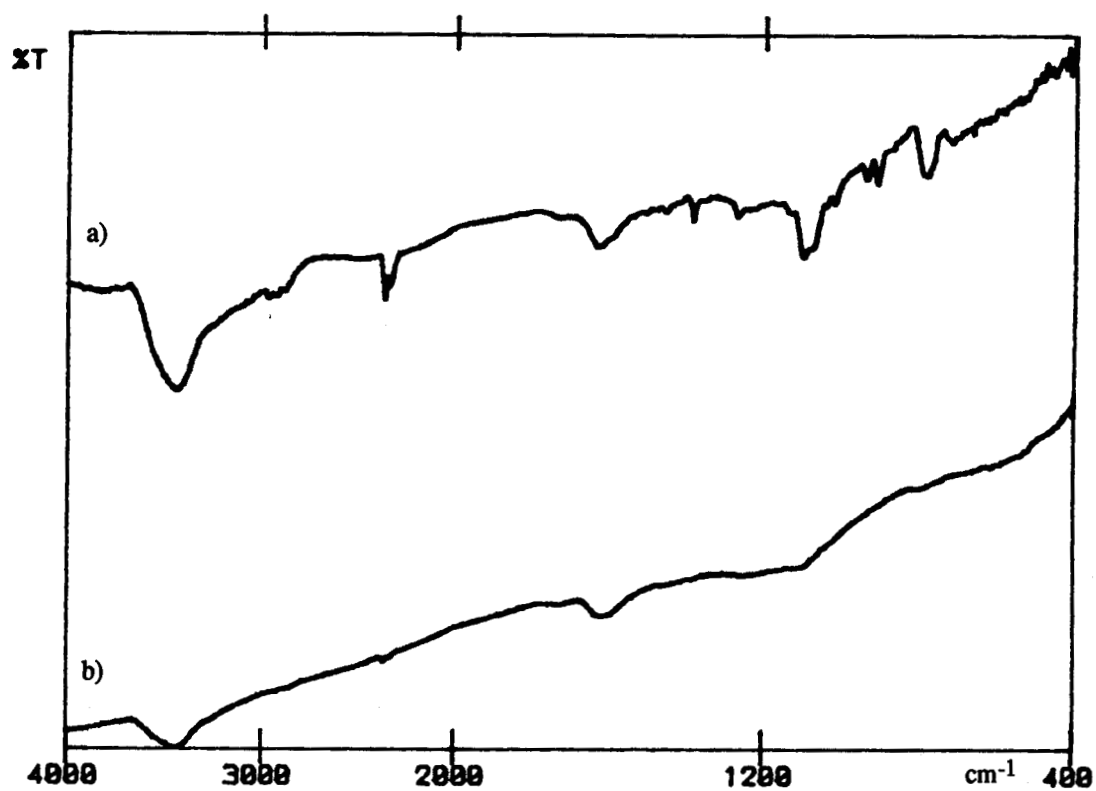
Partant de ce résultat, nous avons ensuite fait réagir l'éthoxy-oxo-silatrane et le Monarch 1300 de deux manières différentes:

- avec solvant: on dissout l'éthoxy-oxo-silatrane dans du xylène, on introduit du Monarch 1300, et on laisse réagir pendant trois heures et demie à 90°C. On filtre pour récupérer le produit.
- sans solvant: on laisse réagir de l'éthoxy-oxo-silatrane et du Monarch 1300 à 110°C pendant deux heures sous atmosphère d'argon.

Dans les deux cas, les produits sont traités par extraction au soxhlet pendant deux jours avec du chloroforme afin d'éliminer le silatrane n'ayant pas réagi.

2.2.2.1.1) Etude par Infra-Rouge

Pour les produits analysés avant rinçage au soxhlet, on distingue nettement (cf Fig. II. 16 et II. 17), quelle que soit la méthode choisie pour faire la réaction, des raies de l'éthoxy-

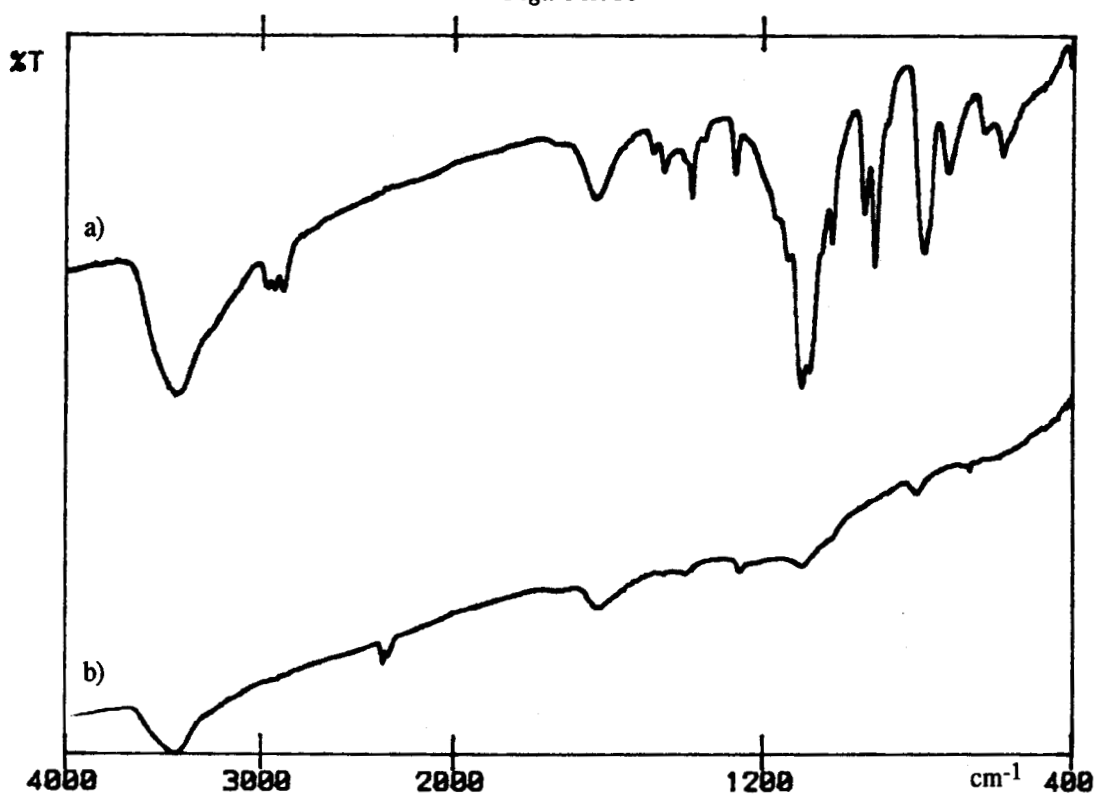


Spectres Infra-Rouge de l'éthoxy-oxo-silatrane greffé sur Monarch 1300 en solution:

a) avant rinçage au soxhlet

b) après rinçage au soxhlet

Figure II. 16



Spectres Infra-Rouge de l'éthoxy-oxo-silatrane greffé sur Monarch 1300 sans solvant:

a) avant rinçage au soxhlet

b) après rinçage au soxhlet

Figure II. 17

oxo-silatrane. En revanche, après rinçage au soxhlet, la quantité de silatrane fixé n'est plus suffisante pour être visible en Infra-Rouge, d'autant plus que le noir de carbone absorbe énormément le rayonnement Infra-Rouge.

2.2.2.1.2) Etude par AED

Les AED n'ont été effectuées que sur les produits rincés au soxhlet. Nous avons opéré sous atmosphère d'argon, le noir de carbone comme les silatranes étant sensibles à l'oxygène. Là aussi, la faible quantité de silatrane ayant réagi est trop faible pour avoir des résultats sans ambiguïté, mais on distingue tout de même, dans les deux cas (cf Fig. II. 18) le pic exothermique de décomposition de l'éthoxy-oxo-silatrane vers 350°C (à comparer

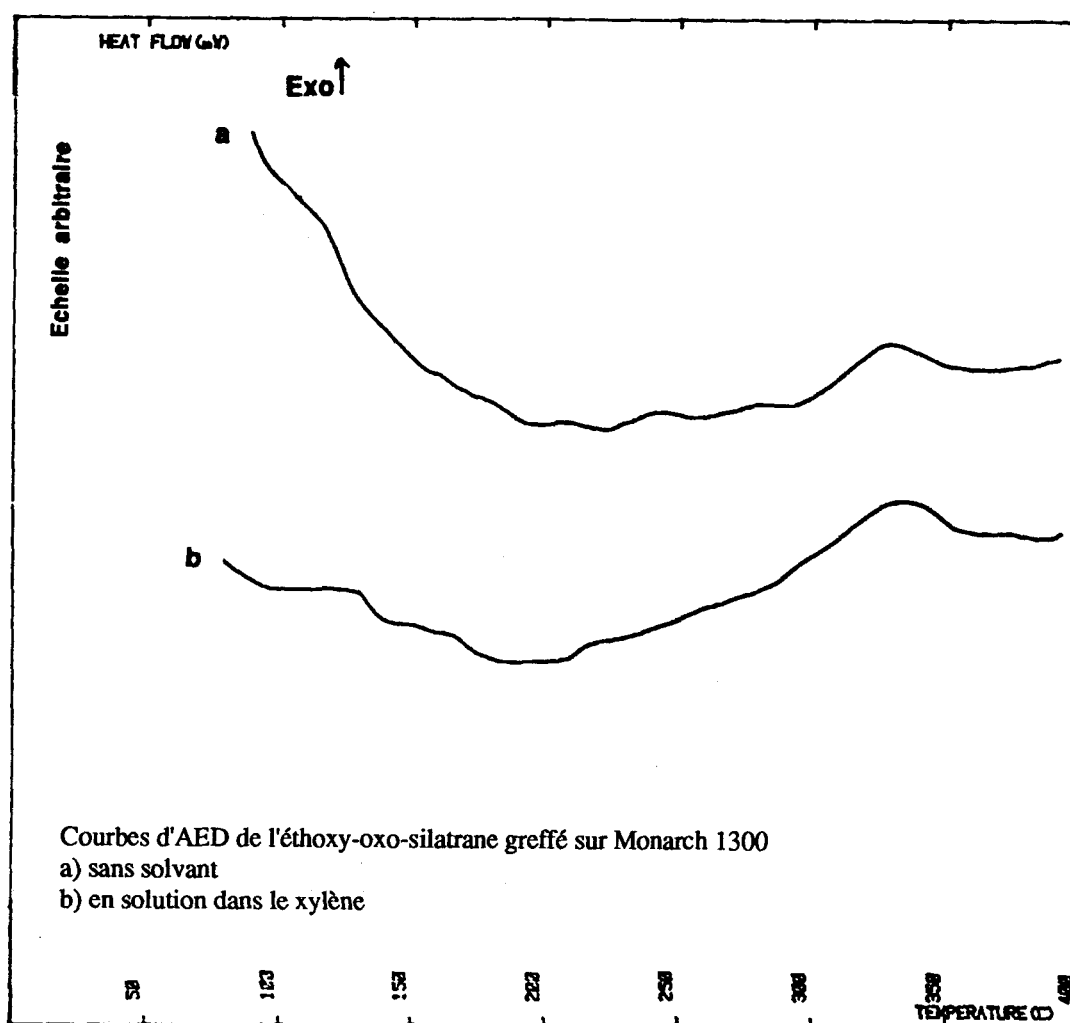


Figure II. 18

avec la courbe d'AED de l'éthoxy-oxo-silatrane seul donnée dans l'Annexe A). Compte tenu du temps d'extraction au soxhlet, cette décomposition ne peut qu'être attribuable à du silatrane greffé.

Ayant atteint les limites des analyses chimiques, il nous faut avoir recours à d'autres méthodes pour pouvoir confirmer qu'il y a eu réaction avec le noir de carbone.

2.2.2.2) Etude sur Vulcan 3 Graphité

Nous avons donc utilisé une autre méthodologie. En effet, suite aux travaux de N.R. Laine et al. [13], il est possible de déterminer le nombre de sites actifs sur un substrat carboné.

Nous avons donc repris cette méthode en collaboration avec le Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides de Mulhouse*. A cet effet, nous avons utilisé comme noir de carbone du Vulcan 3 Graphité, dont la surface spécifique est de 95 m²/g.

Ce Vulcan 3 Graphité (V3G) est oxydé à l'air à 500°C jusqu'à 30% de perte de masse. Il est ensuite traité avec du silatrane selon la même méthodologie que celle utilisée pour le Monarch 1300, mais nous avons fait deux types de traitement, avec des silatranes différents et des méthodes de réaction différentes, afin de couvrir un domaine d'étude le plus large possible.

Traitement A)

On fait réagir le V3G avec de l'éthoxy-oxo-silatrane pendant deux heures à 110°C (c'est-à-dire que le silatrane est liquide) sous atmosphère d'argon. Les produits sont ensuite traités par extraction au soxhlet pendant deux jours avec du chloroforme afin d'éliminer le silatrane n'ayant pas réagi. Enfin, on pyrolyse le produit obtenu à 550°C sous argon pour détruire la cage silatranique. En effet, si on ne prend pas cette précaution, les produits volatils libérés au cours de la première désorption gêneraient la mesure.

** Nous remercions Monsieur J. Dentzer pour les analyses qu'il a effectuées sur nos produits*

Traitement B)

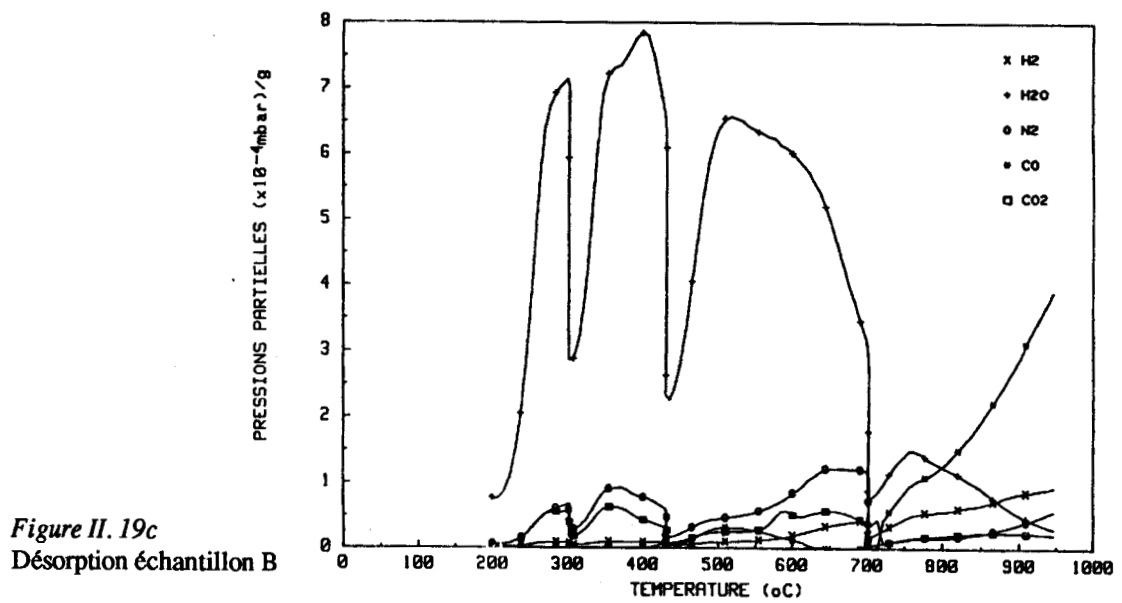
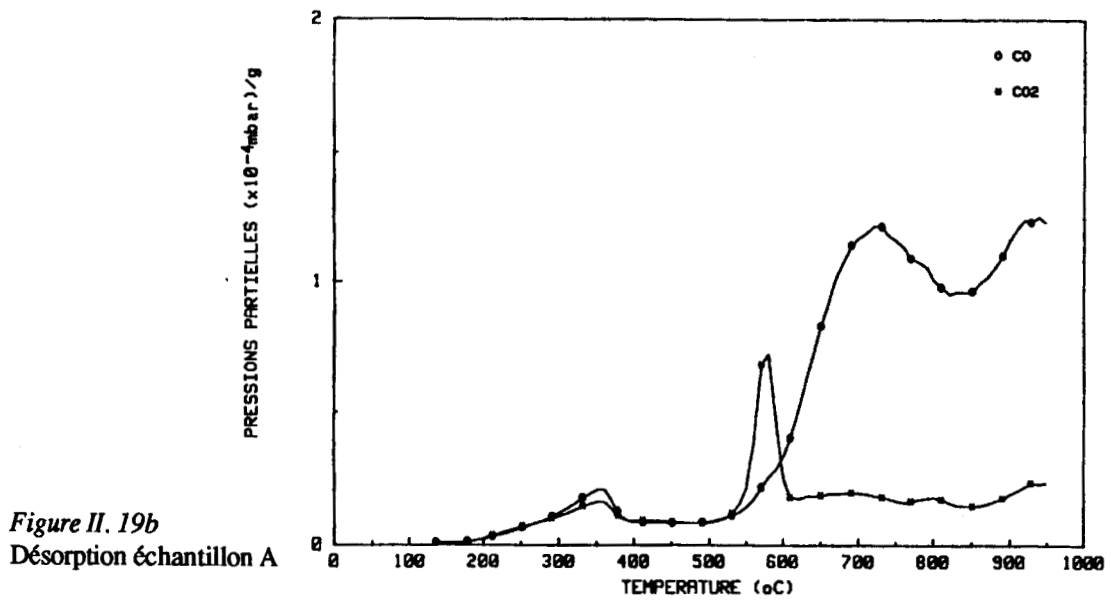
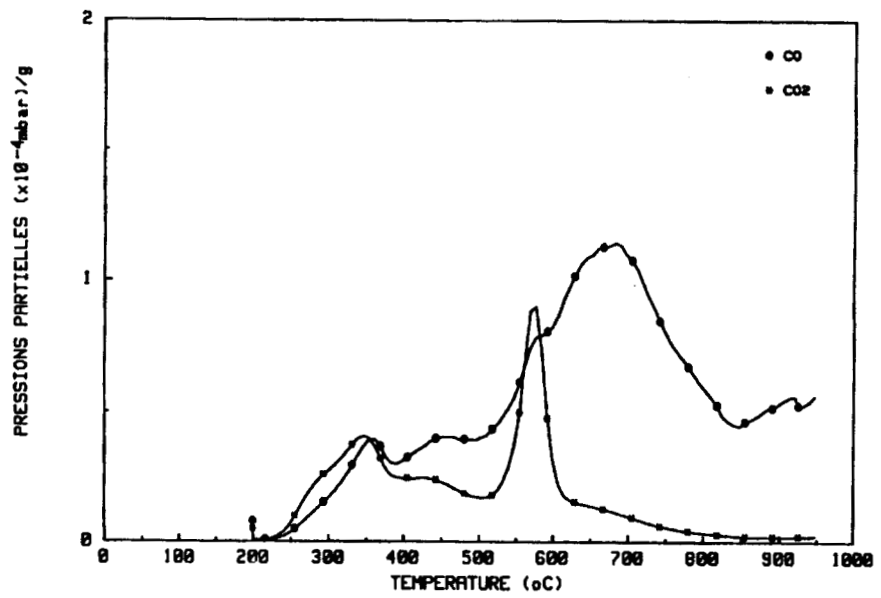
On fait réagir le V3G avec de l'hydro-aza-silatrane dans un réacteur en verre scellé sous un vide de 10^{-2} torr, et que l'on chauffe à 200°C pour que l'hydro-aza-silatrane soit à l'état vapeur. Ensuite, on élimine l'hydro-aza-silatrane n'ayant pas réagi en faisant sublimer l'excès de produit sous un vide dynamique de 10^{-2} torr. Pour les mêmes raisons que précédemment, le produit obtenu est aussi pyrolysé à 550°C sous argon.

Les courbes de désorption de CO et CO_2 en fonction de la température lors des deux désorptions de chaque échantillon sont représentées figures II. 19 à II. 21.

Pour l'échantillon témoin, le maximum de dégagement de CO lors de la première désorption (cf Fig. II. 19a) se situe vers 700°C . Pour l'échantillon A, le dégagement de CO est semblable à celui du témoin jusqu'à une température de 800°C (cf Fig. II. 19b). Ensuite, le dégagement de CO augmente de nouveau jusqu'à la température maximale. Ce résultat met en évidence une désorption de CO qui n'est pas due uniquement à une simple désorption des complexes oxygénés de surface mais à une réaction d'oxydation entre le carbone et le dépôt.

Après cette première désorption à 950°C , les échantillons sont amenés à une température de 300°C pour la chimisorption d'oxygène. L'oxygène chimisorbé est déterminé lors de la désorption ASA sous la forme de CO et CO_2 . Les courbes du témoin et de l'échantillon A sont semblables (cf Fig. II. 21a et II. 21b), mais avec des quantités légèrement supérieures pour l'échantillon A, ce qui voudrait dire que la surface active de l'échantillon A est supérieure à celle du témoin. Or, comme il est peu probable que le nombre de sites actifs carbonés ait augmenté, il nous faut en conclure que ce sont les produits de décomposition du silatrane déposé sur le noir qui jouent le rôle de sites actifs "secondaires" vis-à-vis de l'oxygène, s'ajoutant ainsi aux sites actifs "primaires" du carbone.

Pour l'échantillon B, lors de la première désorption on observe un fort dégagement d'eau jusqu'à une température de 700°C . Ceci est dû à l'humidité atmosphérique, qui se serait adsorbée sur les résidus de pyrolyse de l'aza-silatrane en surface du noir entre la synthèse et



l'analyse du produit. En outre, une spectrométrie de masse faite à 737°C montre la présence d'une molécule de masse 27, certainement de l'acide cyanhydrique (cf Fig. II. 20). Ceci prouve la réactivité des groupements NH de l'aza-silatrane avec les sites actifs, mais aussi la fragilité de cette liaison qui se rompt vers 700°C. Ensuite, le dégagement de CO augmente jusqu'à la température maximale (cf Fig. II. 19c). Au cours de la désorption ASA (deuxième désorption), le dégagement de CO atteint son maximum avec la température maximale (cf Fig. II. 21c). Dans ces conditions, il n'est pas possible de déterminer de

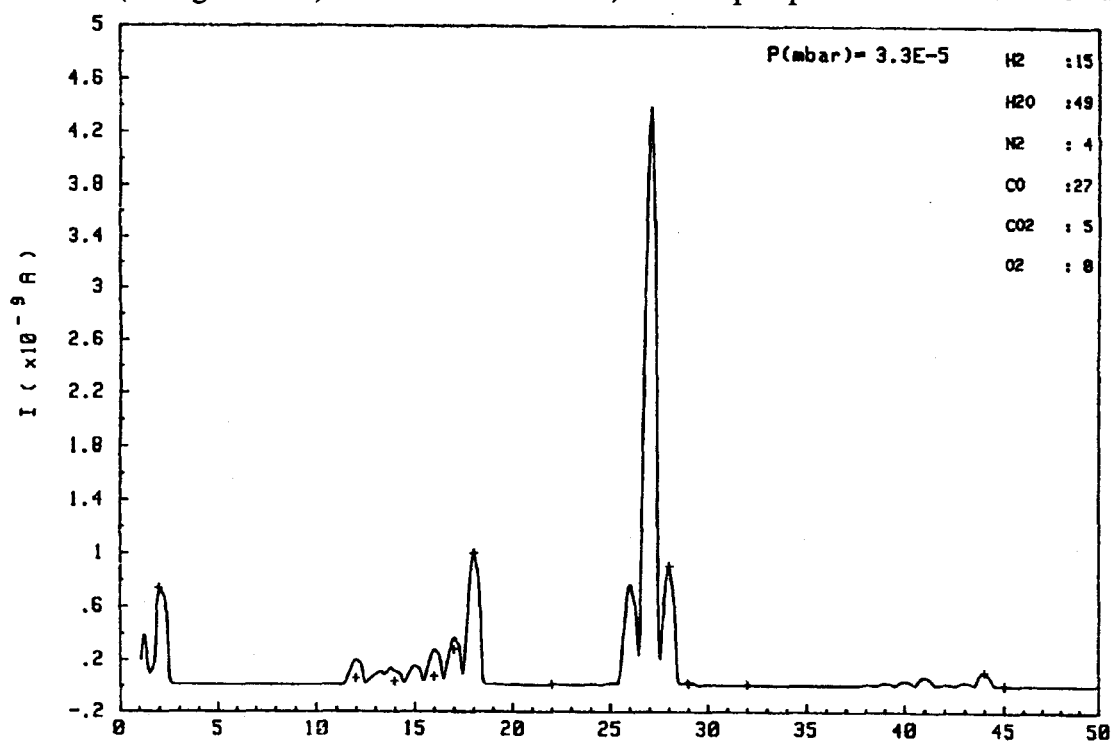


Figure II. 20

façon satisfaisante la valeur de la surface active de cet échantillon. Là aussi, on a création de sites actifs secondaires provenant des résidus de pyrolyse de l'hydro-aza-silatrane.

Bien que les conclusions de ces expériences soient favorables à notre étude en ce sens qu'elles témoignent d'une réaction entre les silatranes et le V3G, il s'avère que nos produits ne sont pas adaptés à cette technique de mesure de la surface active des carbones.

Figure II. 21a
Désorption ASA
témoin

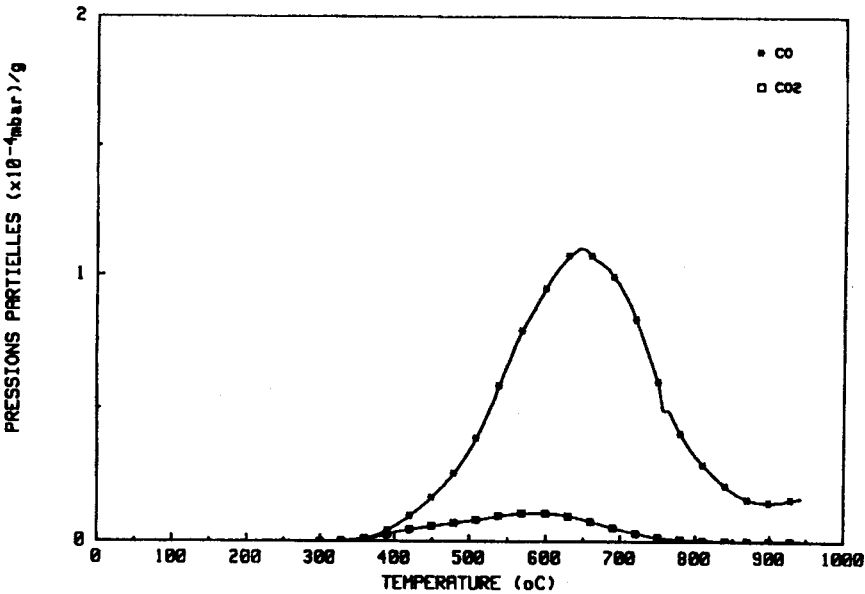


Figure II. 21b
Désorption ASA
échantillon A

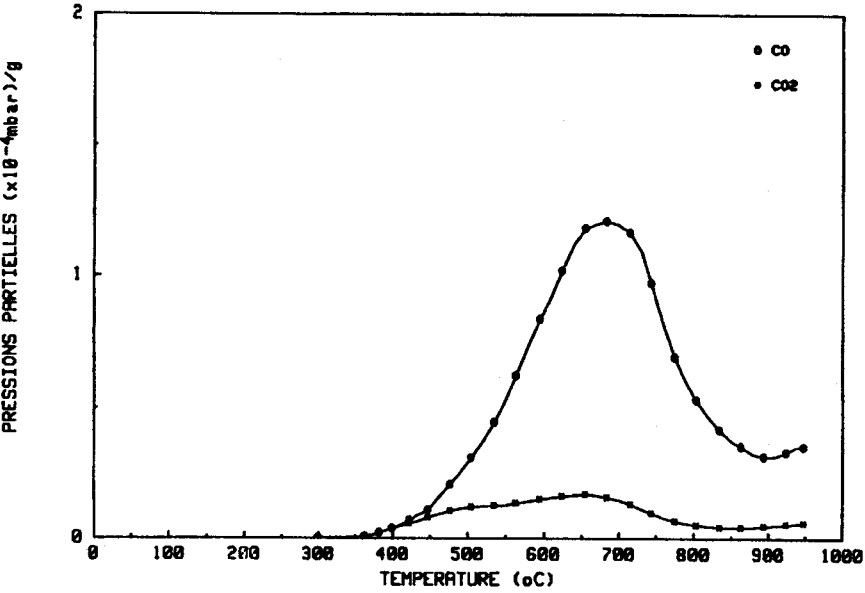
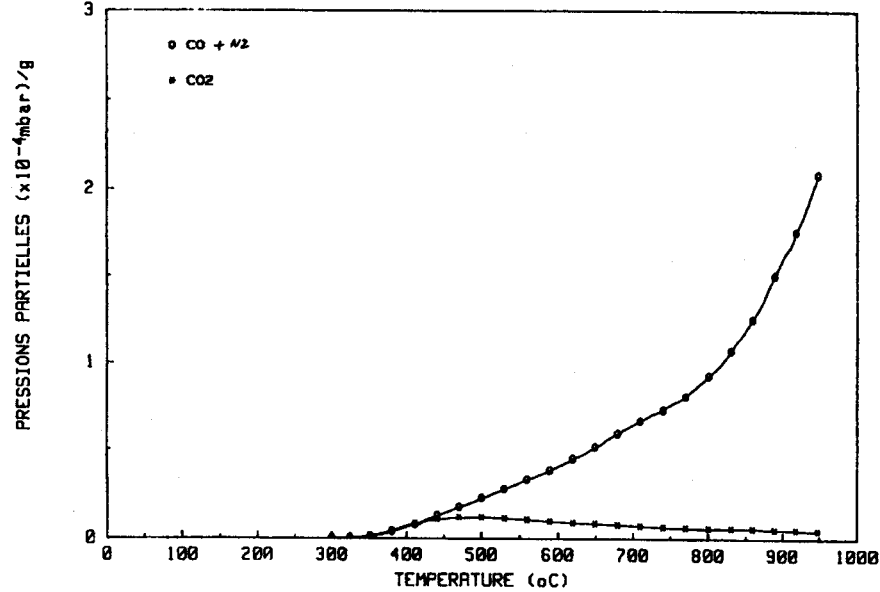


Figure II. 21c
Désorption ASA
échantillon B



2.2.3) Etude de la réactivité avec du graphite polycristallin

Nous avons poursuivi notre étude de la réactivité des silatranes et du carbone avec des échantillons de graphite polycristallin 5890 en provenance de Carbone Lorraine, fournis par l'ONERA. Ces échantillons ont moins de sites actifs que des noirs de carbone. Pour mettre en évidence le greffage de silatrane, nous avons eu recours à l'ESCA.

Les analyses ont été faites à l'Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de Paris VII, dirigé par le Professeur M. Delamar.

La cible utilisée est Mg K α , la référence pour le pic du carbone 1s dans une liaison C-C est prise à 285,0 eV et toutes les références bibliographiques seront alignées sur cette référence. Les incertitudes sont de $\pm 0,2$ eV pour les pics de C 1s et Si 2p et de $\pm 0,5$ eV pour les pics de O 1s et N 1s.

Pour ne pas trop alourdir le texte, tous les spectres ont été regroupés dans l'Annexe B. Le tableau II. 22 reprend les valeurs d'énergie de liaison des différents éléments et leurs attributions.

Nous avons étudié les trois échantillons suivants:

- A) Echantillon témoin.
- B) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon a été conservé sous vide jusqu'à l'analyse.
- C) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane, puis chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon a été conservé sous argon jusqu'à l'analyse.

Pour l'échantillon A, l'interprétation des spectres est assez simple: on détecte deux éléments, le carbone et l'oxygène.

Pour le carbone, on observe quatre pics, attribuables de la manière suivante:

Le pic à 285,0 eV, le plus intense, est celui du carbone dans le réseau graphitique.

Un pic important à 286,3 eV correspond au carbone hybridé sp^3 dans des liaisons C-OH.

Les deux pics les moins intenses, à 287,6 et 289,1 eV sont attribuables aux liaisons C=O

dans les fonctions cétone et acide carboxylique.

Ces attributions sont confirmées par les deux pics observés pour l'oxygène, le plus faible à 532,4 eV étant celui des fonctions cétone et acide carboxylique, celui plus intense à 534,1 eV étant celui des fonctions C-OH.

Ces interprétations sont en parfait accord avec T. Takahagi [14], qui donne les valeurs suivantes pour le carbone: 286,4 eV pour C-OH; 287,4 eV pour C=O; et 289,0 eV pour CO₂H. On recoupe aussi les attributions de C. Kozlowski [15], qui observe pour le carbone: 286,6 eV pour C-OH et 289,0 eV pour les acides carboxyliques et les esters. Pour l'oxygène, cet auteur donne $533,5 \pm 0,3$ eV pour C-OH et $531,8 \pm 0,3$ eV pour C=O.

Echantillon	C 1s El eV	O 1s El eV	Si 2p El eV	N 1s El eV
A	285,0 C-C 286,3 C-OH 287,6 C=O 289,1 CO ₂ H	532,4 C=O, CO ₂ H 534,1 C-OH		
B	285,0 C-C 287,0 C-O-Si	532,1 C-O-Si 534,0 SiO ₂	103,1 Silatrane 104,7 SiO ₂	399,9 N tertiaire 401,4 NH
C	285,0 C-C 286,4 C-O-Si 288,6 CO ₂ H	530,8 532,1 C-O-Si	102,8 Silatrane	399,1 N tertiaire 400,7 NH

Tableau II. 22

Pour l'échantillon B, on observe quatre éléments: C, O, Si et N.

L'interprétation est particulièrement délicate, car nous ne disposons pas de références. Les silatranes étant des produits organiques, le vide poussé que nécessite la technique (entre 10^{-7} et 10^{-8} torr) ne permet pas de faire une analyse des silatranes par ESCA.

Pour le carbone, on a deux pics: le premier à 285,0 eV est attribuable au carbone organique présent dans le silatrane, le deuxième pic plus intense à 287,0 eV serait un carbone sp³ lié à un atome d'oxygène. On peut donc envisager une liaison C-O-Si.

Pour l'oxygène, le premier pic à 532,1 eV peut être attribué à une liaison C-O-Si, alors

que celui à 534,0 eV est à une valeur qui correspond à de la silice. On peut supposer que des traces d'eau ont pu initier une hydrolyse se traduisant par la formation d'un gel.

Le silicium présente deux pics: l'un à 103,1 eV attribuable au silicium dans le silatrane, l'autre à 104,7 eV, valeur qui là aussi est attribuable à la silice. Comme l'échantillon n'a pas subi de traitement thermique, on confirme la possibilité d'avoir un gel.

Enfin, les deux pics de l'azote à 399,9 et 401,4 eV peuvent être les deux types d'azote dans la molécule d'aza-silatrane, le signal le plus important étant celui des groupements NH, l'autre étant celui de l'azote tertiaire.

Pour l'échantillon C, le carbone présente trois pics. Le pic principal à 285,0 eV est attribué au carbone organique. A 286,4 eV on est dans une zone qui permet de penser à une liaison C-O-Si. A 288,6 eV, on verrait des traces de liaisons C=O ou CO₂H, provenant d'endroits où le silatrane n'aurait pas réagi avec les sites actifs du graphite.

Pour l'oxygène, la valeur de 532,1 eV peut être une liaison C-O-Si, mais nous ne parvenons pas à expliquer le pic à 530,8 eV.

Le silicium n'est présent que sous un seul type, à 102,8 eV, attribuable au silicium dans le silatrane.

L'azote, comme précédemment, présente deux pics, à 399,1 et 400,7 eV, ce qui nous permet de les attribuer comme pour l'échantillon B aux deux types d'atomes d'azote dans l'aza-silatrane.

En conclusion, ces analyses par ESCA confirment les capacités des silatranes à réagir avec des sites actifs en surface du carbone et à établir des liaisons C-O-Si, comme dans le cas de la réaction entre l'hydro-oxo-silatrane et l'hydroquinone (cf paragraphe 2.1.1.2).

2.2.4) Etude de la réactivité avec du HOPG

Puisque les résultats précédents montrent que les silatranes peuvent réagir avec un substrat graphitique, nous avons voulu montrer que cette réactivité ne concerne que les sites actifs du carbone. Nous avons donc traité un échantillon de HOPG, matériau comportant peu d'atomes de bordure, avec de l'hydro-aza-silatrane afin de corroborer les résultats précédents. Pour cela, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage permettant une analyse élémentaire par électrons rétrodiffusés*. Nous avons travaillé sur deux zones différentes: l'une ne présentant que peu d'atomes de bordure, l'autre où nous avons fait apparaître mécaniquement un nombre important d'atomes de bordure.

2.2.4.1) Préparation de l'échantillon

Le HOPG ayant peu d'atomes de bordure, nous en avons créés de manière artificielle en rayant le HOPG. Cette rayure a eu pour effet de créer des bords de plans graphitiques, ces bords présentant donc des atomes de carbone réactifs. L'endroit que nous avons étudié est montré sur les figures II. 22 à II. 24.



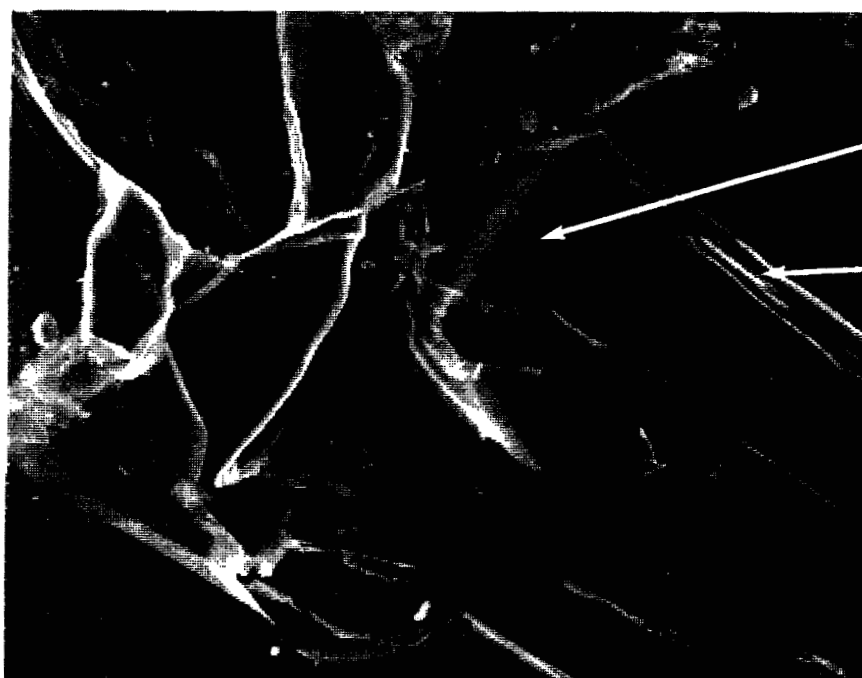
Figure II. 22

* Je remercie Monsieur Tissier de son aimable collaboration



Zone étudiée:
avant traitement à
l'hydro-aza-
silatrane

Figure II. 23



Zone A

Zone B

Zone étudiée: après
traitement à l'hydro-
aza-silatrane

Figure II. 24

Nous avons ensuite effectué un traitement avec de l'hydro-aza-silatrane, sans oxydation préalable du HOPG, dans un réacteur en verre scellé sous un vide de 10^{-2} torr pendant 30 minutes à 110°C . Nous avons choisi la température de réaction la plus basse possible, et un temps de réaction bref pour faire réagir la quantité minimale de produit et ne pas être gêné par un éventuel excès. Ensuite, pour tenter de nous prémunir contre l'hydrolyse de

notre produit, nous l'avons pyrolysé sous argon à 600°C.

Sur le faciès de la photo, on distingue différentes zones. Certaines sont formées de plans de graphène fortement perturbés, c'est pourquoi nous avons sélectionné la zone indiquée figure II. 24. Nous avons, par la rayure faite, arraché et replié un ensemble de plans de graphène. Cette zone, après traitement au silatrane, permet de voir l'évolution morphologique du HOPG. Nous sommes donc en présence d'une pile de plans de graphène présentant des atomes de bordure créés artificiellement et formant une structure stable au cours du traitement chimique du greffage.

2.2.4.2) Analyse

Nous avons sélectionné deux zones pour l'analyse élémentaire par électrons rétrodiffusés, la surface d'analyse étant d'environ 20 μm^2 : la première (zone A) est située sur la face d'un plan, elle est donc sans défaut, et doit être exempte de silatrane, ce que confirme justement l'analyse (cf Fig. II. 25), qui ne détecte que du carbone, et pas la moindre trace d'oxygène, d'azote ni de silicium.

La deuxième zone (zone B), en revanche, est située à l'endroit où la rayure a fait apparaître les plans graphitiques, dont les atomes de bords ont dû réagir avec le silatrane.

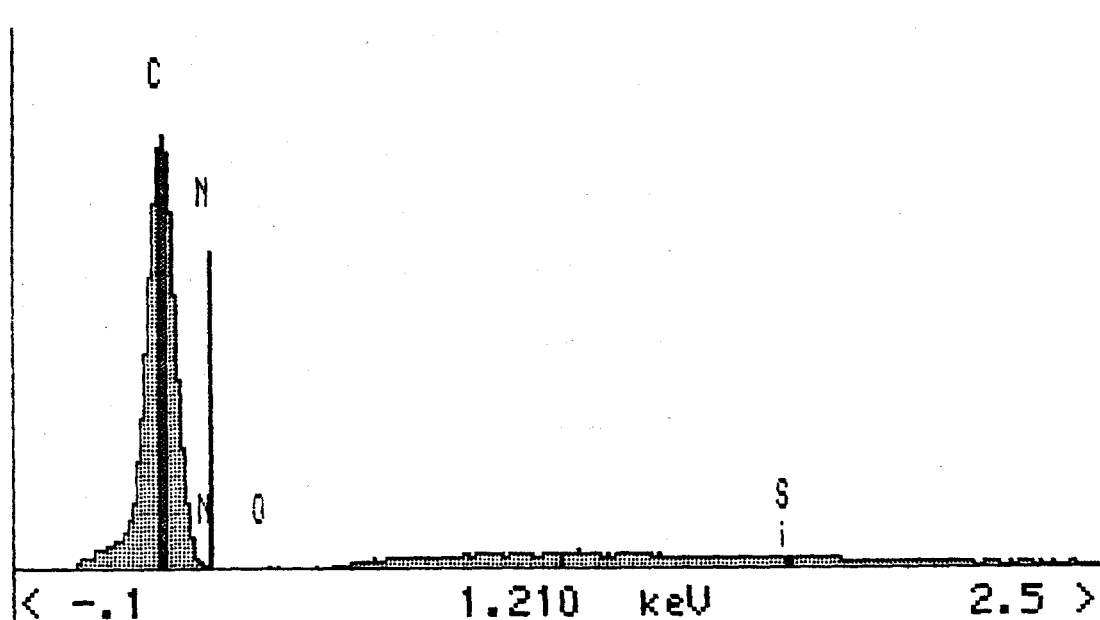


Figure II. 25

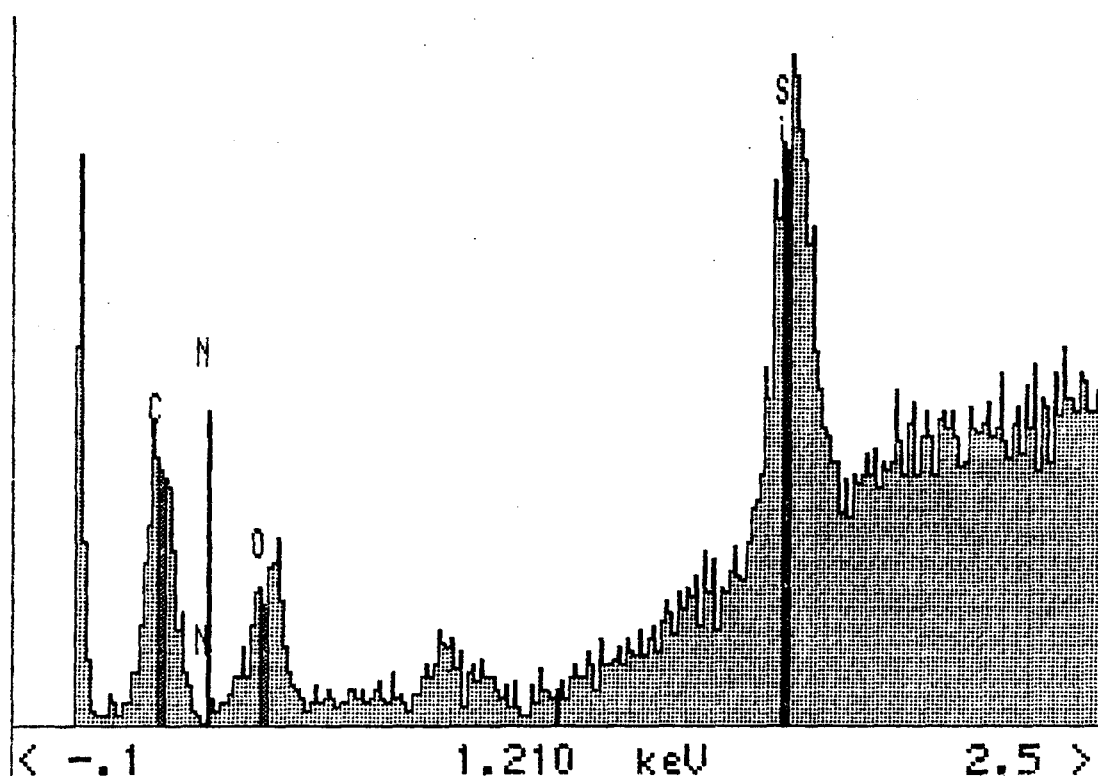


Figure II. 26

En effet, on constate à l'analyse (cf Fig. II. 26) la présence de carbone, d'oxygène et de silicium; mais on met en évidence une absence d'azote.

Ceci confirme les expériences faites au paragraphe précédent où l'on montrait, par le départ d'HCN, la perte d'azote. L'oxygène que l'on observe provient de la réaction entre le silatrane et les sites créés, sites sur lesquels l'oxygène atmosphérique était adsorbé.

En outre, nous avons, sur une zone plus étendue, fait une cartographie faisant apparaître les densités relatives des éléments (cf Fig. II. 27).

Les cases ES et BF représentent l'image de la zone étudiée en électrons secondaires, et le bruit de fond.

Les cases O, C et Si montrent la concentration de ces éléments, concentration croissante quand on va du noir vers le blanc.

Les cases Si/O, O/C et Si/C montrent les concentrations relatives des éléments pris deux par deux, l'image étant d'autant plus claire que le premier élément est abondant.

Ainsi, la case Si/C permet de visualiser un excès de silicium par rapport au carbone sur les bords de plans où nous avons fait l'analyse élémentaire ponctuelle. De plus, en comparant

cette image avec l'image en électrons secondaires, on remarque qu'on a du silicium en excès sur tous les endroits où l'on a des bords de plans mis à nu par la rayure.

Enfin, en regardant la case Si/O, on s'aperçoit que le revêtement obtenu n'est pas de la silice. Le revêtement doit donc être essentiellement à base de SiC, avec probablement un peu d'azote, mais en quantité trop faible pour être détecté par l'analyse ponctuelle.

En conclusion, nous avons montré que les silatranes sont réactifs envers les fonctions que l'on trouve en surface des différents matériaux carbonés. Ensuite, nous avons étudié la réactivité des silatranes avec différents substrats carbonés par quantité de sites actifs décroissante, ce qui nous a amené à délaisser les techniques d'analyse macroscopiques pour des techniques plus fines, comme le dosage des sites actifs, l'ESCA et la microscopie électronique. Néanmoins, nous avons à chaque fois constaté la réactivité des silatranes envers le substrat carboné et surtout, l'analyse par électrons rétrodiffusés nous a permis de mettre en évidence le greffage spécifiquement aux endroits où l'on a le plus de sites.

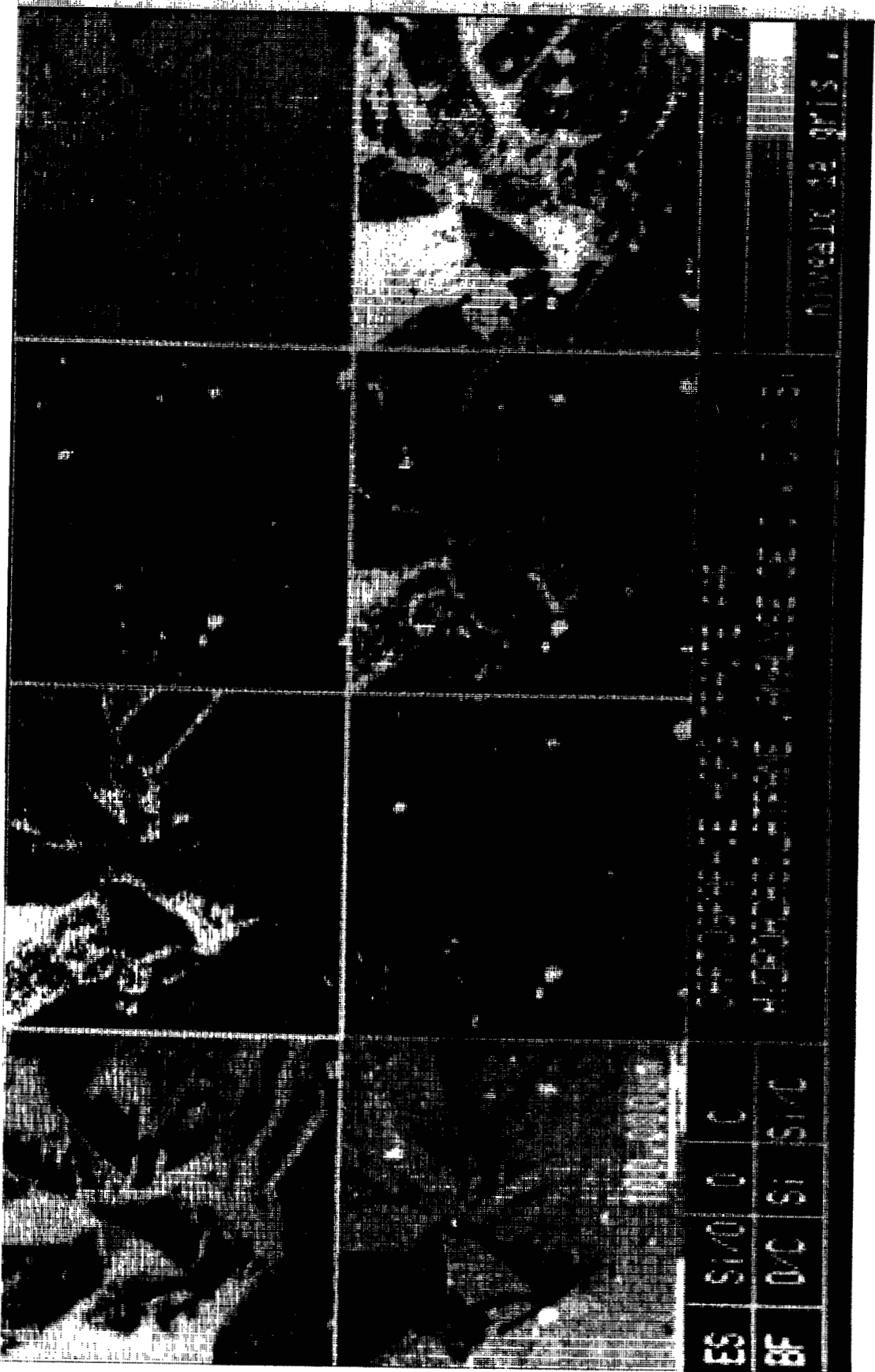


Figure II. 27

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Les Carbones, tome 2 pp 737, G.F.E.C., 1965, Masson éd.
- 2) Handbook of Chemistry and Physics 62nd Edition, CRC Press, Inc.
- 3) A. Kemme, J. Bleidelis, V.A. Pestunovitch, M.G. Voronkov, Doklady Akademii Nauk SSR, 243, 3, 688-691, 1978
- 4) C.L. Frye; G.A. Vincent; W.A. Finzel, J. Am. Chem. Soc., 93, 25, 6805-6811, 1971
- 5) Thèse M. Imbenotte, USTLFA, Lille, 1983
- 6) Y. P. Egorov, M.G. Voronkov, T.B. Lutsenko, G.I. Zelchan, Khimiya Geterotsiklischeskikh Soedineii, 2, 1, pp 24-33, 1966
- 7) a) B.C. Brodie, Ann. Chim. Phys, 1855 (3), 45, 351
 b) Trans. Roy. Soc., 1859, 149, 249
 c) Ann. Chim. Phys. 1860 (3), 59, 466
- 8) L. Staudenmaier, Ber. Dtsch. Chem. Ges, 1898, 31, 1481
- 9) a) W.S. Hummers, J. Richard, E. Offeman, J. Am. Chem. Soc., 1958, 1339
 b) W.S. Hummers, Brevet U.S. 2798878, July 9, 1957
- 10) U. Hofmann, A. Frenzel, E. Csalan, Annalen, 1934, 510, 1
- 11) A. Clauss, R. Plass, H.P. Boehm, U. Hofmann, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1957, 291, 205

12) N.R. Laine, F.J. Vastola and P.L. Walker Jr, J. Phys. Chem., 67, 2030, 1963

13) T. Takahagi and A. Ishitani, Carbon, 22, 1, 43-46, 1984

14) C. Kozlowski and P.M.A. Sherwood, J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 1985, 81, 2745-2746

CHAPITRE 3

Transformation pyrolytique des silatranes

Dans ce chapitre, nous étudierons les possibilités d'obtenir des céramiques carburées ou nitrurées en partant des silatranes. Nous verrons que pour espérer obtenir des céramiques contenant de l'azote, il est impératif de partir d'aza-silatranes. Ensuite, nous commencerons à voir l'aspect antioxydant des revêtements à base de silatranes.

3.1) Pyrolyse des silatranes

Maintenant que nous avons vu que les silatranes peuvent réagir avec les surfaces carbonées, il est intéressant de caractériser les produits résultants de leur pyrolyse afin de prévoir les caractéristiques des revêtements que l'on peut ainsi obtenir en surface de substrats carbonés. Nous avons étudié la pyrolyse des silatranes de façon à voir les différences de comportement entre les oxo et les aza-silatranes. En effet, pour les aza-silatranes, on peut s'attendre à obtenir des produits se rapprochant du nitrure de silicium, alors que pour les oxo-silatranes se pose le problème de l'atome central d'azote: la liaison Si-N intra-cage est-elle suffisamment forte pour qu'on obtienne comme résidu solide un mélange d'oxyde et de nitrure de silicium, ou au contraire l'atome d'azote partira-t-il dans les gaz de pyrolyse?

3.1.1) Ethoxy-oxo-silatrane

La pyrolyse a été menée de la manière suivante: on introduit le silatrane dans un réacteur en quartz relié à une cellule à gaz munie de deux fenêtres en AgCl permettant une analyse par Infra-Rouge. On fait un vide de 0,5 torr dans le réacteur. On laisse réagir 20 minutes à 200°C. On analyse alors le contenu de la cellule par Infra-Rouge. Ensuite, on refait le vide et on réitère le processus à 400, 600 et 800°C.

A 200°C, le spectre obtenu est aisément identifiable comme étant celui de l'éthanol (cf Fig. III. 1). A 400°C, on a toujours de l'éthanol, mais on observe aussi une bande à 1756 cm⁻¹, caractéristique d'une fonction cétone. En fait, c'est la dégradation de l'éthanol primitivement formé qui donne ce composé avec une fonction cétone, probablement de l'acétone, dont les raies de vibration des liaisons C-H sont masquées par celles de l'éthanol. A 600°C, on voit apparaître d'autres gaz : de l'eau (raie à 1629 cm⁻¹ et forte absorption vers 3200-3400 cm⁻¹), du méthane (raie fine à 3016 cm⁻¹, un peu masquée par la forte absorption de l'eau, et autre raie à 1305 cm⁻¹), mais cette raie à 1305 cm⁻¹ peut aussi être attribuée à la présence d'éthylène, puisque l'on remarque les autres

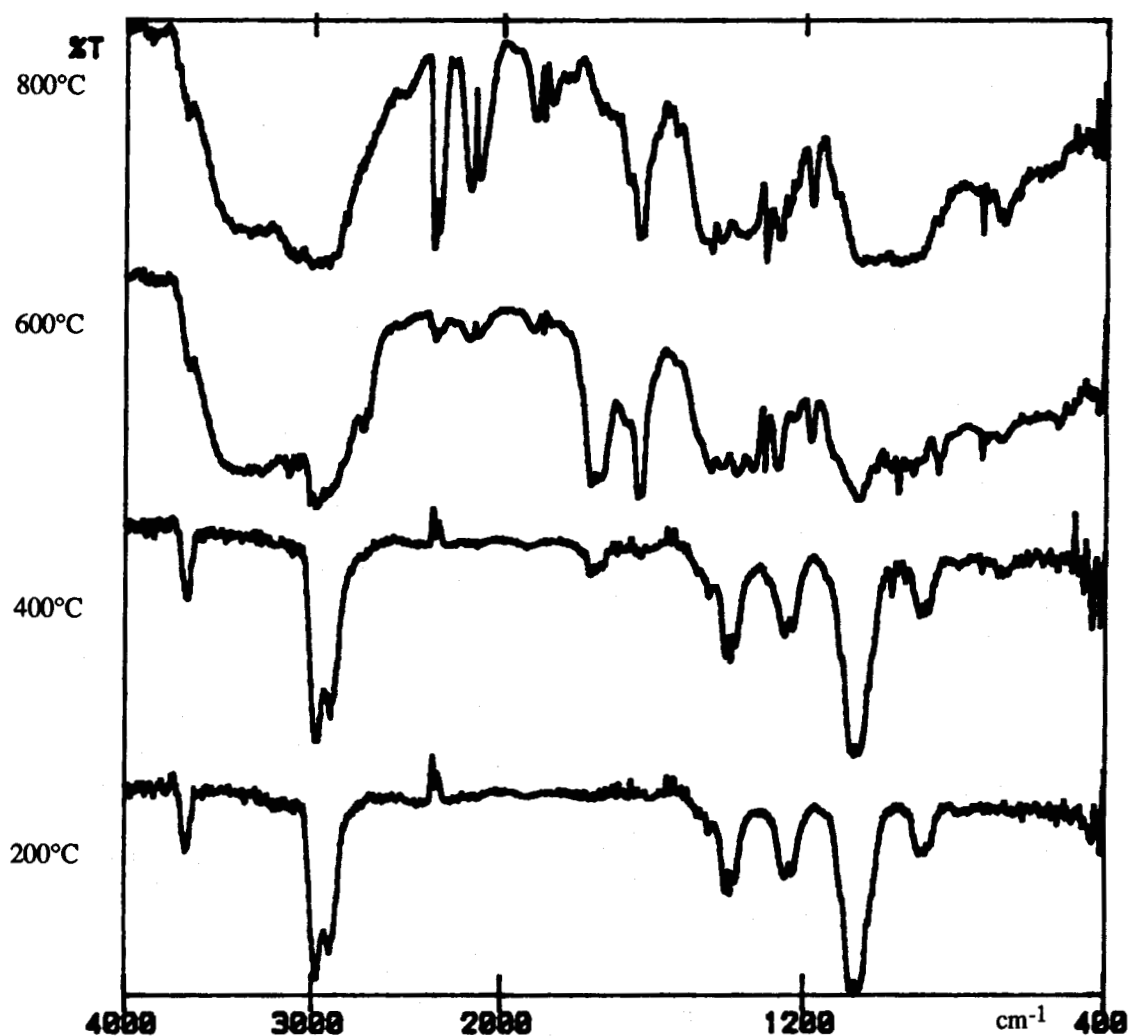


Figure III. 1

raies de ce gaz à 1916, 1889 et 950 cm^{-1} mais ces raies ne sont pas encore très marquées. Enfin, la raie visible à 730 cm^{-1} peut être attribuable à de l'acétylène. Notons aussi que l'on commence à voir les deux raies du monoxyde de carbone à 2175 cm^{-1} et 2115 cm^{-1} . Enfin, à 800°C, on retrouve les mêmes produits, mais avec des raies plus marquées pour l'éthylène et le monoxyde de carbone. Signalons qu'à 600°C et 800°C, certaines des bandes observées entre 1330 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} peuvent faire penser à la présence de triéthanolamine, mais on ne retrouve pas les autres bandes de ce produit dans le spectre. Le résidu solide obtenu est identifié par Infra-Rouge comme étant de la silice (cf Fig. III. 2), et on ne détecte pas de liaison Si-N.

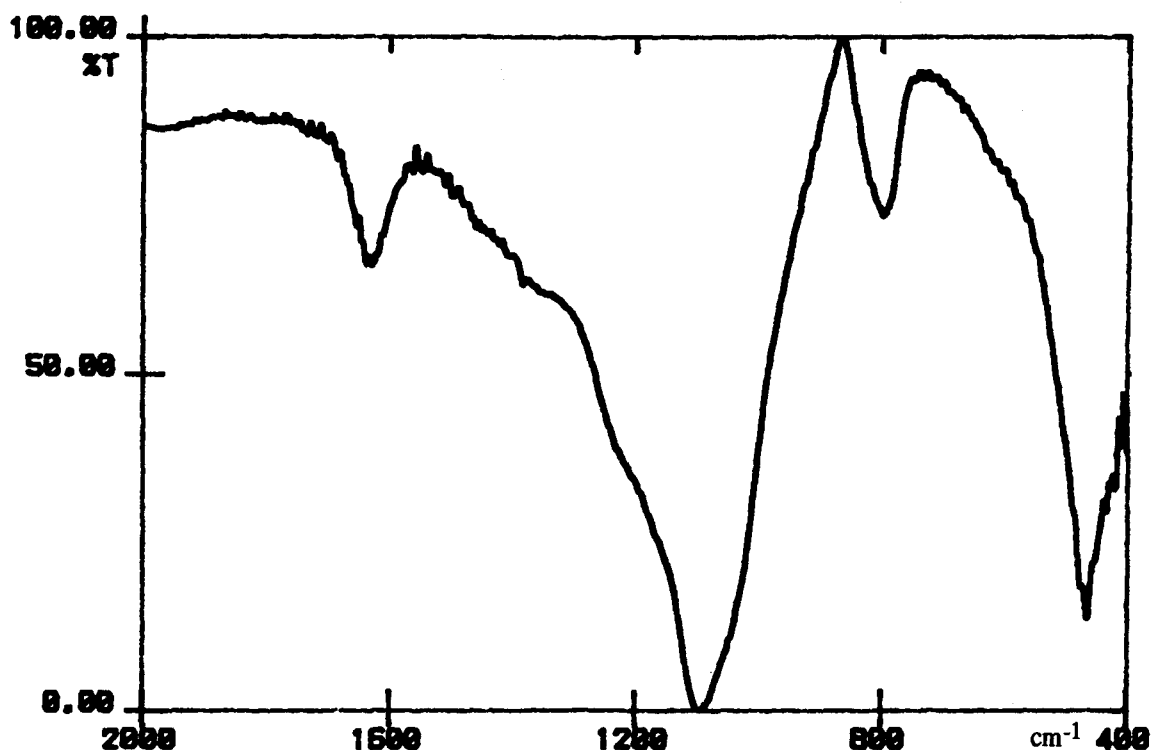


Figure III. 2

3.1.2) Méthyl-oxo-silatrane

Nous avons effectué cette pyrolyse dans les mêmes conditions que la précédente. Cette fois, il n'y a aucun gaz visible à 200°C, et il faut attendre 400°C (cf Fig. III. 3) pour voir apparaître un peu de monoxyde de carbone et d'acétone. Il est d'ailleurs curieux de constater la présence d'acétone sans que celle-ci soit accompagnée d'éthanol: en fait, on peut penser que la décomposition d'un des maillons de la cage donne de l'éthanol, mais que ce dernier est aussitôt décomposé en ses sous-produits, à savoir monoxyde de carbone et acétone. A 600 et 800°C, on retrouve, comme dans le cas de l'éthoxy-oxo-silatrane, de l'éthylène, du méthane, du monoxyde de carbone, et de l'acétylène. Là aussi, on a peut-être à 600 et 800°C un produit s'apparentant à la triéthanolamine.

Le résidu solide est également identifié comme étant de la silice (cf Fig. III. 4), et il n'y a toujours pas de trace de liaison Si-N.

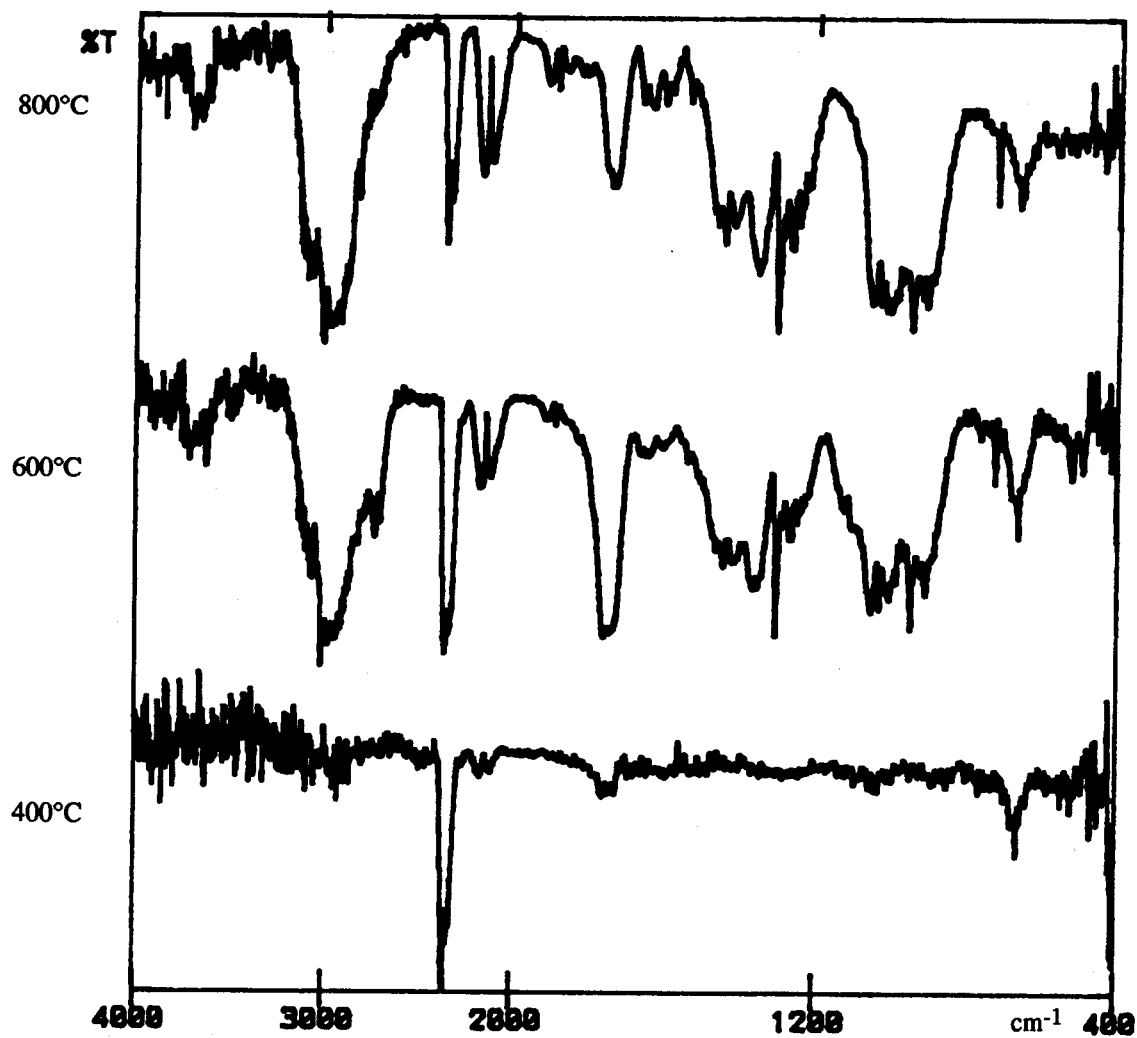


Figure III. 3

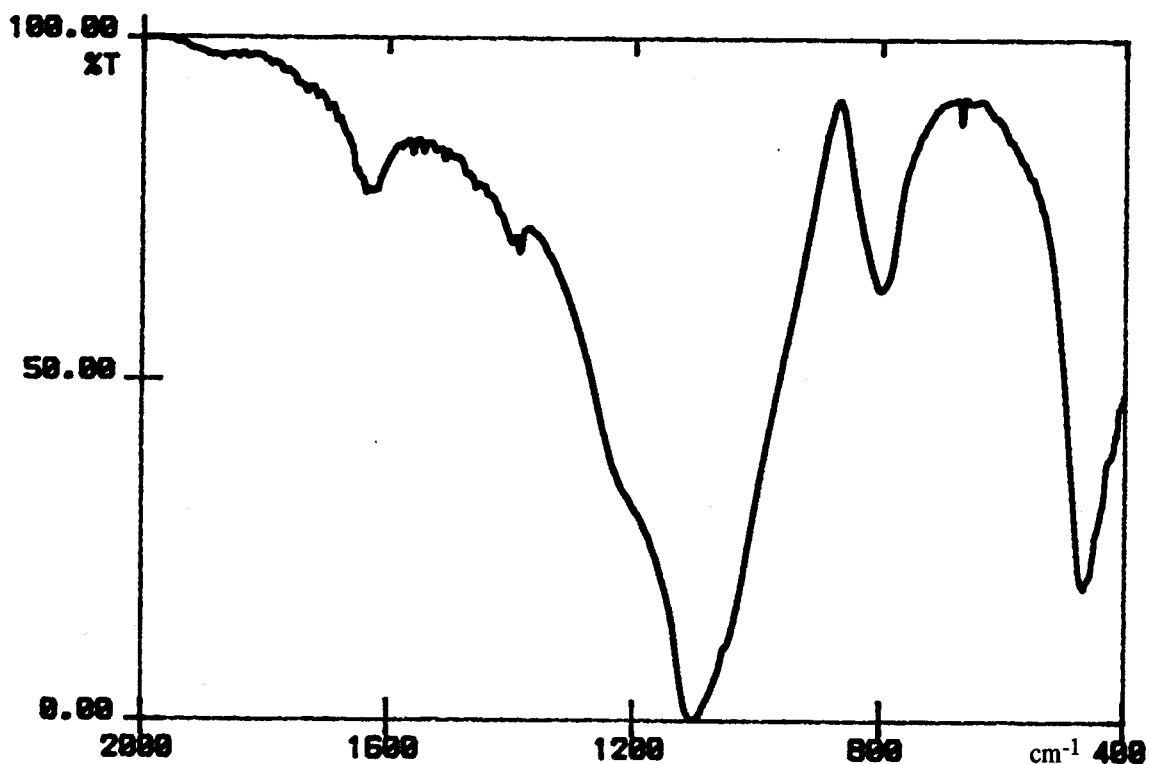


Figure III. 4

En résumé, on peut dire que la pyrolyse d'un oxo-silatrane donne comme résidu final de la silice, et que le radical influe peu sur le mécanisme de pyrolyse, le radical éthoxy étant simplement plus réactif que le radical méthyl. La présence d'éthanol dès 200°C dans la pyrolyse de l'éthoxy-oxo-silatrane montre la plus grande réactivité de la liaison Si-OEt par rapport à la liaison Si-CH₃. Les autres gaz observés sont eux présents quel que soit l'oxo-silatrane choisi. Quant à l'absence d'azote dans le résidu solide de pyrolyse, elle nous conduit à penser qu'il s'élimine sous forme moléculaire, forme invisible en Infra-Rouge.

3.1.3) Méthyl-aza-silatrane

Bien que nous ayons utilisé l'hydro-aza-silatrane pour nos expériences de greffage et d'antioxydation, nous avons préféré utiliser le méthyl-aza-silatrane pour effectuer nos pyrolyses. En effet, ce dernier est moins sensible à l'humidité, donc plus facile à manipuler. En outre, nous avons vérifié par spectrométrie de masse que les modes de décomposition de ces deux silatranes sont identiques. Quand on compare les spectres de masse de l'hydro-aza-silatrane (cf Fig. III. 5) et du méthyl-aza-silatrane (cf Fig. III. 6), on constate que le pic le plus intense est celui de la cage silatranique à $m/e = 171$, et l'on retrouve tous les pics importants ($m/e = 142, 128, 99, 87, 85, 70$ et 56). E.Y. Lukevits [1]

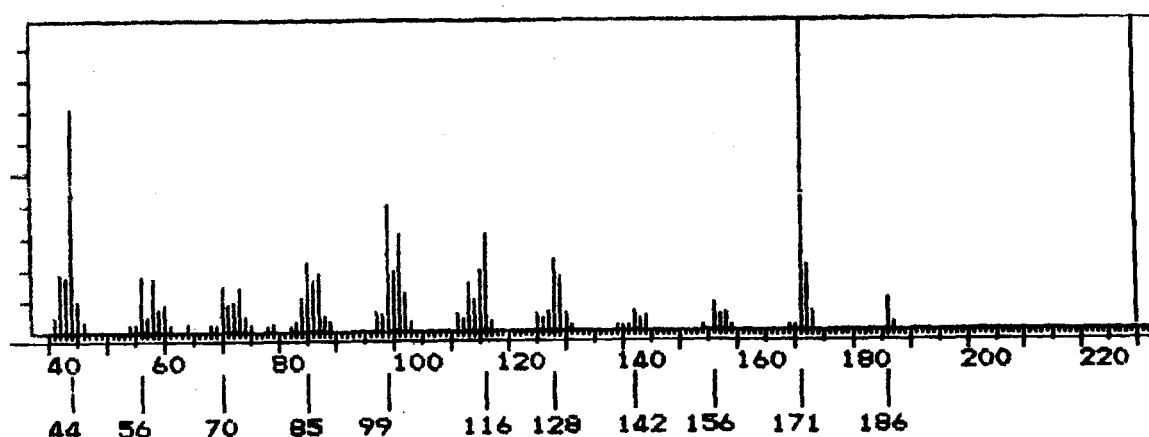


Figure III. 5

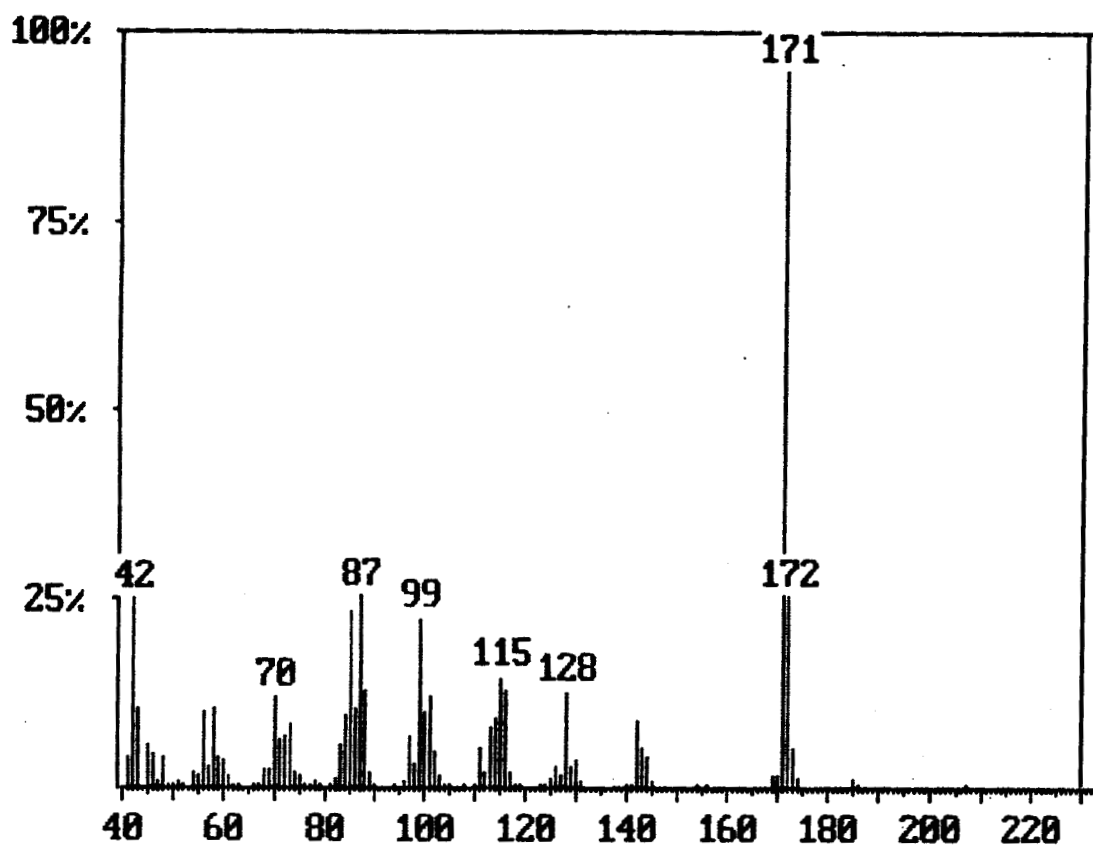


Figure III. 6

donnait déjà en 1978 un schéma de décomposition de la molécule expliquant la plupart des pics observés (cf Fig. III. 7).

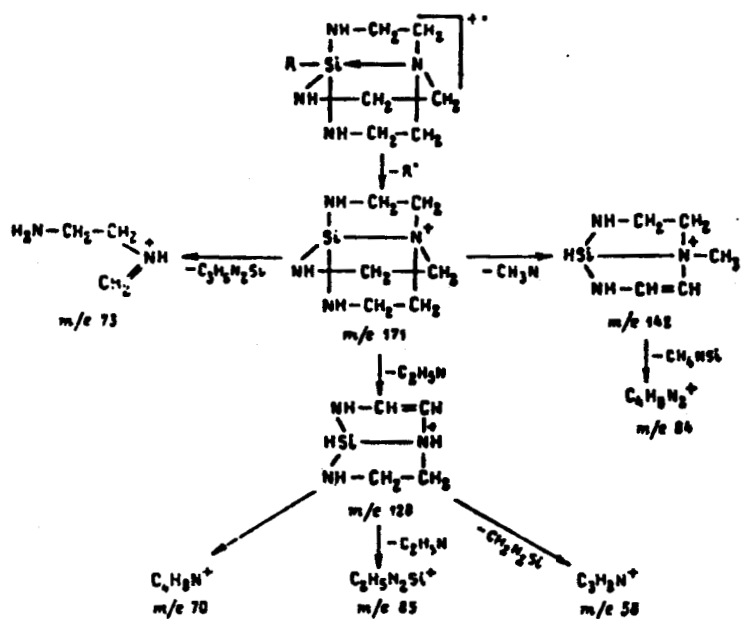


Figure III. 7

3.1.3.1) Analyse des gaz

Comme les aza-silatrane sont plus sensibles à l'humidité que les oxo-silatrane, nous avons opéré sous un vide plus poussé de 10^{-2} torr au lieu de 0,5 torr. Mais sous un tel vide, les aza-silatrane subliment tous à des températures inférieures à 200°C . Nous avons donc dû changer de technique, et travailler avec deux fours en série, l'un que l'on chauffe progressivement à 400°C pendant que l'autre est maintenu à 800°C (cf Schéma III. 8). On

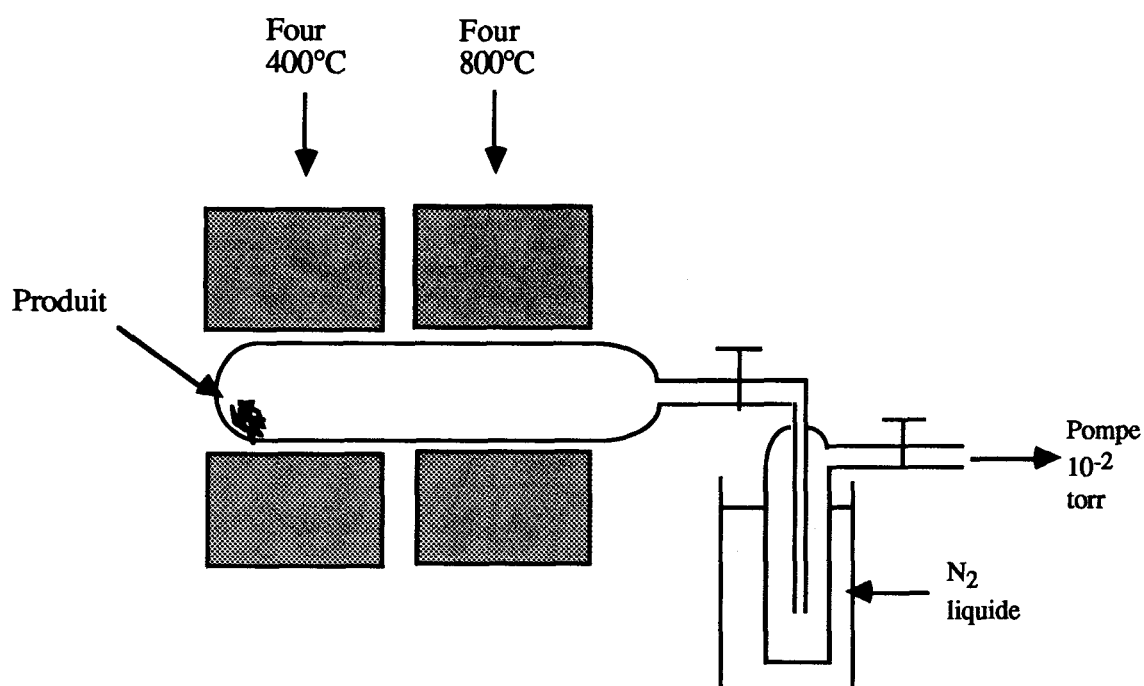


Schéma III. 8

recueille les gaz de pyrolyse dans un piège refroidi à la température de l'azote liquide. Le piège est ensuite réchauffé progressivement, et on analyse les gaz par Infra-Rouge au fur et à mesure du réchauffage.

Dans le premier spectre (cf Fig. III. 9) on identifie aisément le méthane (raies à 1304 cm^{-1} et à 3016 cm^{-1}), et on distingue déjà une raie de l'éthylène (949 cm^{-1}). Le deuxième spectre montre toujours la présence de méthane, et l'éthylène est ici plus visible: on a toujours la raie à 949 cm^{-1} , mais on distingue maintenant très bien les raies à 1912, 1867, 1468 et 1420 cm^{-1} [2]. Notons que l'on commence à voir apparaître l'ammoniac (raie à 1622 cm^{-1} , le massif des raies de rotation-vibration aux alentours de 950 cm^{-1} se superpose à celui de l'éthylène), et que deux raies à 1357 cm^{-1} et 725 cm^{-1} seraient la

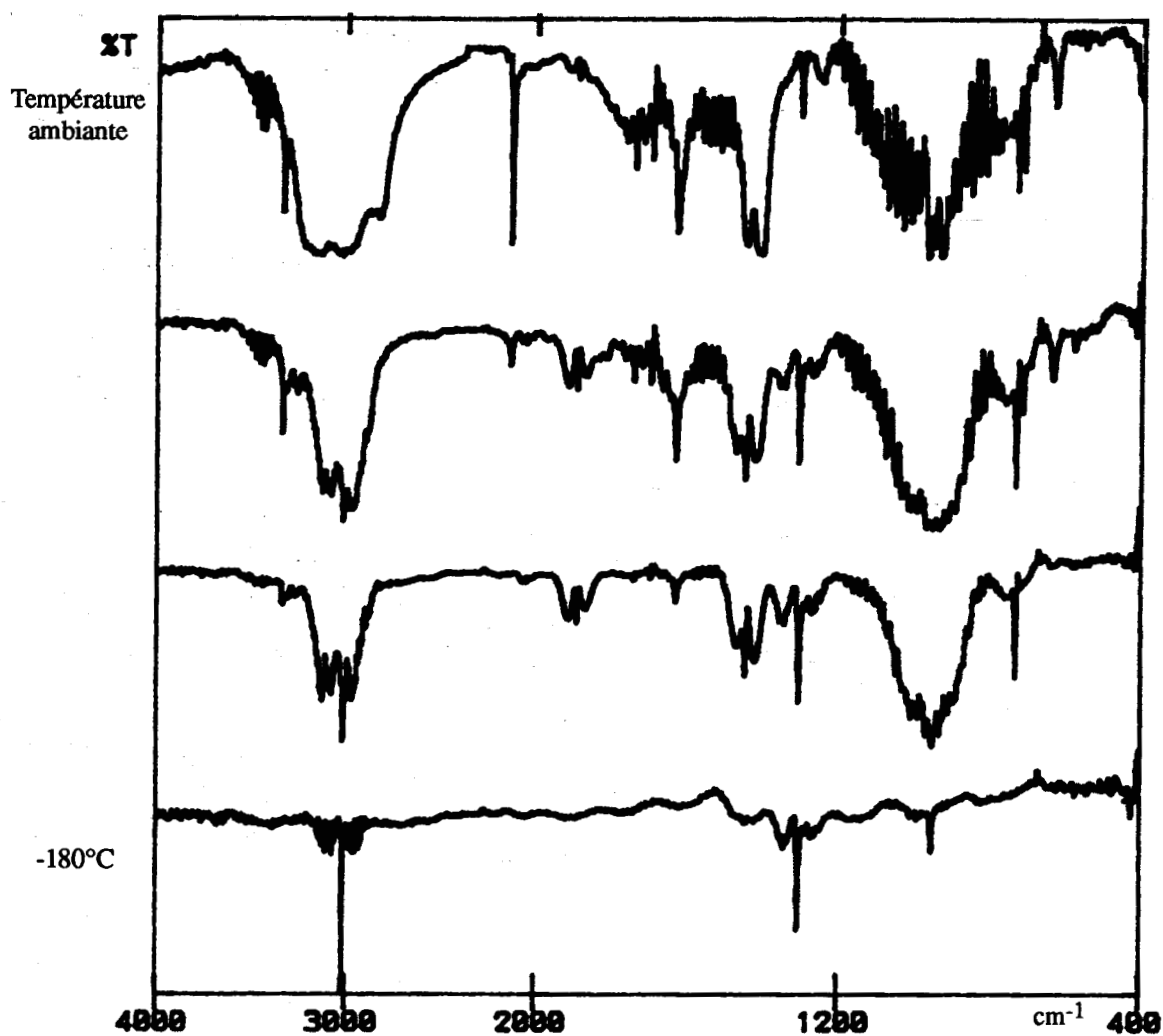


Figure III. 9

trace de l'acétylène. Sur le troisième spectre, on retrouve toujours le méthane, l'éthylène et l'acétylène et l'ammoniac dont on voit désormais la raie à 3327 cm^{-1} . La présence d'une raie à 2134 cm^{-1} pourrait faire penser à une liaison Si-H, mais on l'attribuera plutôt à de l'acide cyanhydrique, puisque l'on note une raie à 711 cm^{-1} [3], juste à côté de la raie de l'acétylène à 725 cm^{-1} . Enfin, le quatrième spectre ne montre pas de nouveau gaz, mais confirme la présence de l'acide cyanhydrique.

3.1.3.2) Analyse des résidus solides

Lors d'une pyrolyse sous balayage d'argon à 800°C, le méthyl-aza-silatrane subit une perte de masse de 90%. D'après le spectre Infra-Rouge (cf Fig. III. 10), et par comparaison avec les spectres de SiC et Si₃N₄ donnés en Annexe A, nous pouvons dire que le résidu solide contient des liaisons Si-C et Si-N.

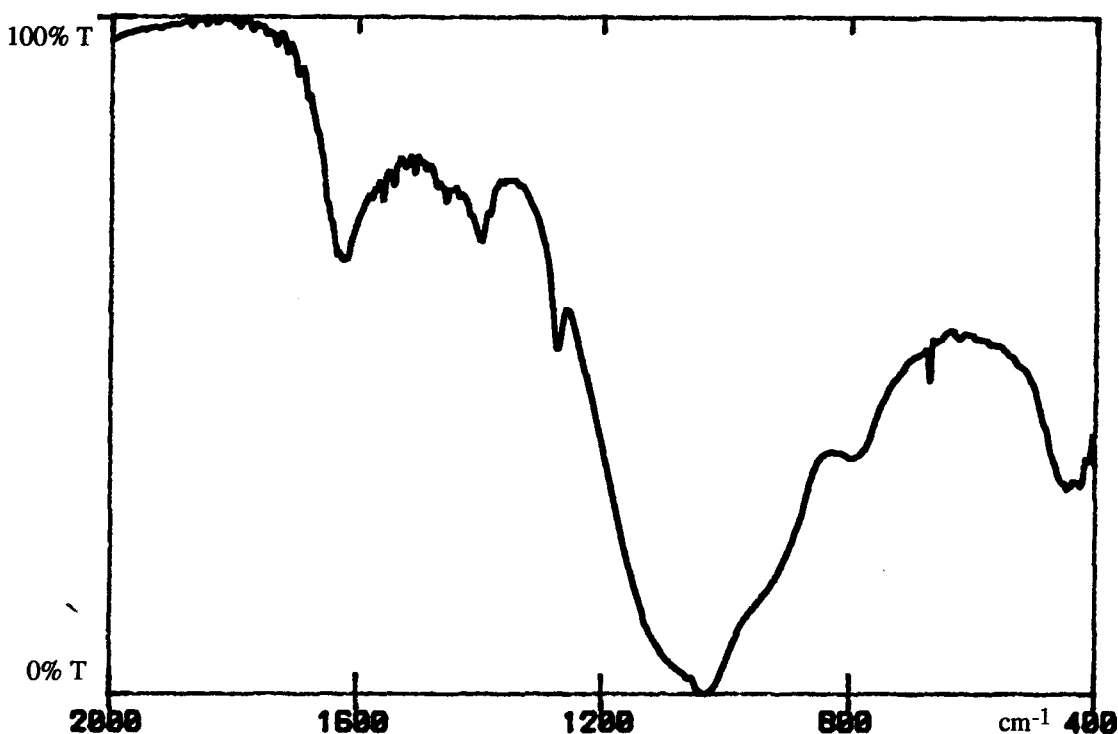


Figure III. 10

Dans le but de minimiser la perte de masse et d'éviter la perte d'éléments azotés, nous avons effectué une pyrolyse dans un creuset en acier scellé. Après pyrolyse à 800°C, on récupère une phase solide.

Le spectre Infra-Rouge du résidu solide (cf Fig. III. 11) montre la présence de liaisons Si-N et Si-C, mais par rapport au résidu de la pyrolyse sous balayage d'argon, les fréquences sont un peu plus basses. On a donc des liaisons un peu plus fortes, c'est-à-dire qu'en opérant en creusets scellés, on favorise la formation de nitrures et de carbures.

Nous voyons donc qu'avec nos deux familles de silatranes, nous pouvons espérer moduler

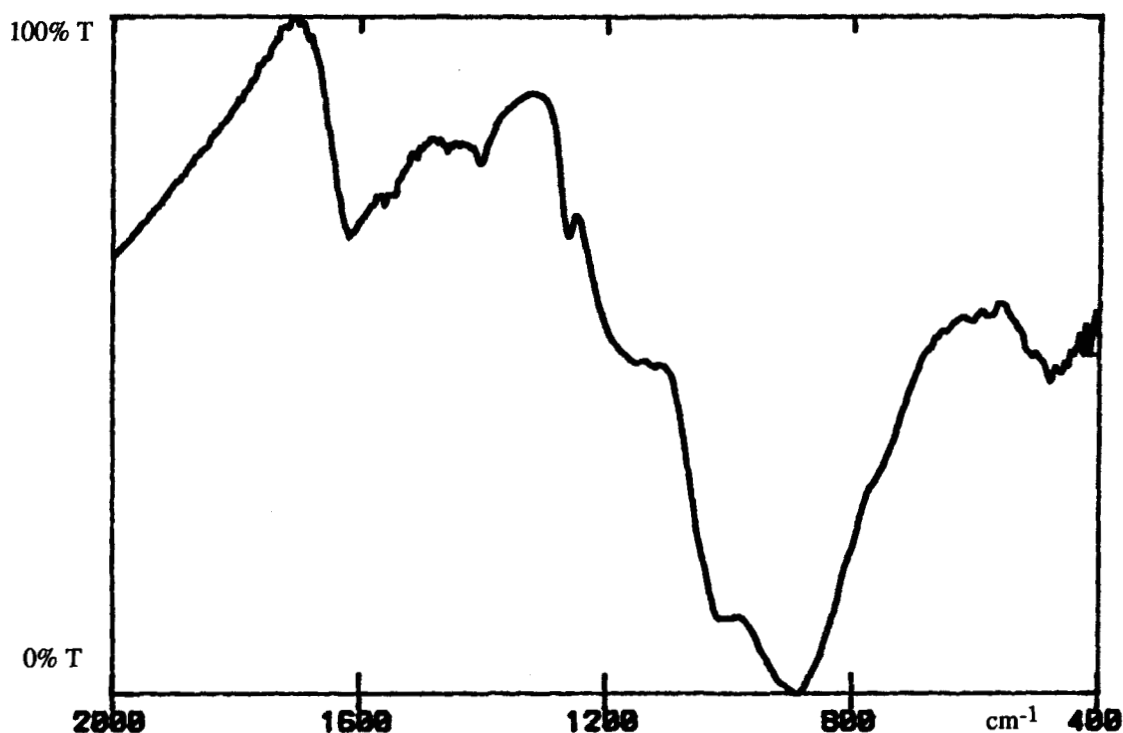


Figure III. 11

la composition d'un revêtement sur carbone de manière à obtenir après pyrolyse soit de la silice, soit un matériau comportant des liaisons Si-N et Si-C.

3.2) Pyrolyse des silatranes sur substrats carbonés

3.2.1) Pyrolyse d'aza-silatrane sur graphite polycristallin

Pour vérifier la validité des résultats obtenus, nous sommes passés à l'étude des revêtements obtenus sur du graphite après pyrolyse d'un aza-silatrane greffé.

Pour cela, et étant donné les faibles quantités de produit mises en jeu, nous avons utilisé l'ESCA. Les analyses ont été faites à l'Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de Paris VII, dirigé par le Professeur Delamar.

Nous avons travaillé avec des échantillons de graphite polycristallin 5890 en provenance de Carbone Lorraine, fournis par l'ONERA.

La source utilisée est Mg K α , la référence pour le pic du carbone 1s dans une liaison C-C est prise à 285,0 eV et toutes les références bibliographiques seront alignées sur cette référence. Les incertitudes sont de $\pm 0,2$ eV pour les pics de C 1s et Si 2p et de $\pm 0,5$ eV pour les pics de O 1s et N 1s.

Nous avons analysé deux échantillons dont les spectres sont donnés en Annexe B. Les échantillons ont été traités de la manière suivante:

D) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite pyrolysé sous atmosphère d'argon à 1100°C.

E) Echantillon ayant subi le même traitement que D), mais suivi d'une pyrolyse à 1100°C sous oxygène.

Le tableau III. 12 reprend les valeurs d'énergie de liaison des différents éléments et leurs attributions et donne aussi des valeurs de référence de SiO₂ et SiC, analysés par le même laboratoire. Nous avons également fait figurer sur ce tableau les valeurs données par A. Julbe et al. [4] pour de l'oxycarbure de silicium.

Echantillon	C 1s El eV	O 1s El eV	Si 2p El eV	N 1s El eV
D	282,8 oxycarbure 284,1 C-C 284,9 C-C 285,8 C-OH 287,0 C-O-Si	530,5 532,0 oxycarbure	102,8 oxycarbure	399,3 oxycarbure
E	280,1 artefact 281,6 artefact 285,0 C-C 286,7 C-O 294,3 artefact	531,3 533,3 silice	104,0 silice	400,3 silice
SiC	283,0 carbure	532,5	100,9 carbure	
SiO ₂		533,0	103,7 silice	
SixCyOz [4]	283,6	532,2	103,4	

Tableau III. 12

Pour l'échantillon D, on détecte quatre éléments, C, O, Si, et N.

Le carbone laisse apparaître cinq pics. Le plus intense à 282,8 eV est attribuable à un carbure ou un oxycarbure, bien que A. Julbe donne 283,6 eV comme énergie de liaison pour le carbone dans un oxycarbure. Les autres pics, peu intenses, du carbone peuvent être attribués, pour 284,1 et 284,9 eV à des liaisons C-C du substrat et à des liaisons C-C provenant du résidu de pyrolyse du silatrane. Pour les pics à 285,8 et 287,0 eV, on peut penser à des liaisons C-OH du substrat et C-O-Si du revêtement.

Pour l'oxygène, nous n'avons pas pu attribuer le pic peu intense à 530,5 eV. En revanche, le pic que l'on observe pour une énergie de liaison de 532,0 eV correspond à un oxycarbure, en accord avec A. Julbe qui donne une valeur de 532,2 eV pour l'énergie de liaison de l'oxygène dans un oxycarbure.

Le silicium ne présente qu'un seul pic à 102,8 eV, valeur intermédiaire entre le carbure de silicium et la silice. A. Julbe, pour l'énergie de liaison du silicium dans l'oxycarbure donne 103,4 eV. Cette valeur est un peu éloignée de la nôtre, mais compte tenu du fait qu'un oxycarbure n'est pas un composé parfaitement défini, on peut très bien attribuer le pic que nous observons à 102,8 eV à un oxycarbure.

Le fait que les énergies de liaison du Silicium 2p et Carbone 1s soient inférieures à celles de A. Julbe signifie que nous avons un oxycarbure qui contient plus de carbone que le sien.

Enfin, on trouve l'énergie de liaison de l'azote à 399,3 eV, valeur un peu élevée pour correspondre à du nitrure de silicium (selon les auteurs, cette énergie peut varier de 397,0 à 398,7 eV) [5-6]. Mais D. Hackleman [6] trouve dans de la silice des traces d'azote à une valeur de 400,0 eV. (Malheureusement, cet auteur ne précise pas s'il prend la référence du Carbone 1s à 284,6 ou 285,0 eV). On peut donc penser que dans notre cas, nous serions en présence d'un peu d'azote dans de l'oxycarbure de silicium.

En conclusion, le fait que nous n'ayons qu'un seul pic pour le silicium, associé aux valeurs obtenues pour le carbone et l'oxygène nous permet de dire que nous avons de l'oxycarbure de silicium, qui contient un peu d'azote.

Pour l'échantillon E, les quatre éléments C, O, Si, N sont toujours présents.

Le carbone présente cinq pics. Parmi ces cinq pics, trois sont attribuables à des artefacts, qui peuvent être dus au fait que lorsqu'on a un matériau isolant, certaines zones peuvent ne pas avoir la même charge et donner un spectre identique au "vrai" spectre, mais décalé de quelques eV. Parmi les deux pics restant, le moins intense est attribuable au carbone organique, l'autre à 286,7 eV serait attribuable à une liaison C-O.

L'oxygène présente un pic non attribuable peu intense à 531,3 eV. Le pic le plus intense, à 533,3 eV est attribuable à de la silice.

Pour le silicium, la valeur relevée pour l'unique pic observé est de 104,0 eV et correspond à de la silice.

Quant à l'azote, sa valeur de 400,3 eV indiquerait, en accord avec D. Hackleman, la présence d'un peu d'azote dans la silice.

La formule brute obtenue par intégration des pics donne $\text{Si}_1\text{C}_{0,5}\text{N}_{0,08}\text{O}_{1,8}$. Nous serions donc en présence de silice qui contiendrait quelques traces d'azote, peut-être sous forme d'oxynitrure de silicium, la présence de carbone s'expliquant par la liaison entre le revêtement et le substrat carboné. La présence de carbone résiduel dans le pyrolysate de silatrane est peu probable puisque l'échantillon a été pyrolysé à 1100°C sous oxygène.

En résumé, nous pouvons dire que le revêtement obtenu après traitement à l'hydro-aza-silatrane suivi d'une pyrolyse sous argon est essentiellement un oxycarbure de silicium contenant un peu d'azote, le carbone brûlant quand on fait une pyrolyse sous oxygène pour donner une silice.

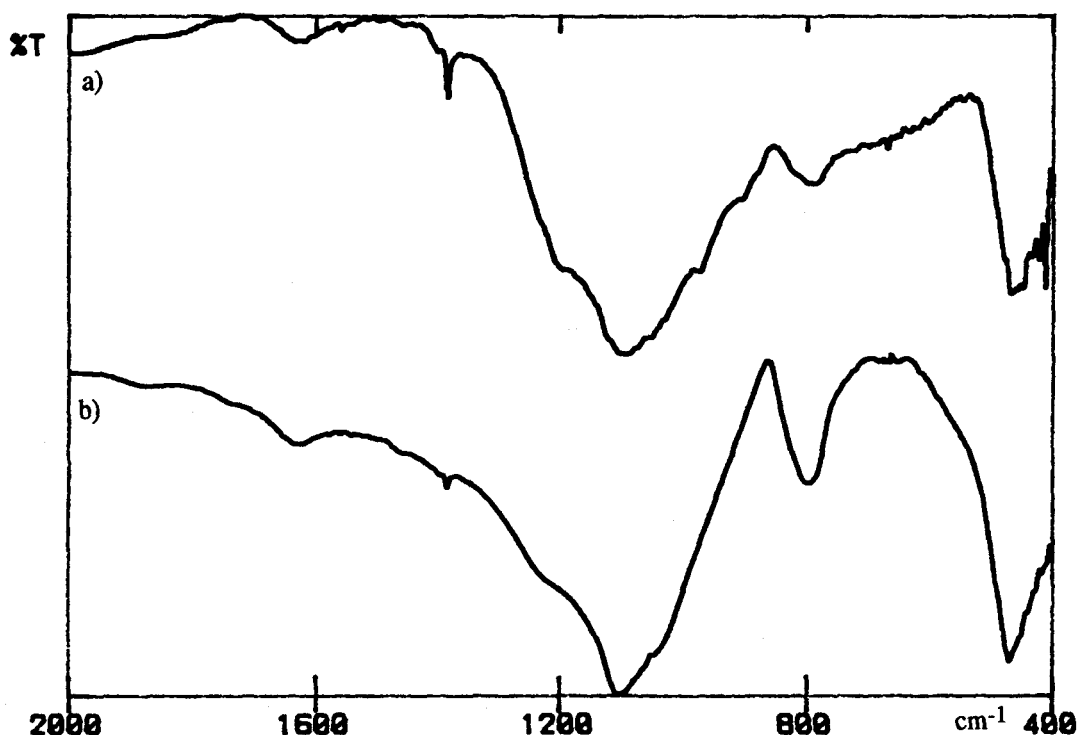
3.2.2) Pyrolyse d'oxo-silatrane sur fibres de carbone

Pour vérifier les résultats du paragraphe 3.1.1), nous avons étudié la possibilité de faire des revêtements sur fibres de carbone avec des oxo-silatrane. Nous avons travaillé sur des fibres de carbone ex-PAN non ensimées. Les fibres comportant peu de sites, nous avons effectué dans un premier temps un traitement à l'acide perchlorique pour augmenter le

nombre de sites. Ensuite, nous avons fait réagir les fibres avec de l'éthoxy-oxo-silatrane de la manière suivante:

on prépare une solution d'éthoxy-oxo-silatrane dans du xylène, on met les fibres et on chauffe à 90°C pendant deux heures. Ensuite, on retire les fibres que l'on rince au xylène pour enlever l'excès de silatrane.

Si l'on pyrolyse les fibres ainsi traitées à 1100°C sous argon, on observe par Infra-Rouge que les fibres de carbone sont revêtues de silice. Lorsqu'on passe à la pyrolyse sous oxygène à 1100°C, on constate que les fibres brûlent, et il ne reste que la silice (cf Fig. III. 13). La meilleure qualité de spectre obtenu après pyrolyse sous oxygène s'explique par la perte du carbone qui absorbe beaucoup le rayonnement Infra-Rouge. Les fréquences relevées sur le spectre à 1104, 796 et 470 cm^{-1} sont caractéristiques d'une silice non cristallisée.



Spectre Infra-Rouge des fibres de carbone traitées à l'éthoxy-oxo-silatrane

a) Après pyrolyse à 1100°C sous argon

b) Après pyrolyse à 1100°C sous argon et 1100°C sous oxygène

Figure III. 13

3.2.2.1) Etude de la combustion des fibres de carbone par microscopie électronique

Pour comprendre de quelle manière les fibres sont attaquées, nous avons fait des expériences de combustion en microscopie électronique.

L'appareil que nous avons utilisé est un microscope JEOL à transmission, avec un système de porte-échantillon chauffant capable de monter à plus de 1000°C. On peut de surcroît faire arriver dans le microscope un courant d'oxygène à une pression de 35 torrs*. Pour avoir des éléments de comparaison, nous avons faits deux expériences: une avec des fibres non traitées, et une avec des fibres traitées. On monte donc à 950°C sous 35 torrs d'oxygène, et on regarde l'érosion en fonction du temps.

Pour les fibres non traitées, la fibre se consume en prenant un aspect de dentelle, l'érosion est irrégulière et semble se faire radialement (cf Fig. III. 14). En trois quarts d'heure, la fibre est déjà très attaquée.

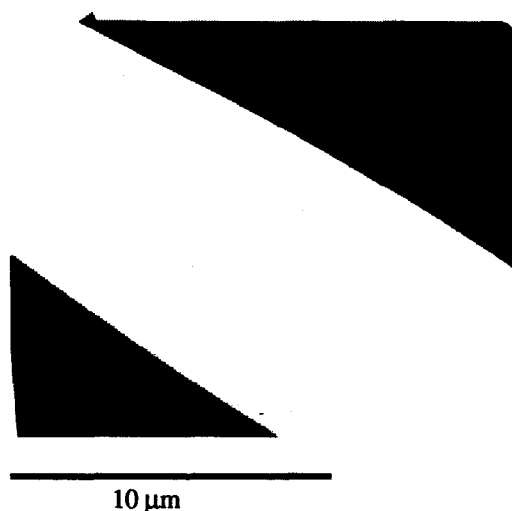


Figure III. 14

Pour les fibres traitées (cf Fig. III. 15), il est intéressant de remarquer qu'à température ambiante, on ne distingue pas le revêtement de silatrane du reste de la fibre. Au cours du temps, on voit que la fibre est attaquée, et on observe la formation d'une gaine de silice. La combustion de la fibre pourrait s'expliquer par le fait que la gaine de silice formée canalise le courant d'oxygène dans la fibre. Remarquons toutefois que l'attaque de la fibre se fait cette fois-ci longitudinalement, et non plus radialement, ce qui signifie que la silice est étanche à l'oxygène, mais que l'érosion se ferait par les extrémités de la fibre. Ceci

* Je remercie le Professeur L. Ponsolle pour sa contribution à cette expérience

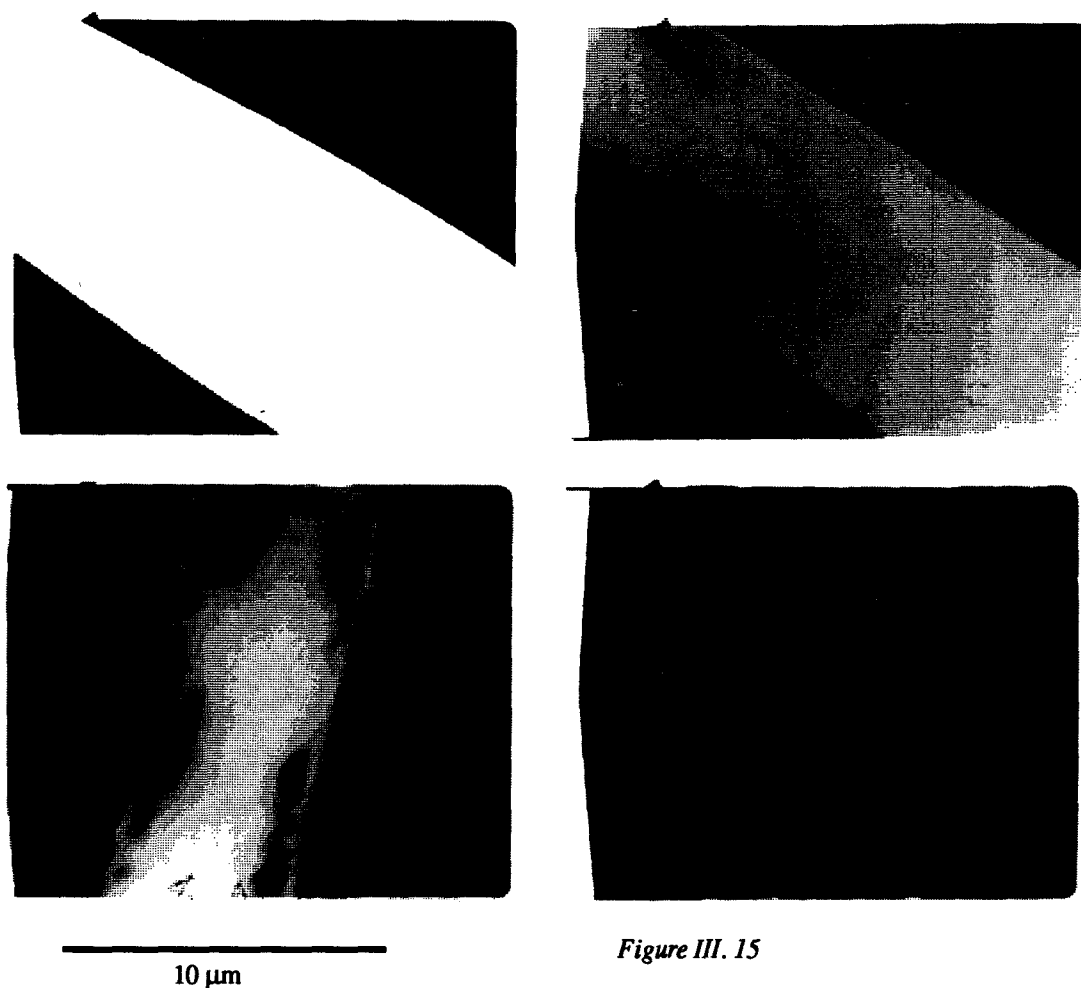


Figure III. 15

pourrait s'expliquer par le fait qu'aux extrémités des fibres, la densité de sites est beaucoup plus importante que sur le reste de la fibre. Or, l'encombrement d'un silatrane est tel que, si les sites à protéger sont trop rapprochés, l'occupation d'un site par un silatrane peut masquer stériquement l'accès aux sites actifs voisins. En effet, l'étude de R.L. Hilderbrandt [7] montre que le rayon d'une cage silatranique est de $2,4 \text{ \AA}$ (voir détail en Annexe A). Comme la distance entre deux plans graphitiques est de $3,35 \text{ \AA}$, on conçoit bien que s'il y a des sites à protéger sur deux plans consécutifs, il est difficile de mettre une molécule de silatrane sur chaque site.

On peut donc dire que notre technique de protection par les silatranes est prometteuse, mais qu'elle devrait atteindre son efficacité optimale pour des substrats carbonés n'ayant déjà qu'un faible nombre de sites pour éviter les problèmes d'encombrement stérique.

3.3) Tests d'antioxydation sur des disques de graphite polycristallin

Ayant maintenant caractérisé les revêtements que nous pouvons obtenir sur substrats carbonés, nous sommes passés à l'étude des qualités antioxydantes de ces revêtements.

Les tests d'antioxydation ont été effectués sur des échantillons de graphite polycristallin de type 5890 en provenance de Carbone Lorraine et fourni par l'ONERA.

Les traitements ont été faits avec l'hydro-oxo-silatrane et l'hydro-aza-silatrane, car le radical hydro est le plus réactif. De plus, ces deux silatranes subliment à basse température, ce qui permet de faire les traitements sans dégrader le produit.

On scelle sous vide de 10^{-2} torr dans un réacteur en verre un disque de graphite et environ 50 mg de silatrane. On chauffe alors à 200°C , et l'on a donc dans le réacteur une tension de vapeur de silatrane, qui dépend de la quantité précise de silatrane et du volume exact du réacteur. On maintient les 200°C pendant 15 heures, puis on ouvre le réacteur et on pyrolyse le disque à 800°C sous argon. Le programme de pyrolyse est le suivant: on chauffe de l'ambiante à 500°C à $0,5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, on fait un palier de trente minutes à 500°C et on chauffe jusqu'à 800°C à $5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$, température que l'on maintient pendant une heure. Pour chaque silatrane, le traitement a été effectué sur deux disques, destinés à être testés à deux températures différentes: 820 et 1220°C . Il est intéressant de noter que le gain de masse moyen après pyrolyse à 800°C est de 3,5 mg pour l'hydro-oxo-silatrane et de 15,4 mg pour l'hydro-aza-silatrane.

3.3.1) Tests d'oxydation à 820°C

Les résultats sont médiocres avec l'hydro-oxo-silatrane (cf Fig. III. 16), puisque si la perte de masse enregistrée au bout de cinq minutes est inférieure à celle des deux témoins, elle se situe à une valeur intermédiaire pour trente minutes.

Pour l'hydro-aza-silatrane, les résultats sont meilleurs: après trente minutes, la perte de masse n'est que de 25% au lieu de 45%. Mais la vitesse d'oxydation semble, après quinze à vingt minutes, retrouver la même valeur que pour les témoins. Il semblerait donc que

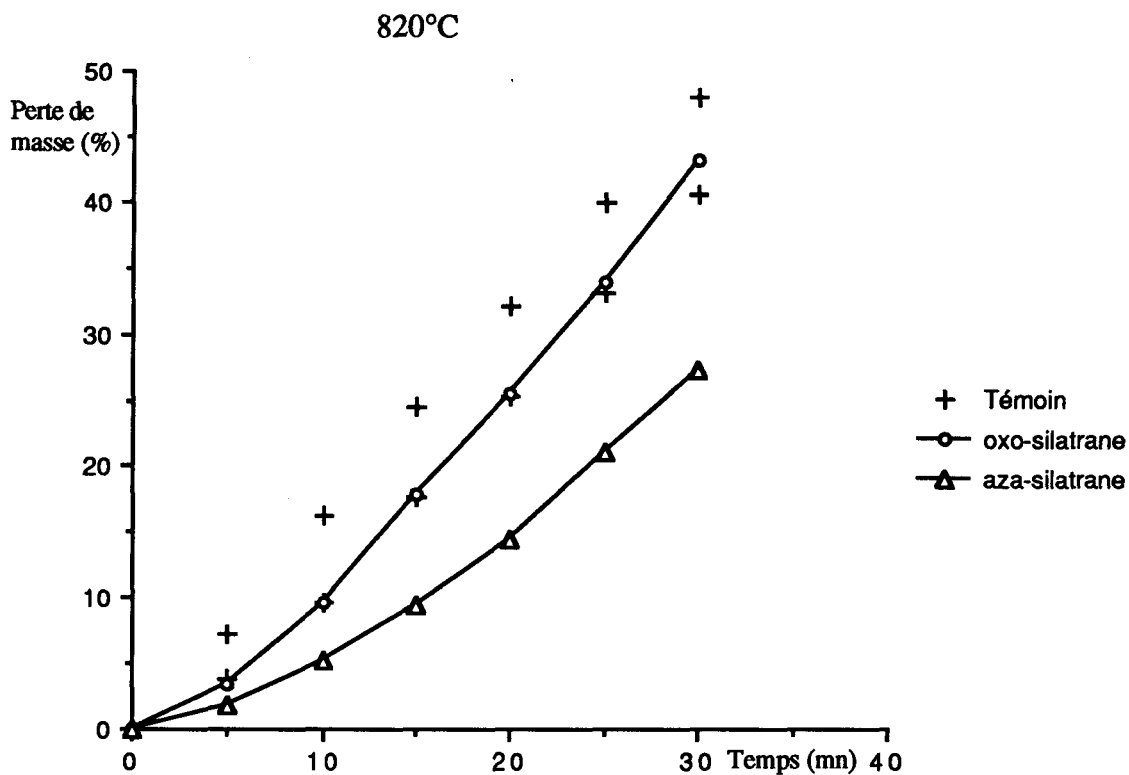
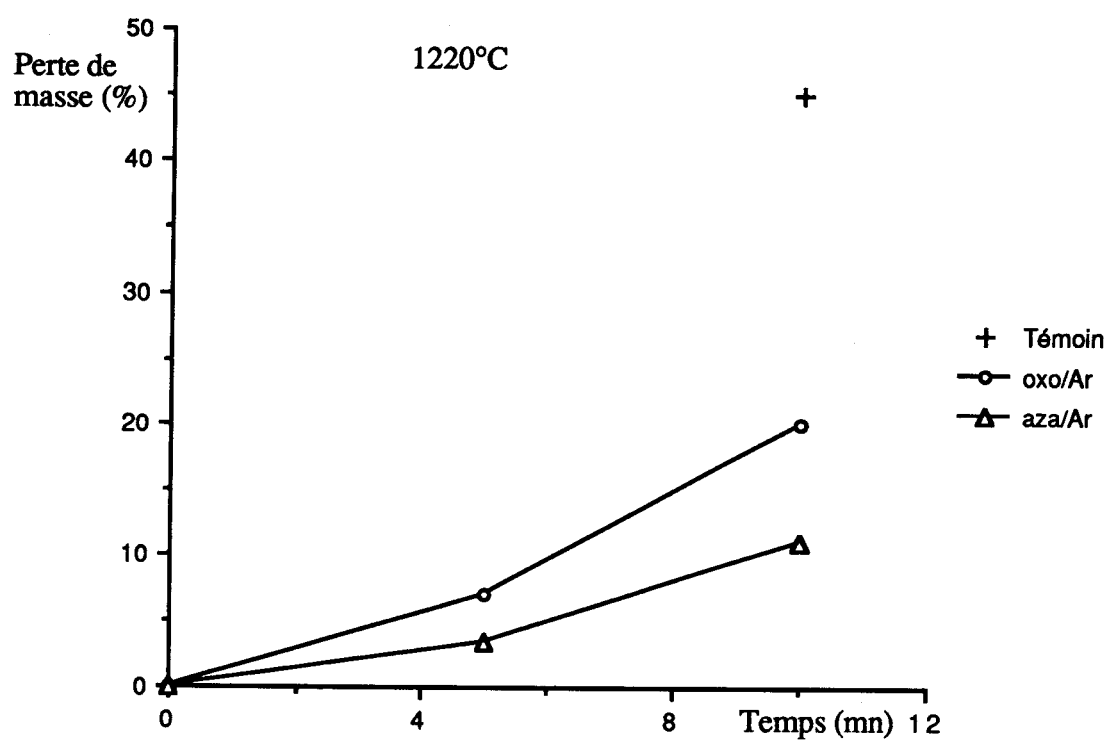


Figure III. 16

l'on ne bloque pas tous les sites actifs, mais que l'on forme une couche protectrice en surface qui reste étanche pendant un temps plus ou moins long. L'épaisseur de cette couche, plus importante pour l'hydro-aza-silatrane que pour l'hydro-oxo-silatrane, expliquerait le meilleur comportement de ce dernier.

3.3.2) Tests d'oxydation à 1220 °C

A 1220°C, avec le même type de traitement, les résultats sont un peu plus probants (cf Fig. III. 17): l'oxo-silatrane permet de gagner un facteur deux par rapport au témoin, tandis que l'aza-silatrane gagne un facteur cinq. Les résultats sont meilleurs qu'à 820°C, où l'oxo-silatrane n'apportait pas d'amélioration. Nous verrons à la fin du Chapitre V l'explication de ce phénomène.



BIBLIOGRAPHIE

- 1) I.B. Mazheika, A.P. Gaukhman, I.S. Yankovska, G.I. Zelchan, I.I. Solomennikova, E.Y. Lukevits, Zhurnal Obshchei Khimii, 48, 12, 2722-27, 1978
- 2) R.H. Pierson, A.N. Fletcher, E. St Clair Gantz, Analytical Chemistry, 28, 8, 1956
- 3) H.C. Allen, E.D. Tidwell, E.K. Plyler, J. Chem. Phys., 25, 302, 1956
- 4) A. Julbe, A. Larbot, C. Guizard, L. Cot, T. Dupin, J. Charpin and P. Bergez, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 26, 101, 1989
- 5) L. Bergström and R.J. Pugh, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1, 103-109, 1989
- 6) D. Hackleman, Y.G. Vlasov and R.P. Buck, J. Electrochem.Soc.: Solid-state Science and Technology, 125, 11, 1875
- 7) Q. Shen and R.L. Hilderbrandt, J. Mol. Struct., 64, 257, 1980

CHAPITRE 4

Méthodologie pour l'obtention de revêtements multifonctionnels

Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, les silatranes sont des composés intéressants, tant pour leurs caractéristiques intrinsèques de précurseurs de céramiques que pour leur réactivité envers certains chlorures métalliques. On peut ainsi obtenir des revêtements monocouches bifonctionnels à multicomposants, dont les qualités sont liées à l'atmosphère de pyrolyse.

C'est ainsi qu'avec TiCl_4 , on peut obtenir un revêtement présentant de bonnes propriétés antioxydantes grâce au silatrane pyrolysé. De plus, on peut attendre une bonne résistance à l'abrasion grâce à la formation de TiC/TiN en surface.

Les carbures et nitrures de métaux de transition de la colonne IV A de la classification périodique sont des composés ayant une très bonne résistance à l'usure, particulièrement TiC et TiN [1-2]. C'est ainsi que J.S. Cho et al. [3] étudient la possibilité d'obtenir des dépôts de TiC, TiN ou TiC_xN_y par CVD à partir de TiCl_4 sous courant d'un mélange de $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4$ et constatent qu'un revêtement composite de TiC/ TiC_xN_y augmente la résistance à l'usure. De leur côté, G. Brandt et al. [4] utilisent, pour couper du métal, de l'alumine à laquelle ils incorporent 23% de TiN et 7% de TiC afin d'améliorer la dureté par rapport à de l'alumine pure.

Mais ces composés ont l'inconvénient majeur de s'oxyder facilement. A. Lebugle et al. [5] ont montré que l'oxydation de TiN débute dès 320°C, et suit une loi quasi parabolique malgré la formation d'une couche "protectrice" de TiO_2 , l'oxyde de titane se présentant sous sa forme rutille au-delà de 437°C. Ceci n'est pas surprenant quand on sait que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans TiO_2 est très important (environ 10^8 fois plus élevé que dans l'alumine).

Il paraît donc très difficile avec TiCl_4 de concevoir un revêtement qui conjuguerait des propriétés antioxydantes et des propriétés de résistance à l'usure.

Néanmoins, nous pensons qu'il est possible d'obtenir, grâce aux silatrane, un tel revêtement. En effet, à partir d'un substrat sur lequel on a greffé du silatrane, une pyrolyse menée sous une atmosphère contenant du TiCl_4 permet d'obtenir un revêtement mixte Si/Ti/N/C/O qui pourrait présenter les propriétés désirées.

4.1) Etude du revêtement obtenu avec TiCl_4

4.1.1) Etude par microscopie électronique

Nous avons choisi de travailler sur des fibres ex-brai, car leur structure radiale doit permettre un meilleur accès à tous les sites actifs. Nous avons traité les fibres par de l'hydro-aza-silatrane, avec pour la première partie du traitement, la même méthodologie

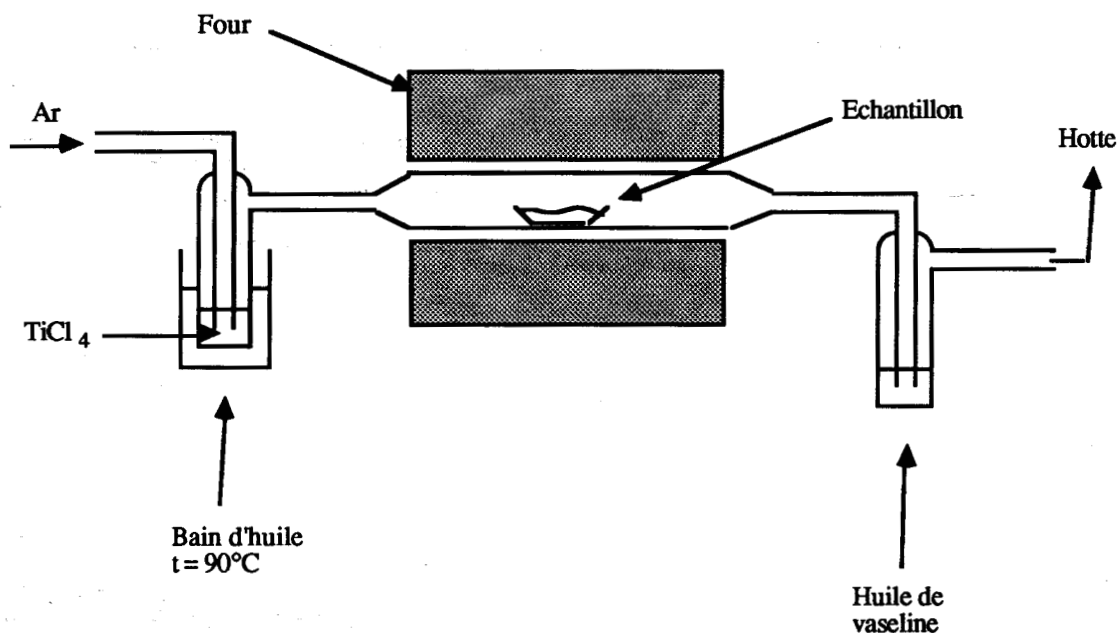


Schéma IV. 1

qu'au 3.2.1), c'est-à-dire que dans un réacteur en verre, on met les fibres de carbone et de l'hydro-aza-silatrane, on scelle le réacteur sous vide de 10^{-2} torr, et on chauffe à 140°C (ce qui permet d'avoir une certaine tension de vapeur de silatrane dans le réacteur) pendant une heure. Ensuite, on fait une pyrolyse des fibres jusqu'à 800°C sous une atmosphère composée, en pressions partielles, d' $1/4$ de TiCl_4 et $3/4$ d'argon (cf Schéma IV. 1). Cette composition gazeuse est obtenue en faisant passer un courant d'argon dans du TiCl_4 chauffé à 90°C , ce qui donne une tension de vapeur en TiCl_4 égale à 190 mm Hg [6]. Les fibres ainsi traitées sont ensuite broyées dans de l'alcool pour pouvoir être observées au microscope à transmission*.

On voit très bien sur la figure IV. 2 que la fibre de carbone est enrobée d'un très fin revêtement. Malheureusement, trop de tâches de diffraction sont manquantes pour que le cliché de diffraction électronique soit interprétable. La profondeur d'analyse étant d'environ 100 nm, on peut penser que le revêtement de la fibre est trop fin pour donner un cliché de diffraction exploitable. Néanmoins, ce revêtement est suffisamment épais pour masquer les tâches de diffraction du carbone.

En revanche, sur la figure IV. 3, on distingue une structure en lamelles, mais qui est trop fine pour être une fibre. Cette figure représente un morceau de revêtement qui a cristallisé le long d'une fibre, mais qui en a été détaché lors de la préparation de l'échantillon pour le

* Je remercie Madame Guigon pour son aimable collaboration.

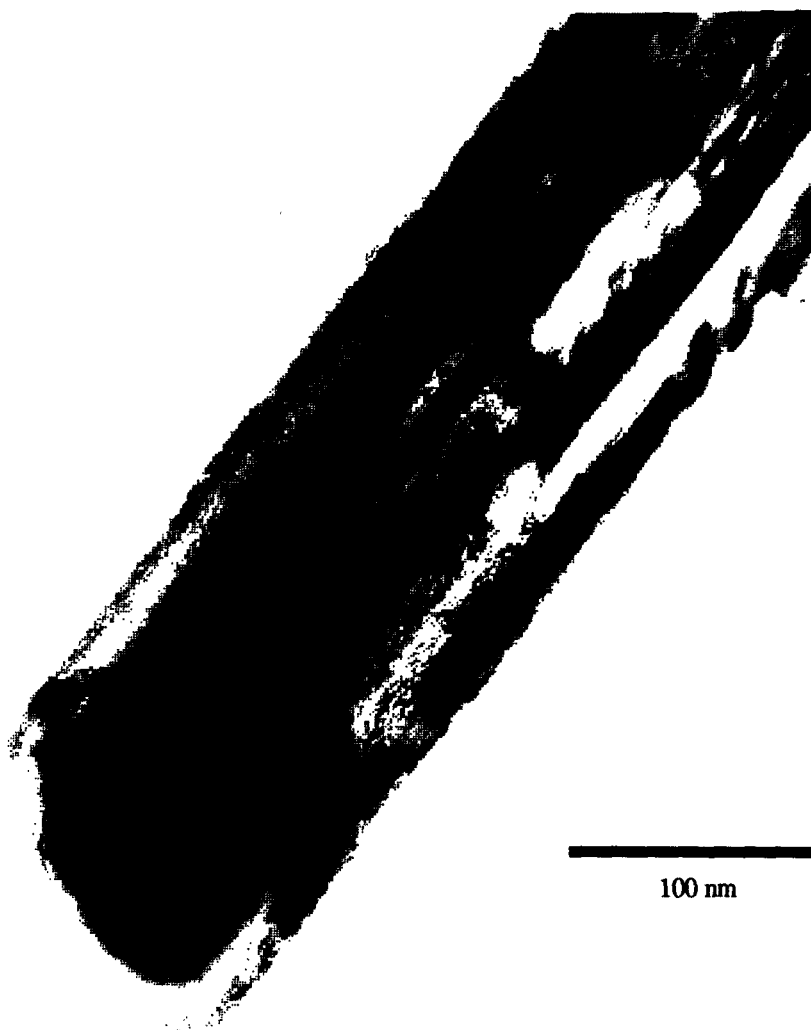


Figure IV. 2

passage au microscope. D'ailleurs, le cliché de diffraction (cf Tableau IV. 4) met en évidence la présence de TiN et de TiO_2 sous sa forme Rutile. Les mesures par diffraction électronique étant par nature moins précises que celles obtenues par RX, les valeurs de d sont à $\pm 0,05 \text{ \AA}$ près. Il est donc délicat de trancher entre TiN et TiC_xN_y , car d'après les diagrammes de diffraction X publiés par M. Yoshimura et al. [7], les valeurs de d calculées pour TiC_xN_y sont très voisines de celles de TiN. Signalons que nous observons d'autres particules cristallisées que nous n'avons pas encore pu identifier. Ces particules contiennent sûrement des produits siliciés, mais ne correspondent ni à SiC, ni à Si_3N_4 ni à $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Nous sommes probablement en présence d'un oxycarbure ou carbonitrure de silicium, mais le peu de données bibliographiques sur les diagrammes de

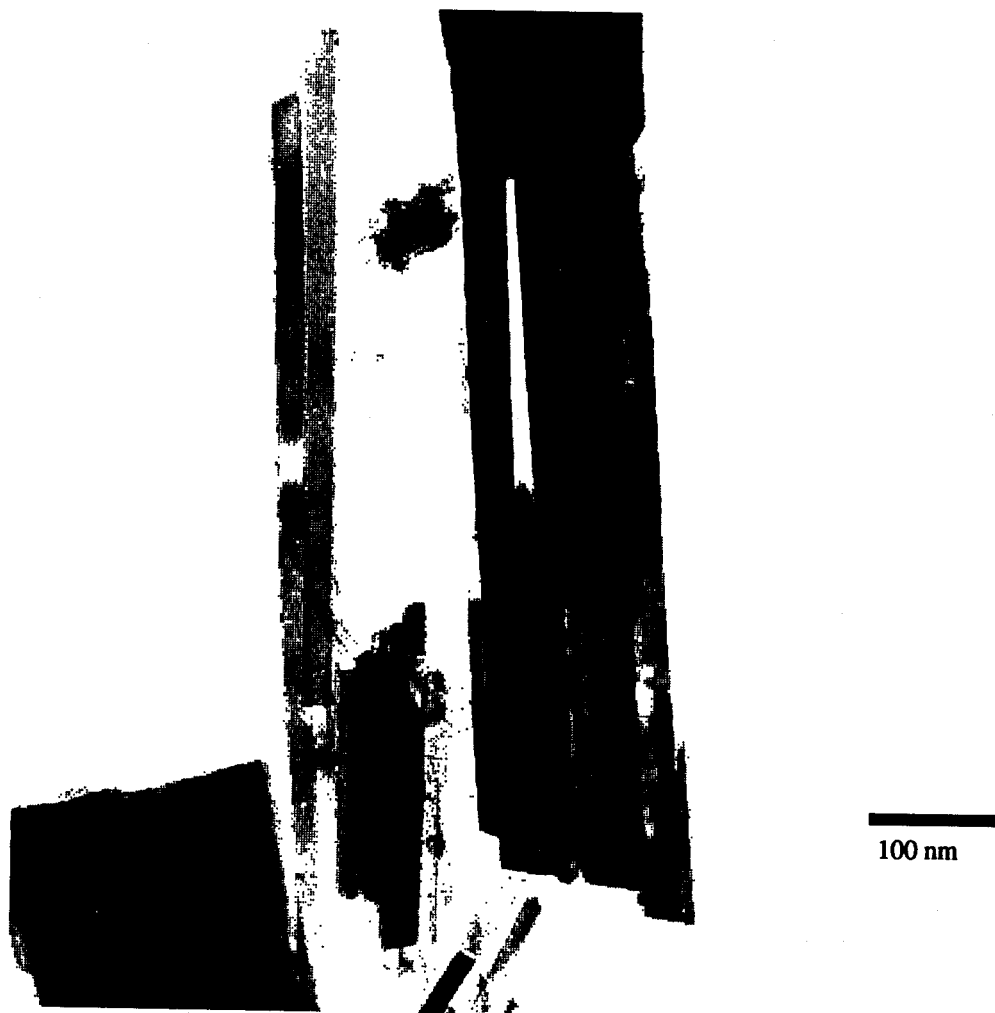


Figure IV. 3

d (Å) Cliché de diffraction électronique	d (Å) TiN (fiche ASTM)	d (Å) TiO ₂ (fiche ASTM)	d (Å) TiC _x N _y [7]
3,24		3,25	
2,97			
2,43	2,44	2,487	2,43-2,49
2,14	2,12	2,188	2,10-2,15
1,67		1,6874	
1,47	1,496	1,4797	
		1,4528	
1,34		1,3598	

Tableau IV. 4

diffraction X de ces composés nous empêche de conclure. De plus, les auteurs travaillant sur des fibres de carbone revêtues par des polymères organosiliciés contenant Si, C, N et O n'obtiennent, même après traitement thermique à 1400°C pendant 12 heures, que du β SiC comme espèce cristallisée. Les éléments Si, C, N et O se trouvent dans une phase amorphe [8-9].

Nous pouvons donc conclure que la présence de TiCl_4 dans l'atmosphère de pyrolyse permet d'obtenir, à partir de 800°C, des espèces cristallisées constituant, sur les fibres de carbone, des revêtements de très faible épaisseur (environ 20 nm).

4.1.2) Etude par ESCA

Pour corroborer les résultats obtenus par diffraction électronique, nous avons fait des analyses par ESCA.

Nous avons préparé trois échantillons de graphite polycristallin 5890 en provenance de Carbone Lorraine, fournis par l'ONERA.

La première partie du traitement est identique à celle décrite au 2.2.3), c'est-à-dire qu'après avoir scellé sous un vide de 10^{-2} torr un échantillon de graphite polycristallin avec 50 mg d'hydro-aza-silatrane dans un réacteur en verre, on chauffe à 140°C pendant une heure. Puis, les trois échantillons sont pyrolysés à 600°C sous une atmosphère composée, en pressions partielles, de trois quarts d'argon pour un quart de TiCl_4 selon le mode opératoire décrit en 4.1.1). Deux d'entre eux sont analysés sans avoir subi de traitement ultérieur (échantillons F et G). Le troisième est pyrolysé sous air à 1100°C avant analyse (échantillon H). Par souci de simplification, les spectres ESCA sont regroupés dans l'Annexe B.

Les analyses ont été faites à l'Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de Paris VII, dirigé par le Professeur Delamar.

La source utilisée est $\text{Mg K}\alpha$, la référence pour le pic du carbone 1s dans une liaison C-C est prise à 285,0 eV et toutes les références bibliographiques seront alignées sur cette

référence. Les incertitudes sont de $\pm 0,2$ eV pour les pics de C 1s, Si 2p, Ti 2p^{3/2} et Cl 2p^{3/2}; et de $\pm 0,5$ eV pour les pics de O 1s et N 1s. Le tableau IV. 5 regroupe les valeurs d'énergie de liaison et leurs attributions. Nous avons également fait figurer sur ce tableau les valeurs de références pour SiO₂ et celles données par T.A. Egerton et al. pour TiO₂ [10].

Echan- tillon	C 1s El eV	O 1s El eV	Si 2p El eV	N 1s El eV	Ti 2p ^{3/2} El eV	Cl 2p ^{3/2} El eV
F	286,2 C-OH 288,2 C=O	530,5 TiO ₂ 532,5 C=O	102,8	396,9 TiN 400,1 401,9	455,8 TiN 457,3 Ti-Cl 459,0 TiO ₂	198,4 Ti-Cl
G	286,1 C-O	530,4 TiO ₂ 533,2 SiO ₂	102,3 103,9 SiO ₂	396,4 TiN 399,5 401,5	455,8 TiN 457,3 Ti-Cl 458,9 TiO ₂	197,8 Ti-Cl
H	285,0 C-C 286,4 C-OH 287,6 C=O	534,1 SiO ₂	104,8 SiO ₂	400,5		
SiO ₂		533,0	103,7			
TiO ₂ [10]		529,1 à 529,8			457,8 à 458,5	

Tableau IV. 5

Pour l'échantillon F, on trouve six éléments: C, O, N, Si, Cl et Ti.

Le carbone présente deux pics, le plus important à 286,2 eV étant attribuable à des liaisons C-OH du substrat carboné, le deuxième pic plus faible à 288,2 eV étant dû au groupements C=O en surface du graphite.

Pour l'oxygène, on a aussi deux pics. Le plus intense est à 530,5 eV, ce qui peut correspondre à TiO₂. En effet, T.A. Egerton et al. [10] donnent, pour l'oxygène dans TiO₂ une plage allant de 529,1 à 529,8 eV avec une incertitude sur le pic de l'oxygène de $\pm 0,5$ eV. Le deuxième pic, moins intense, à 532,5 eV est attribuable aux liaisons C=O du substrat carboné.

Pour l'azote, on note la présence de trois pics. Un pic intense se situe à 396,9 eV, valeur attribuable au nitrure de titane. Les deux autres pics à 400,1 et 401,9 eV correspondent aux deux types d'azote de l'aza-silatrane, bien qu'il soit surprenant qu'après pyrolyse à

600°C, on puisse encore différencier les deux types d'azote.

Le silicium ne présente qu'un seul pic à 102,8 eV, valeur que nous avons attribuée précédemment à un oxycarbure (cf paragraphe 3.2.1). Ici, cette interprétation n'est pas satisfaisante puisqu'on ne détecte pas de carbone réduit. La formule brute de l'échantillon analysé étant $\text{Si}_1\text{Ti}_5\text{O}_{14}\text{C}_{12,1}\text{N}_{9,2}\text{Cl}_{1,1}$, on peut penser que l'on a de la silice.

Le chlore présente deux pics, à 198,4 eV pour le niveau $2p^{3/2}$ et 200,1 eV pour le niveau $2p^{1/2}$. Ce chlore est évidemment le témoin de la présence de TiCl_4 .

Enfin, on détecte six pics pour le titane, trois pour le Ti $2p^{3/2}$ et trois pour le Ti $2p^{1/2}$. Nous ne discuterons que sur les pics les mieux résolus: Ti $2p^{3/2}$. A 455,8 eV, on est probablement en présence de nitrure de titane, que L. Ramqvist et al. [11] situent vers 455,1 - 455,3 eV. Le deuxième pic à 457,3 eV est attribuable aux liaisons Ti-Cl provenant de TiCl_4 complexé au silatrane. Le dernier pic à 459,0 eV est attribuable à TiO_2 , bien que T.A. Egerton situe le pic de Ti $2p^{3/2}$ dans TiO_2 entre 457,8 et 458,5 eV.

Pour l'échantillon G, on détecte toujours six éléments: C, O, N, Si, Cl et Ti.

Pour le carbone, il n'y a qu'un seul pic à 286,1 eV attribuable à des liaisons C-O comme dans le cas de l'échantillon F.

Pour l'oxygène, on a un premier pic assez faible à 530,4 eV, attribuable donc à du TiO_2 , tandis que le second pic, beaucoup plus important, est à 533,2 eV, valeur qui correspond à de la silice.

Compte tenu du fait que l'incertitude sur le pic N 1s est de $\pm 0,5$ eV, les trois valeurs d'énergie de liaison relevées ici sont cohérentes avec celles de l'échantillon F. Les attributions sont donc identiques.

Pour le silicium, on remarque un pic de faible intensité à 102,3 eV, et un deuxième pic beaucoup plus intense à 103,9 eV. Nous pouvons attribuer sans ambiguïté cette dernière valeur à de la silice.

On observe toujours deux pics pour le chlore, un pour le niveau $2p^{3/2}$ à 197,8 eV et un pour le niveau $2p^{1/2}$ à 199,4 eV, attribuables à TiCl_4 , malgré des valeurs inférieures de

0,6 eV par rapport à celles de l'échantillon F.

Enfin, le titane présente toujours trois pics, aux mêmes valeurs que pour l'échantillon F).

Les attributions sont donc identiques.

Pour l'échantillon H, pyrolysé à 1100°C sous air, s'il est assez logique de ne pas trouver trace de chlore (les liaisons Ti-Cl ont pu être rompues et remplacées par des Ti-O), il est en revanche très surprenant de ne plus détecter la présence de titane. On ne note plus que quatre éléments: C, O, N et Si.

Pour le carbone, on a trois pics, le plus important à 285,0 eV représentant le carbone graphitique. Les pics à 286,4 eV et 287,6 eV correspondent aux groupements C-OH et C=O que l'on trouve en surface du substrat. On peut penser que la réaction de greffage n'est pas complète.

Pour l'oxygène, on ne voit qu'un seul pic à 534,1 eV, attribuable à de la silice. L'incertitude élevée que l'on a sur le pic de l'oxygène 1s explique la différence observée par rapport à la silice témoin.

Bien que la pyrolyse ait été faite sous air, on détecte une assez importante quantité d'azote (la formule brute du composé est $C_6N_{0,6}O_2Si$). On observe un pic large centré à 400,5 eV, pouvant être interprété par la présence d'azote dans la silice, comme D. Hackleman [12].

Pour le silicium, on observe un pic à 104,8 eV attribuable à de la silice, ceci en accord avec le pic à 534,1 eV relevé pour l'oxygène 1s.

En conclusion, cette étude montre la possibilité d'obtenir un revêtement contenant du nitrure de titane en utilisant $TiCl_4$ comme gaz de pyrolyse. De plus, ce traitement nous permet, même après pyrolyse sous air, de conserver une quantité non négligeable d'azote. Mais le revêtement évolue toujours vers une forme silice.

4.2) Tests d'antioxydation sur des disques de graphite polycristallin

4.2.1) Traitement thermique sous $TiCl_4$

Les premiers résultats des tests d'antioxydation n'ayant pas été aussi concluants que nous l'espérions, nous avons donc profité de la réactivité des silatrane envers certains chlorures métalliques pour ajouter une autre entité à notre protection contre l'oxydation. Nous pensons ainsi obtenir, non pas une protection "multicouches" comme le propose J.R. Strife [13], mais une protection par une "couche composite"; cette couche renfermant plusieurs composés dont les propriétés antioxydantes pourront s'additionner. Parmi les composés susceptibles de réagir avec les silatrane, nous avons choisi $TiCl_4$ pour sa facilité d'utilisation, bien qu'il ne soit pas *à priori* le meilleur candidat possible pour un revêtement antioxydant. Les disques de graphite polycristallin sont traités de la même manière que les fibres au paragraphe 4.1.1)

4.2.1.1) Tests d'oxydation à 820°C

Les résultats sont nettement améliorés par rapport à un traitement thermique sous argon. En effet, la vitesse d'oxydation est réduite d'un facteur cinq (cf Fig. IV. 5). Contrairement au traitement thermique sous argon, la tenue à l'oxydation ne dépend pas du type de silatrane utilisé (oxo ou aza). Le gain obtenu est donc attribuable à l'apport de $TiCl_4$. Rappelons que si le traitement thermique est effectué sous atmosphère d'argon, on observe une meilleure tenue des échantillons traités avec de l'hydro-aza-silatrane par rapport à ceux traités avec de l'hydro-oxo-silatrane. Ceci peut s'expliquer par une épaisseur de revêtement plus importante. Si l'on considère la géométrie de l'échantillon (diamètre 25 mm, épaisseur 2 mm) et si l'on fait l'hypothèse que la densité du dépôt est de l'ordre de $2,5 \text{ g/cm}^3$, on a une couche d'épaisseur supérieure à $1 \text{ }\mu\text{m}$ pour l'oxo-silatrane et légèrement inférieure à $6 \text{ }\mu\text{m}$ pour l'aza-silatrane. Le type de revêtement obtenu ne devant

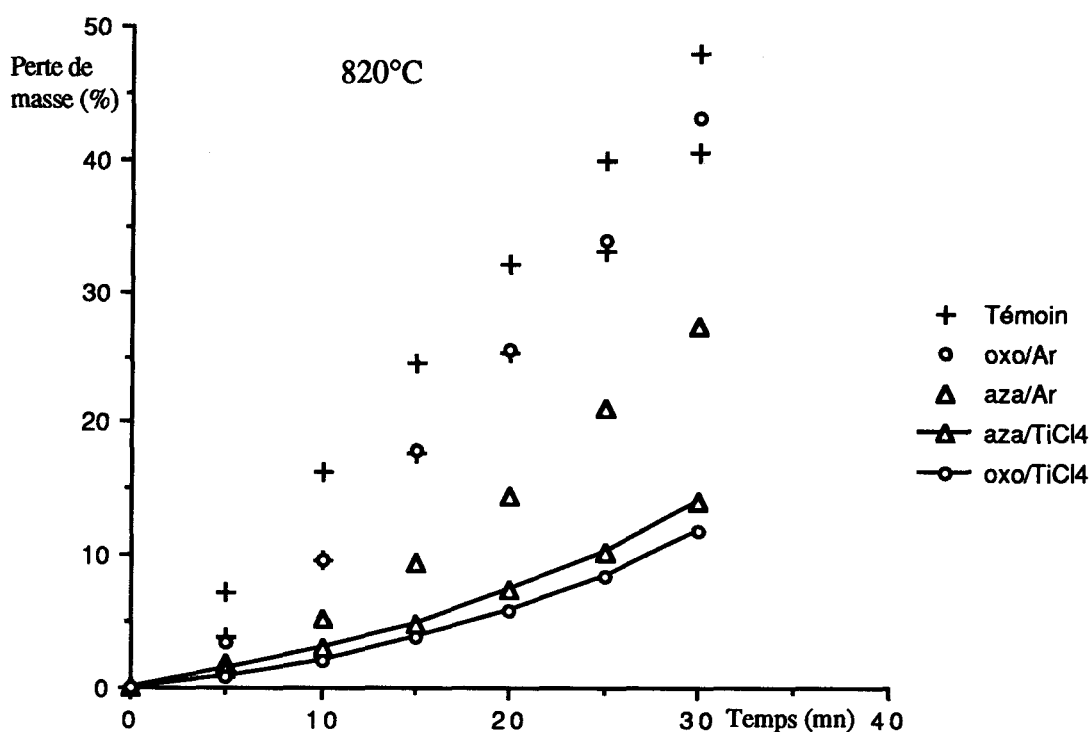


Figure IV. 5

pas être très différent pour l'oxo ou l'aza-silatane (type oxycarbure ou silice), la meilleure tenue pour l'aza-silatane s'expliquerait par une couche protectrice plus épaisse. Dans le cas du traitement thermique sous courant de TiCl_4 , cette hypothèse n'est plus satisfaisante: en effet, l'épaisseur de revêtement est de l'ordre de $4\text{ }\mu\text{m}$ pour l'hydro-oxo-silatane et de $10\text{ }\mu\text{m}$ pour l'hydro-aza-silatane, mais la tenue à l'oxydation est quasi-identique. L'amélioration de la tenue à l'oxydation est certainement due à la présence de titane dans le revêtement.

4.2.1.2) Tests d'oxydation à 1220°C

A cette température, on constate que le traitement thermique sous TiCl_4 n'apporte pas d'amélioration par rapport au traitement thermique sous argon (cf Fig. IV. 6), bien que la couche de revêtement soit environ deux fois plus épaisse. Il est possible qu'à cette température, la réaction entre le titane et l'oxygène soit suffisamment importante pour endommager le revêtement. On voit d'ailleurs nettement sur les photos faites au M.E.B. que la surface lisse, obtenue par traitement thermique avec TiCl_4 est très attaquée après

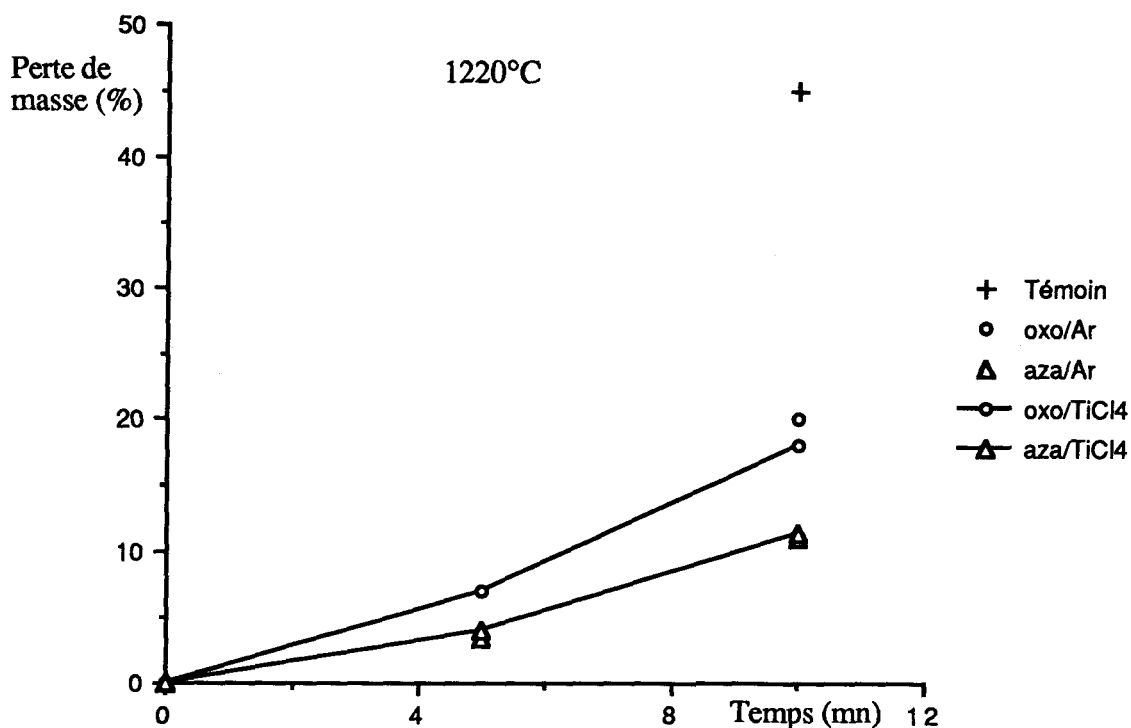


Figure IV. 6

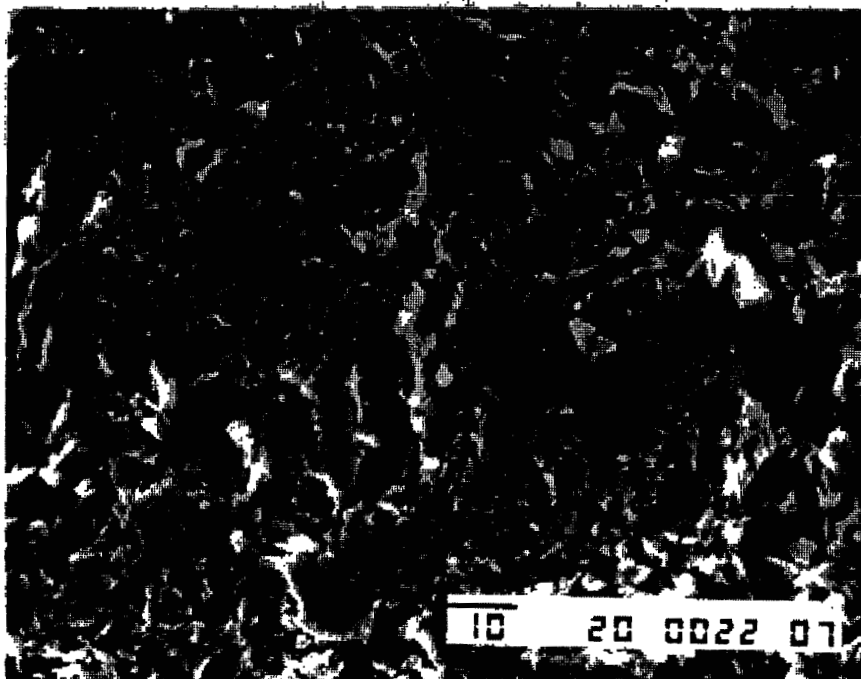
pyrolyse à 1100°C sous air (cf Fig. IV. 7).

En conclusion, nous pouvons dire que le fait d'incorporer TiCl_4 à l'atmosphère de pyrolyse permet d'avoir du nitrure de titane dans le revêtement, comme le confirment la diffraction électronique et l'ESCA. La phase siliciée est probablement de la silice.

A 820°C, ce nouveau revêtement diminue la vitesse d'oxydation par rapport à celui obtenu après traitement thermique sous argon. On peut expliquer ce phénomène par le fait que TiN s'oxyde très vite en TiO_2 . Cet oxyde de titane, malgré un coefficient de diffusion de l'oxygène important par rapport aux autres oxydes, serait meilleur que l'oxycarbure de silicium obtenu lors du traitement thermique sous argon. En revanche, pour les tests à 1220°C, la silice formée par oxydation de l'oxycarbure de silicium a un plus faible coefficient de diffusion de l'oxygène que TiO_2 , ce qui permet une protection identique pour une moindre épaisseur de revêtement.



Avant pyrolyse
sous oxygène



Après pyrolyse
sous oxygène

Figure IV. 7

BIBLIOGRAPHIE

- 1) W.S. Schintlmeister and O. Pacher, J. Vac. Sci. Technol., 12, 1975, 743
- 2) P.O. Snell, Jernkont. Ann., 154, 1970, 413
- 3) J.S. Cho, S.W. Nam, J.S. Chun, J. Mater. Sci., 17, 1982, 2495-2502
- 4) G. Brandt, B. Johannesson and R. Warren, Mat. Sci. Eng., A 105/106, 1988, 193-200
- 5) A. Tofighi, A. Lebugle and G. Montel, C. R. Acad. Sci. Paris, 285, C 17, 1977
- 6) P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome IX, p 71, Masson, 1963
- 7) M. Yoshimura, M. Nishioka and S. Somiya, J. Mater. Sci. Letters, 6, 1987, 1463-65
- 8) R. Chaim, A.H. Heuer and R.T. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 71, 11, 960-69, 1988
- 9) L.C. Sawyer, M. Jamieson, D. Brikowski, M.I. Haider and R.T. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 70, 11, 798-810, 1987
- 10) T.A. Egerton, G.D. Parfitt, Y. Kang and J.P. Wightman, Colloids and Surfaces, 7, 1983, 311-323

11) L. Ramqvist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlmann and C. Nordling, J. Phys. Chem. Solids, 30, 1835, 1969

12) D. Hackleman, Y.G. Vlasov and R.P. Buck, J. Electrochem.Soc.: Solid-state Science and Technology, 125, 11, 1875

13) J.R. Strife and J.E. Sheehan, Ceramic Bulletin, 67, 2, 1988

CHAPITRE 5

Application aux revêtements multicouches

Dans ce chapitre, nous appliquerons notre procédé au cas du revêtement multicouches. Pour cela, nous utiliserons des échantillons de graphite revêtus de SiC, qui comporte lui-même une fine couche de silice en surface. Nous avons donc étudié le greffage des silatranes sur de la silice. Ensuite, nous avons repris nos traitements avec l'hydro-oxo- et l'hydro-aza-silatrane sur des disques de graphite siliciurés, avec un traitement thermique sous argon ou sous TiCl_4 . Les tests d'antioxydation montrent qu'à 1220°C avec de l'hydro-aza-silatrane pyrolysé sous argon, on divise par 100 la vitesse d'oxydation.

Dans les chapitres 3 et 4, nous avons montré que les silatranes présentent un pouvoir antioxydant pour des matériaux carbonés. Ce pouvoir est amélioré, tout au moins pour des températures inférieures à 1000°C, par l'action de TiCl_4 au cours des pyrolyses.

Néanmoins, les performances obtenues ne correspondent pas à notre attente, et sont nettement moins bonnes que celles que l'on pourrait obtenir avec une protection par SiC. Ceci est logique puisqu'ainsi que nous le rappelons dans le premier chapitre, il est souhaitable pour un revêtement antioxydant des carbones de réaliser un système multicouche, dont la première serait un carbure. Dans le cas où ce carbure serait du carbure de silicium, on obtient également par son oxydation ménagée la formation de silice cicatrisante.

Cette formation de carbure, ou d'oxycarbure, était espérée lors de nos essais de protection par les silatranes et plus particulièrement par les aza-silatranes. Bien qu'il s'en forme certainement, il s'avère qu'ils ne possèdent pas le pouvoir protecteur du SiC. Celui-ci est en revanche facilement obtenu par traitement d'un substrat carboné par SiO. Il se produit la réaction: $\text{SiO} + 2\text{C} \longrightarrow \text{SiC} + \text{CO}$.

Cette réaction, déjà utilisée industriellement, présente en outre l'intérêt de ne pas altérer la géométrie des pièces traitées, compte tenu des volumes molaires du carbone et de SiC. Cependant, bien que les coefficients de dilatation soient proches pour SiC et le graphite, il se produit des fissurations qui permettent une oxydation du carbone.

Selon J.R. Strife [1] un bon revêtement doit comporter un système multicouche (cf Fig. I. 11) partant d'un carbure. Nous nous sommes donc proposés d'utiliser nos systèmes silatranes et silatranes/ TiCl_4 comme générateur d'une couche réfractaire multicomposante sur un substrat carboné déjà protégé par SiC. En effet, un tel traitement peut permettre d'une part la protection des carbones dans les fissures, et d'autre part obtenir un revêtement de céramique formulée sur la couche en SiC.

Un intérêt supplémentaire est la formation d'une couche de silice par oxydation de la couche supérieure de SiC. Cette silice présente en effet des sites actifs du type Si-OH dont la réactivité laisse prévoir des réactions de greffage chimique avec les silatranes.

Dans ce chapitre nous présentons nos résultats sur cette étude qui a été calquée sur celle

décrite précédemment avec le carbone seul. Nous étudierons donc tout d'abord les réactions de greffage des silatranes avec la couche de silice du carbure de silicium.

5.1) Réaction avec la silice

Pour modéliser cette réaction de greffage, nous avons utilisé une silice du type Rhône-Poulenc XOA 400. Pour rendre cette silice réactive, il est nécessaire de la chauffer à 150°C sous un vide d'environ 5 torrs pendant 15 heures. Ce traitement a pour but de créer des sites Si-OH en surface de la silice.

5.1.1) Greffage

5.1.1.1) Greffage sans solvant

Pour nous assurer de la réactivité de la silice et des silatranes, nous avons, comme avec l'oxyde graphitique, chauffé à 120°C pendant 20 minutes dans un réacteur relié à une cellule à gaz, 100 mg d'éthoxy-oxo-silatrane mélangé à 100 mg de silice activée. Le gaz résultant de cette expérience est également de l'éthanol (cf Fig. V. 1).

Fort de cette expérience, nous avons poursuivi notre étude de la manière suivante:

Dans un réacteur en verre, on met un gramme de silice activée et 500 mg d'éthoxy-oxo-silatrane. On scelle le réacteur sous un vide d'environ 5 torrs, et on chauffe à 120°C pendant 62 heures. On récupère 1,4 gramme de produit après départ de l'éthanol.

Ce produit est analysé par Infra-Rouge (cf Fig. V. 2b): la silice absorbant beaucoup le rayonnement Infra-Rouge, il est malheureusement impossible de voir les raies du silatrane dans la zone 1600-400 cm^{-1} . On arrive néanmoins à distinguer vers 2900-3000 cm^{-1} les raies caractéristiques des groupements CH_2 de la cage silatranique.

Ce produit est également analysé en AED sur l'intervalle 20-400°C (cf Fig. V. 3b): il est

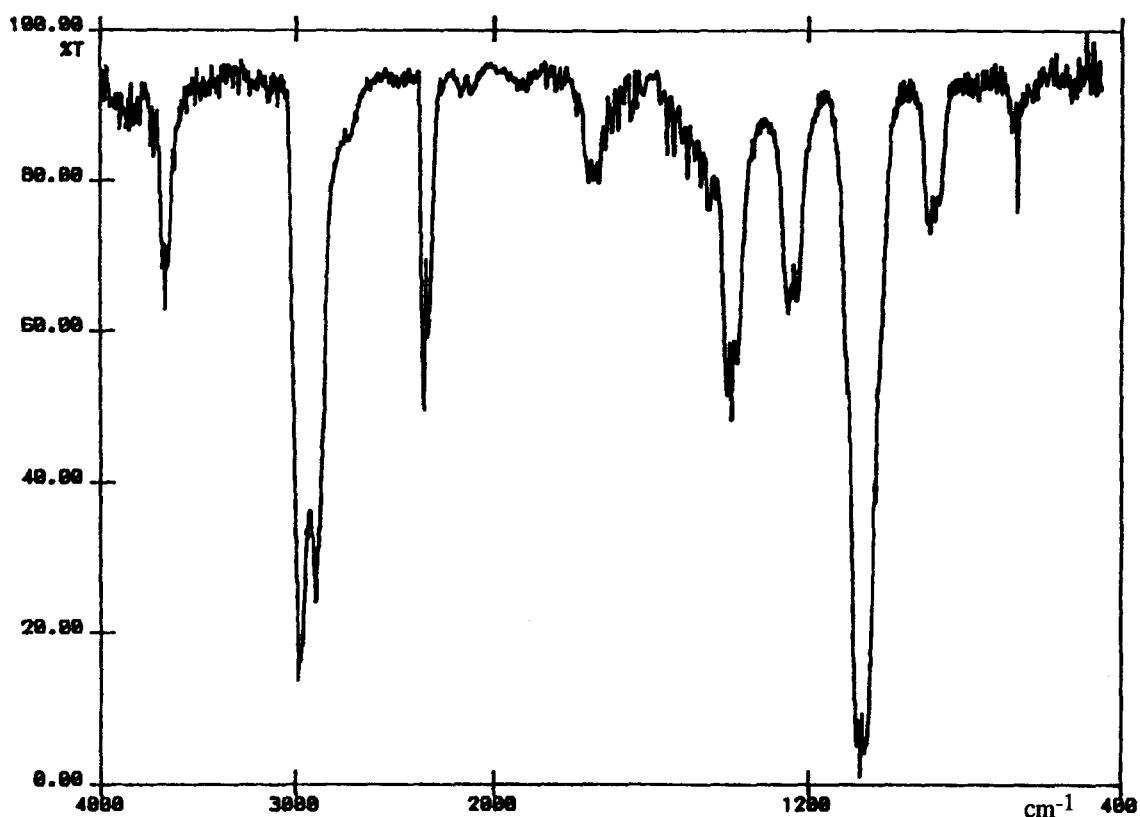


Figure V.1

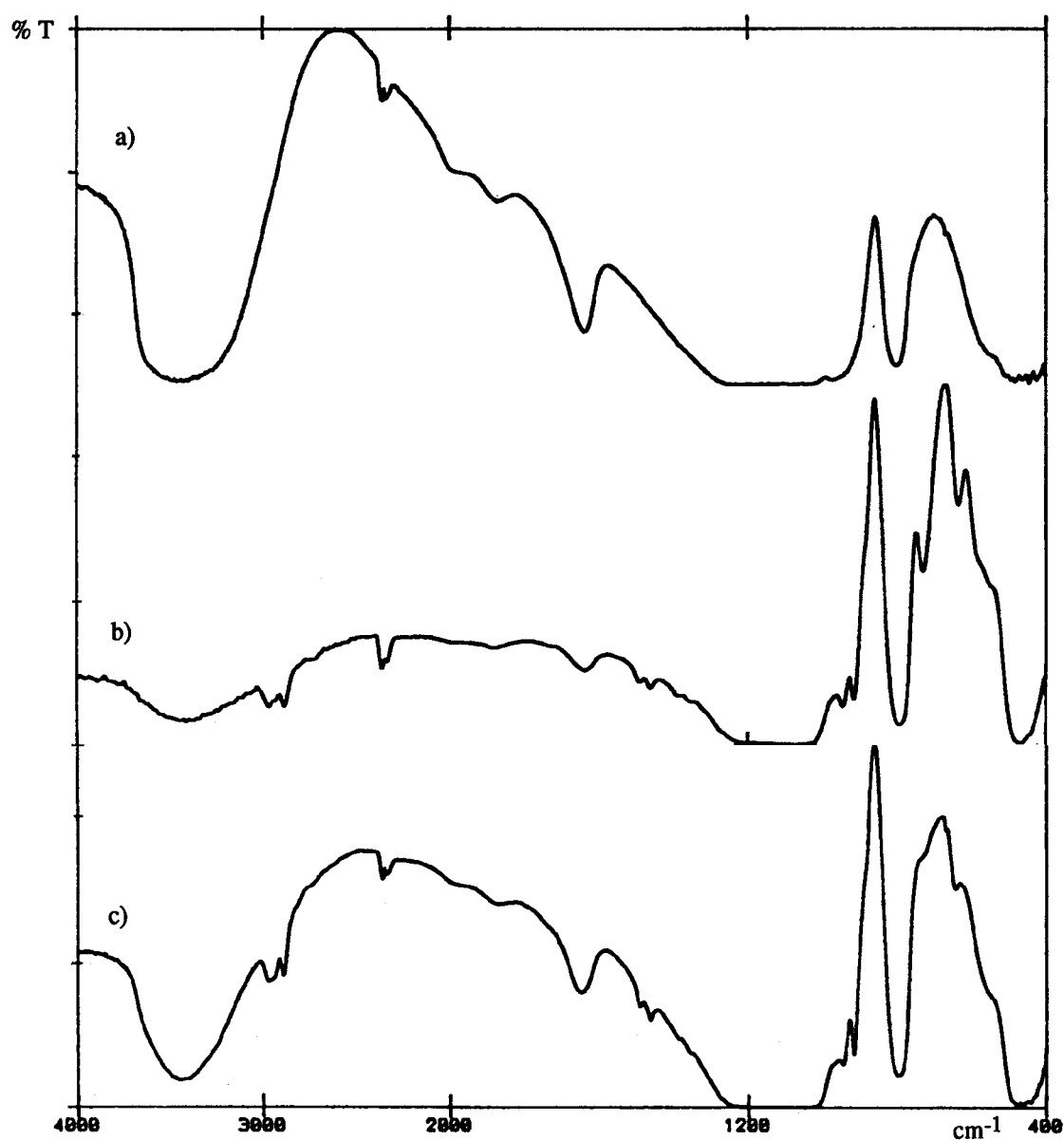
intéressant de noter que l'on n'observe pas le pic endothermique de fusion de l'éthoxy-oxo-silatrane, habituellement visible à 102°C. En revanche, le pic exothermique de décomposition du silatrane est présent, même s'il a lieu 30 degrés plus tôt.

5.1.1.2) Greffage en solution

Nous avons voulu étudier la possibilité de faire cette réaction en solution, pour cela, nous opérons de la façon suivante:

dans 100 ml de xylène, on dissout un gramme d'éthoxy-oxo-silatrane, et on ajoute un gramme de silice activée. Tout en agitant, on porte à reflux du xylène (140°C) et on laisse réagir pendant 24 heures. Ensuite, on filtre sur büchner en rinçant avec du xylène pour éliminer l'éthoxy-oxo-silatrane n'ayant pas réagi, puis on sèche sous vide pour enlever toute trace de xylène. On recueille 1,52 gramme de produit.

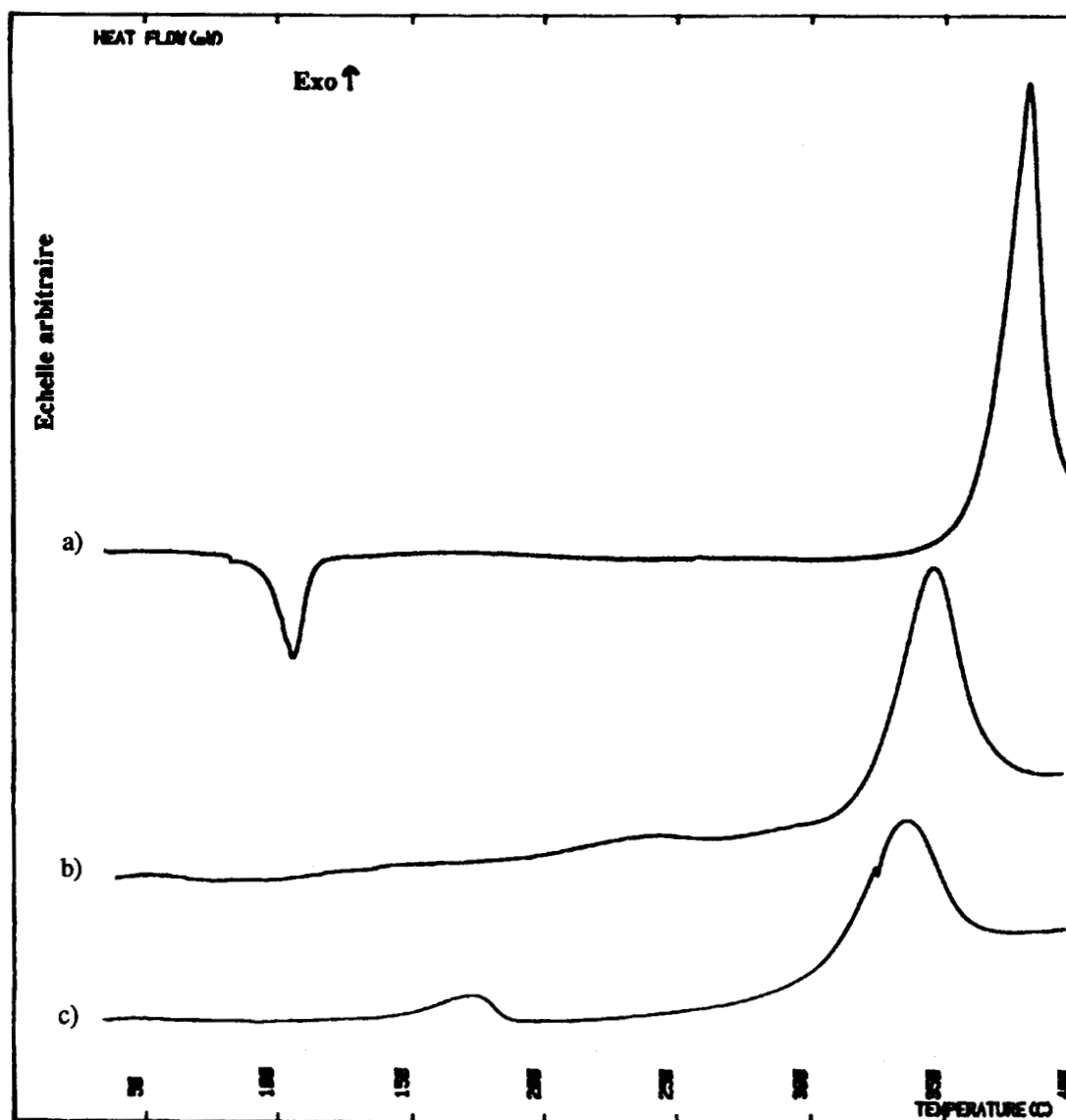
Le produit est lui aussi analysé par Infra-Rouge (cf Fig. V. 2c) et par AED (cf Fig. V. 3c),



a) Spectre Infra-Rouge de la silice RP XOA 400
 b) Spectre Infra-Rouge de l'éthoxy-oxo-silatrane greffé sur silice sans solvant
 c) Spectre Infra-Rouge de l'éthoxy-oxo-silatrane greffé sur silice en solution dans le xylène

Figure V. 2

avec les mêmes conclusions que précédemment, à savoir: en Infra-Rouge, les seules bandes visibles sont les raies caractéristiques des groupements CH_2 de la cage silatranique vers $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, et en AED, on n'observe pas le pic endothermique de fusion de l'éthoxy-oxo-silatrane à 102°C , mais le pic exothermique de décomposition du silatrane est là aussi toujours visible.



- a) Courbe d'AED de l'éthoxy-oxo-silatrane
b) Courbe d'AED de l'éthoxy-oxo-silatrane greffé sur silice sans solvant
c) Courbe d'AED de l'éthoxy-oxo-silatrane greffé sur silice en solution dans le xylène

Figure V. 3

5.1.2) Analyse par spectrométrie de masse

Pour confirmer les indices de greffage que nous ont donnés l'AED et l'Infra-Rouge, nous avons fait une étude par spectrométrie de masse.

Le produit greffé ne sublimant pas, il a été nécessaire de le chauffer pour pouvoir l'étudier. Ainsi, à 125°C (cf Fig. V. 4), on constate le départ de traces d'éthoxy-oxo-silatrane, caractérisé par le pic de l'ion moléculaire à $m/e = 219$ et le pic de la cage à $m/e = 174$ qui est le pic le plus intense du spectre. Il est d'ailleurs surprenant de détecter

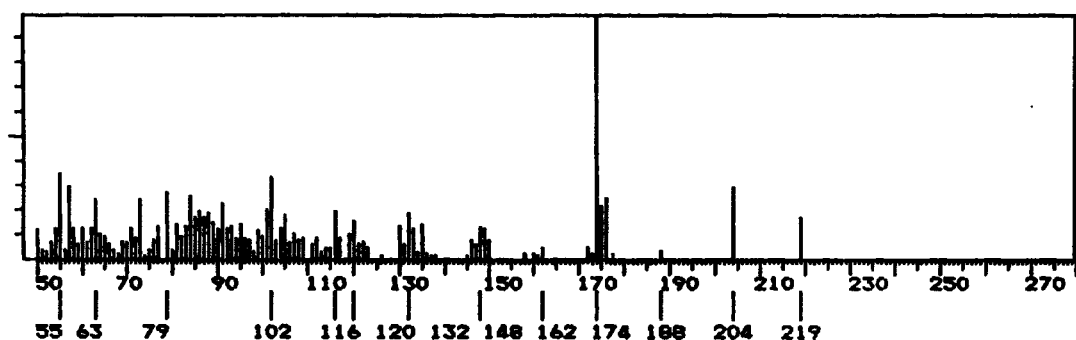


Figure V. 4

l'ion moléculaire de l'éthoxy-oxo-silatrane, étant donné que, sous un vide de 10^{-7} torr (vide utilisé pour faire le spectre), ce produit sublime à température ambiante. Il semble qu'une partie du produit a été adsorbé par la silice, et ce n'est qu'à partir de 125°C sous un vide de 10^{-7} torr que le silatrane, par désorption, est mis en évidence par spectrométrie de masse. Ce départ de silatrane est accompagné de petites espèces.

En revanche, à 500°C (cf Fig. V. 5), si l'on voit toujours des cages (le pic à $m/e = 174$ a une intensité de 11,0%) on ne voit plus trace de l'ion moléculaire à $m/e = 219$. D'autre part, pour les masses inférieures à 120, on observe de très nombreux pics qui

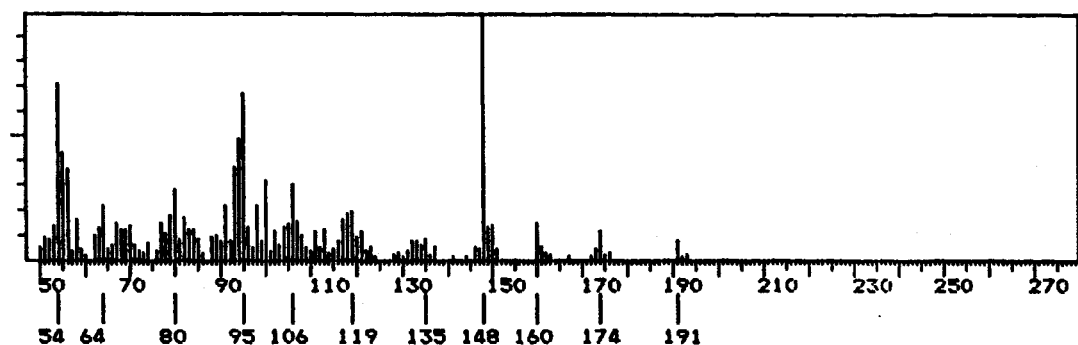


Figure V. 5

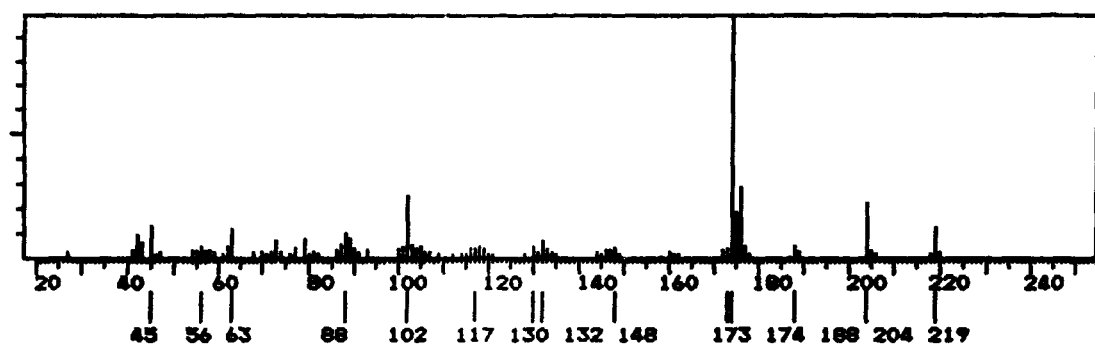


Figure V. 6

témoignent de la décomposition du silatrane greffé. Précisons que la différence entre le spectre de l'éthoxy-oxo-silatrane, donné en référence figure V. 6 et le produit greffé indiquerait que la décomposition du silatrane greffé ne suit pas le même mécanisme que le produit pur.

5.2) Tests d'antioxydation sur des disques de graphite polycristallin

5.2.1) Traitement thermique sous argon

Nous avons donc repris les mêmes traitements qu'au paragraphe 3.3), mais cette fois avec des disques prétraités par des vapeurs de SiO_2 ; ce qui donne un revêtement de SiC en surface du graphite, ce SiC étant lui-même recouvert d'une fine pellicule de silice par oxydation superficielle de la surface. Les tests d'antioxydation ont été menés à 820°C et 1220°C .

5.2.1.1) Tests d'oxydation à 820°C

A 820°C , la tenue des échantillons est considérablement améliorée (cf Fig. V. 7): la vitesse d'oxydation est divisée par cinq par rapport au témoin graphite/ SiC et par environ trente par rapport au graphite (il n'y a pas de différence sensible entre l'oxo et l'aza-silatrane). Un chauffage par induction sur un échantillon traité à l'hydro-aza-silatrane

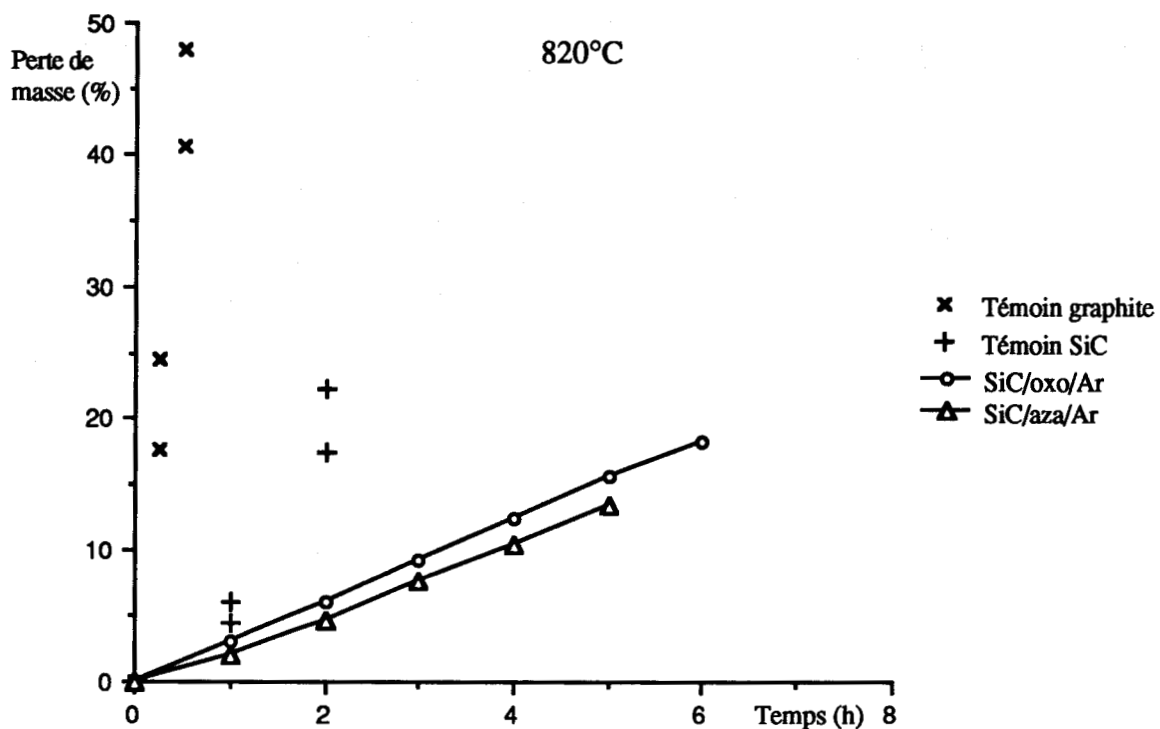


Figure V.7

montre une amélioration, on gagne encore un facteur deux (cf Fig. V. 8). Ceci démontre l'importance des paramètres de pyrolyse pour ce procédé, et particulièrement de la vitesse de chauffe. On peut noter que, contrairement aux disques de graphite, la vitesse

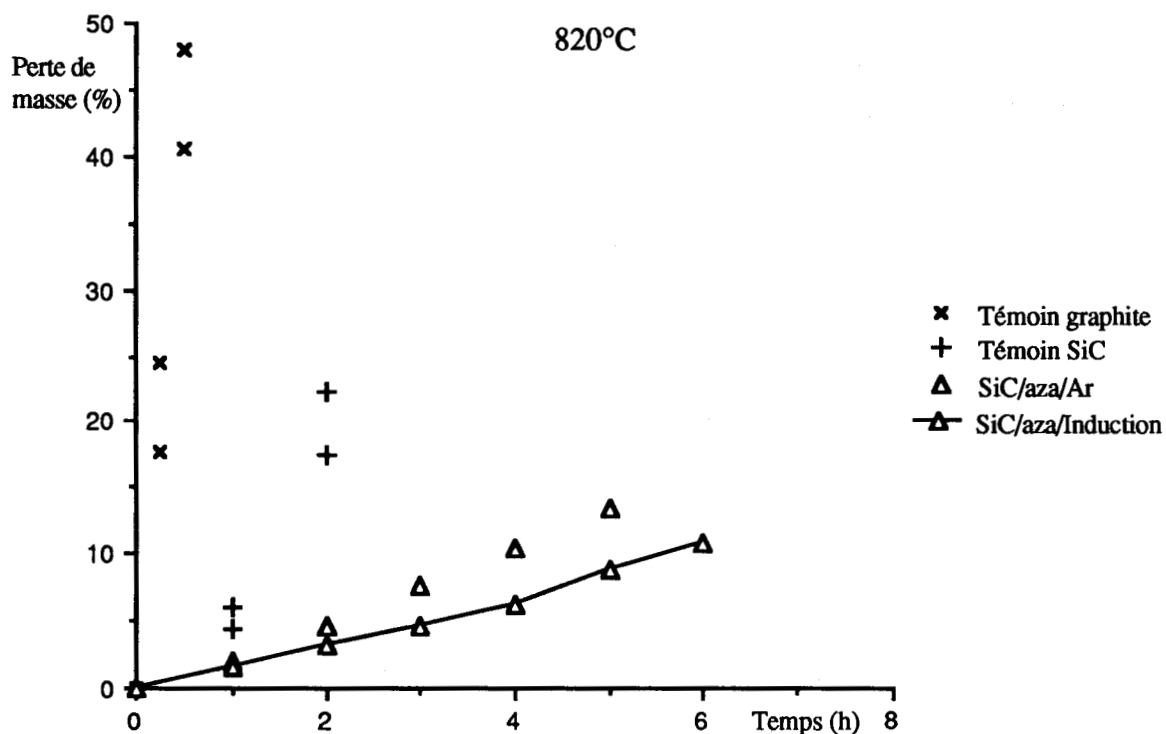


Figure V.8

d'oxydation est constante, c'est-à-dire que la quantité de sites ne varie pas au cours du temps.

Il n'y a pas de différence importante entre l'oxo et l'aza-silatrane, ce qui peut signifier que l'on bloque autant de sites actifs avec l'oxo ou l'aza-silatrane, et que ni la nature, ni l'épaisseur du revêtement n'interviennent. L'oxydation doit se faire essentiellement par des fissures du revêtement, ce qui est logique puisque 820°C est une température trop faible pour pouvoir compter sur un effet cicatrisant d'une phase silice. Le nombre de fissures (donc de sites actifs accessibles) serait indépendant du type de revêtement, mais serait fonction des conditions de pyrolyse, ce qui expliquerait que la pyrolyse par induction donne des résultats différents de la pyrolyse "classique" qui a été faite à 0,5°C/mn.

5.2.1.2) Tests d'oxydation à 1220°C

Pour les tests à 1220°C, les résultats sont encore meilleurs (cf Fig. V. 9). On arrive à une

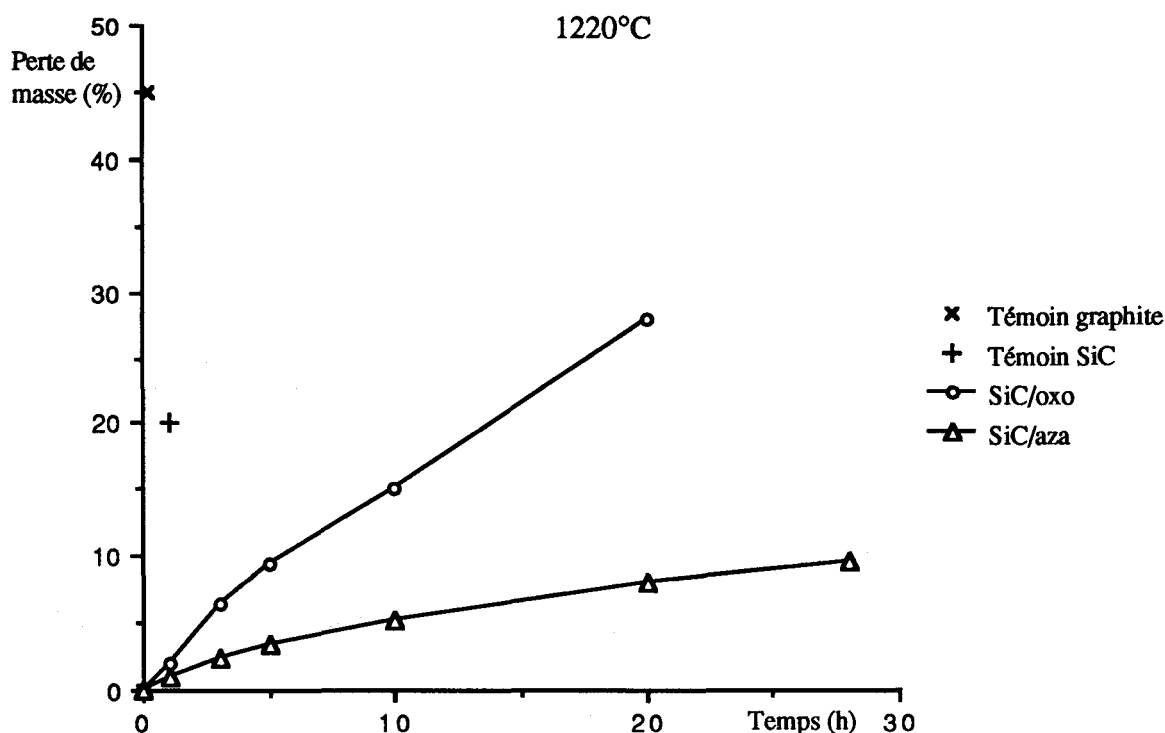


Figure V. 9

perte de masse inférieure à 10% au bout de vingt-huit heures avec un traitement à l'hydro-aza-silatrane, ce qui représente une vitesse d'oxydation cent fois moindre qu'un échantillon témoin traité SiC, et environ mille fois inférieure à celle d'un témoin de graphite.

Ici, le traitement avec l'hydro-aza-silatrane est sensiblement meilleur (d'un facteur quatre) que celui effectué avec l'hydro-oxo-silatrane. Comme pour les échantillons de graphite, on peut expliquer ce phénomène par la différence d'épaisseur de la couche du revêtement, qui est d'environ 3 μm pour l'oxo-silatrane contre presque 6 μm pour l'aza-silatrane. Il est intéressant de constater que les courbes obtenues ne sont pas linéaires, et que la vitesse d'oxydation décroît légèrement pendant les cinq premières heures pour rester à peu près constante par la suite.

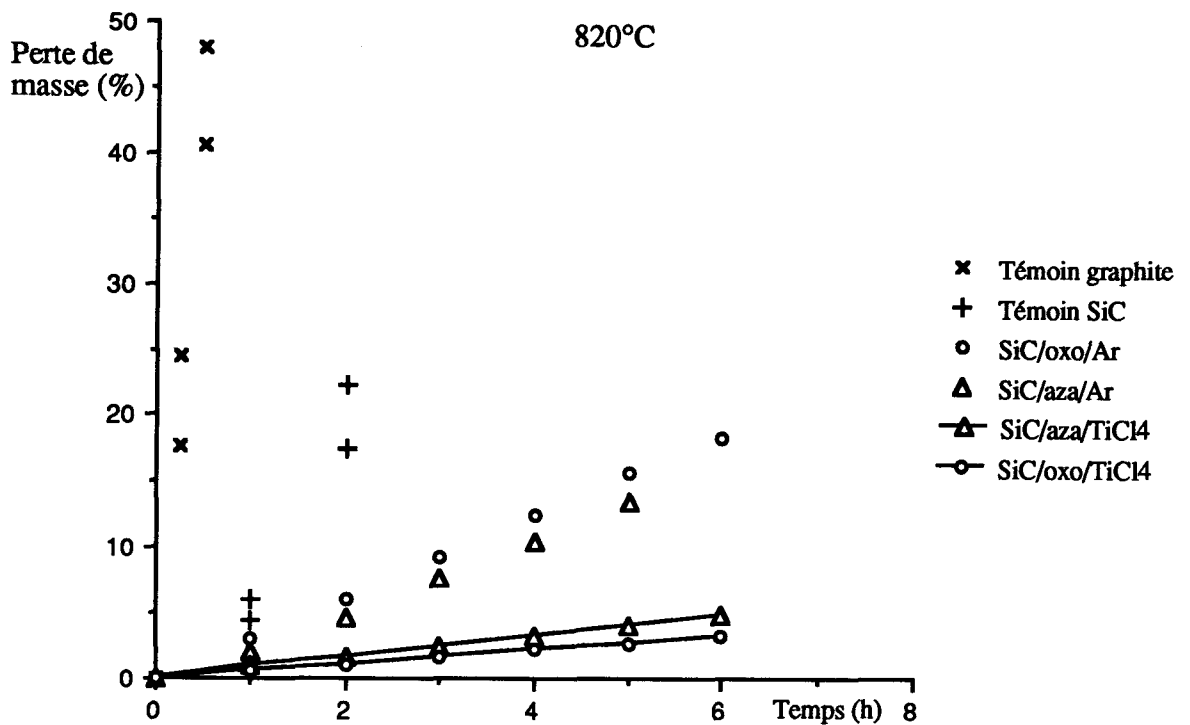
5.2.2) Traitement thermique sous TiCl_4

Lorsque l'on fait la pyrolyse des disques traités par du silatrane avec une atmosphère composée, en pressions partielles, d'un quart de TiCl_4 et trois quarts d'argon, les résultats des tests d'antioxydation sont très différents de ceux obtenus sous atmosphère d'argon seul.

5.2.2.1) Tests d'oxydation à 820°C

A 820°C, les pyrolyses faites en présence de TiCl_4 offrent une tenue environ quatre fois meilleure que la pyrolyse sous argon (cf Fig. V. 10), puisqu'on perd moins de 5% en six heures. Là aussi, il n'y a qu'une différence négligeable entre l'aza et l'oxo-silatrane.

L'épaisseur du revêtement n'intervient pas non plus, puisqu'avec l'hydro-oxo-silatrane, elle varie de 3 à plus de 7 μm , et pour l'hydro-aza-silatrane de 6 à 11 μm , selon que la pyrolyse se fait respectivement sous argon ou sous mélange argon/ TiCl_4 . Ce serait donc uniquement l'ajout de TiCl_4 , et donc les qualités intrinsèques du revêtement obtenu, qui seraient responsables de l'amélioration de la tenue à l'oxydation.



5.2.2.2) Tests d'oxydation à 1220°C

Pour les tests à 1220°C, on constate que le traitement avec TiCl_4 n'offre plus le même avantage qu'à 820°C (cf Fig. V. 11): on perd, en cinq heures, 40 à 50%. Ceci signifie que le revêtement obtenu avec TiCl_4 est très sensible à l'oxygène à 1220°C, comme en témoigne l'allure de la courbe, qui montre que l'oxydation s'accélère au cours du temps. La surface n'est donc pas stable pendant la durée du test. Elle se dégrade, mettant à nu les sites actifs, comme nous l'avons vu au paragraphe 4.2.1) avec les échantillons de graphite non siliciurés.

Nous avons mis en évidence par Infra-Rouge et par ESCA que les revêtements que nous obtenons sont composés:

- pour les pyrolyses sous argon, d'oxynitride ou oxycarbure de silicium.
- pour les pyrolyses sous TiCl_4 , on aurait en plus, en surface de ce revêtement, TiN et TiO_2 .

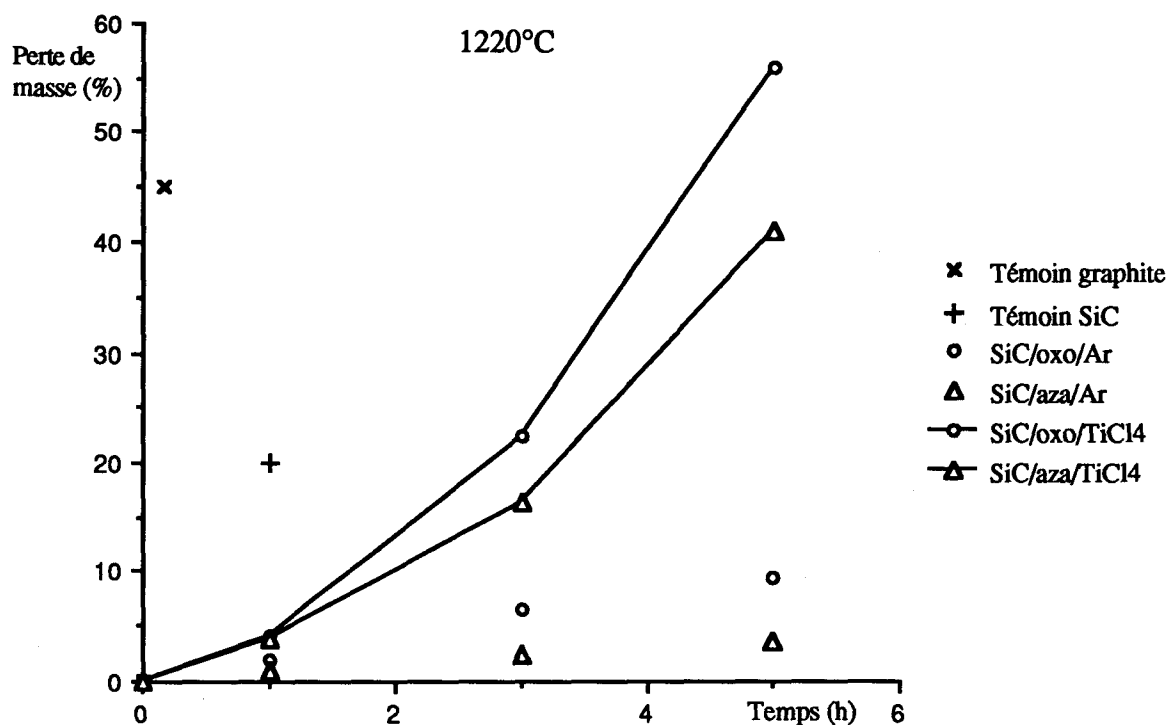
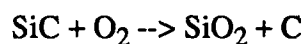
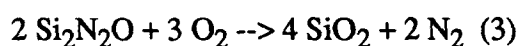
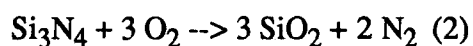
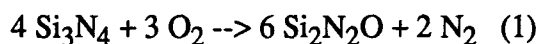


Figure V.11

D'après l'établissement des diagrammes de stabilité des phases Si-C-N-O publié par H. Wada [2], de très faibles pressions d'oxygène (10^{-10} atm) sont suffisantes pour que le système évolue vers SiO_2 (cf Fig. V. 12).

On peut donc proposer, pour un revêtement qui contiendrait des liaisons Si-C et Si-N, des réactions basées sur les schémas suivants:



Les réactions (1) (2) et (3) expliquent ainsi le fort départ de produit pour $m/e = 28$ lors des désorptions ASA de dosage des sites actifs (cf paragraphe 2.2.2.2), la masse 28 étant d'ordinaire dans ce genre d'expérience attribuée à CO, mais c'est aussi la masse de N_2 .

De plus, ces quatre réactions expliquent que la tenue de nos échantillons lors des tests à 1220°C soit meilleure qu'à 820°C. A 1220°C, on a formation de silice en surface de

l'échantillon, silice dont on sait que par son faible coefficient de diffusion de l'oxygène (à 1500K, $D=4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pour TiO_2 et $D=2,88 \times 10^{-14} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pour SiO_2 [3]) elle protège Si_3N_4 par formation d'une couche d'oxyde vitreux qui améliore la résistance à l'oxydation à 1000°C [4]. En revanche, avec TiCl_4 on obtient en surface un mélange de nitrure et d'oxyde de titane. TiN s'oxyde dès

les basses températures en TiO_2 . Aussi peut-on penser que l'oxygène diffuse moins vite dans ce revêtement, que dans un revêtement ne contenant que des liaisons Si-C et Si-N. De plus, on a une couche protectrice 1,5 à 2 fois plus épaisse lors des pyrolyses sous TiCl_4 par rapport aux pyrolyses sous argon. On explique ainsi une meilleure protection à 820°C. En revanche, à 1220°C, la compétition entre TiO_2 et SiO_2 donne l'avantage à SiO_2 puisqu'à 1220°C, l'oxygène diffuse 100 fois plus vite dans TiO_2 que dans SiO_2 .

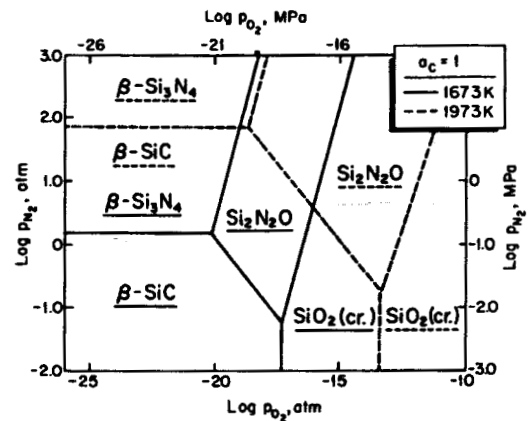


Figure V. 12 [3]

BIBLIOGRAPHIE

- 1) J.R. Strife and J.E. Sheehan, Ceramic Bulletin, 67, 2, 1988
- 2) H. Wada, M.J. Wang and T.Y. Tien, J. Am. Ceram. Soc., 71, 10, 837-840, 1988
- 3) Thèse G. Passemard, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1983
- 4) R. K. Govila, J. Mater. Sci., 22, 4, 1193-1198, 1987

CONCLUSION

Nous avons développé un procédé visant à obtenir un revêtement céramique chimiquement lié aux sites actifs du substrat carboné. Ainsi, nous bénéficions à la fois d'un effet inhibiteur de l'oxydation du carbone par le blocage des sites actifs, et d'une protection par un revêtement qui, malgré les chocs thermiques, restera lié au carbone.

Pour faire notre revêtement, nous avons utilisé les silatranes car outre leurs qualités de précurseurs de céramique, leur bifonctionnalité leur permet, si leurs qualités antioxydantes n'étaient pas suffisantes, de réagir au cours d'un traitement thermique avec d'autres précurseurs de céramiques.

Notre travail s'est donc articulé autour de plusieurs points.

D'abord, nous avons vérifié la réactivité des silatranes envers les principales fonctions que l'on rencontre sur les sites actifs du carbone. L'Analyse Enthalpique Différentielle et l'Infra-Rouge nous ont permis de mettre en évidence les réactions entre les silatranes et les fonctions phénol, quinone et acide carboxylique, ce qui nous permet de dire que les silatranes sont réactifs vis-à-vis de l'ensemble des sites actifs disponible en surface du carbone. Nous sommes alors passé à l'étude de substrats carbonés par quantité de sites décroissant: oxyde graphitique, noir de carbone type Monarch 1300 ($S_{\text{BET}} = 560 \text{ m}^2/\text{g}$) et Vulcan 3 Graphité ($S_{\text{BET}} = 95 \text{ m}^2/\text{g}$), graphite polycristallin, HOPG. L'étude avec Monarch 1300 ayant montré que nous atteignons les limites des techniques d'analyses macroscopiques, nous avons dû utiliser par la suite des techniques plus fines, telles que le dosage des sites actifs en surface de noir de carbone, l'ESCA et la microscopie électronique. A chacune de ces étapes, nous avons mis en évidence des réactions entre les silatranes et le substrat carboné; et nous avons même pu montrer que le silatrane ne réagit que sur les sites actifs.

Ensuite, nous avons étudié la pyrolyse de nos produits. Nous avons mis en évidence que les oxo-silatranes, malgré la présence d'un atome d'azote dans la cage, ne donnent que de la silice, alors qu'avec les aza-silatranes, on forme du carbonitride de silicium.

Nous sommes ensuite passés aux tests d'antioxydation. Les premiers essais sur des fibres ont montré la difficulté de protéger ce type de matériau, principalement à cause de la densité élevée de sites actifs à protéger aux extrémités des fibres. En effet,

l'encombrement stérique assez important des cages silatraniques ne permet pas d'accéder à la totalité des sites. Sur graphite polycristallin, les résultats sont meilleurs qu'avec les fibres.

Pour améliorer notre procédé, nous avons étudié la possibilité de faire réagir les silatranes au cours du traitement thermique avec d'autres précurseurs de céramique. Nous avons choisi TiCl_4 pour sa facilité d'utilisation (c'est un liquide avec une tension de vapeur assez élevée) mais on peut envisager par la suite de prendre d'autres molécules.

Dans les revêtements que nous obtenons alors, soit sur fibres de carbone soit sur graphite polycristallin, on montre par diffraction électronique et par ESCA la présence de TiN , de TiO_2 sous forme rutilé, et d'oxycarbure ou carbonitride de silicium.

Les tests d'antioxydation avec ce revêtement montrent une amélioration à 820°C , mais pas à 1220°C .

Par la suite, nous avons étendu notre procédé à du graphite polycristallin prétraité par du SiO , ce qui donne une couche de SiC en surface du graphite, le SiC étant lui-même recouvert d'une fine couche de SiO_2 .

Nous avons donc vérifié la possibilité de greffer du silatrane sur de la silice, puis nous avons fait les tests d'antioxydation sur ces nouveaux échantillons.

Le traitement au silatrane suivi d'une pyrolyse sous argon est excellent à 1220°C , tandis qu'à 820°C , c'est la pyrolyse sous TiCl_4 qui donne le revêtement le plus efficace.

A partir de ce travail, il apparaît que les silatranes peuvent être de bons candidats pour la réalisation de revêtements multifonctionnels destinés à la protection des matériaux carbonés contre l'oxydation.

Une optimisation systématique de chacun des paramètres de notre procédé doit améliorer dans l'avenir les résultats déjà positifs avec ce système modèle.

ANNEXES

ANNEXE A

*Synthèses des produits utilisés au cours de notre étude
et spectres de références*

A.1) Synthèse des oxo-silatrane

Pour nos travaux, nous avons été amenés à synthétiser l'éthoxy, le méthyl, et l'hydro-oxo-silatrane

La synthèse se fait en une seule étape, et n'exige pas de prendre de précautions vis-à-vis de l'humidité atmosphérique.

Notre méthode de synthèse est inspirée des brevets de Voronkov [1]: on mélange dans un bécher de la triéthanolamine avec le silane approprié $R-Si(OEt)_3$, ($R=H$, CH_3 ou OEt), et on laisse réagir vers $70-80^\circ C$ afin d'éliminer l'éthanol formé pendant environ deux heures dans le cas de l'éthoxy et du méthyl, quelques secondes dans le cas de l'hydro. Pour l'éthoxy, il est nécessaire de catalyser la réaction avec une pastille de potasse. On travaille en général sur des quantités de produit de l'ordre de 0,15 mole. Après refroidissement à température ambiante, on obtient une masse blanche. Il est en général nécessaire de purifier le produit: pour l'éthoxy et le méthyl, on procède à des recristallisations dans un mélange constitué de deux tiers d'hexane pour un tiers de xylène [2], ce qui permet de concilier une bonne pureté de produit, et un rendement de recristallisation satisfaisant.

Pour l'hydro, en revanche, il est préférable de le purifier par sublimation, car la rapidité de la réaction ne permet pas d'éliminer suffisamment vite tout l'éthanol formé au cours de la réaction, celui-ci réagissant d'ailleurs avec l'hydro pour donner de l'éthoxy ($Si-H + EtOH \longrightarrow Si-OEt + H_2$). Il devient alors difficile de séparer les deux silatrane par recristallisation, aussi avons-nous recours à la purification par sublimation.

- Schéma réactionnel (cf Fig. A1)

D'après l'étude de M. Imbenotte [3], le schéma réactionnel s'explique de la manière suivante: les orbitales vacantes d du silicium sont disponibles pour une interaction avec une base de Lewis. Dans le classement HSAB, l'azote de la triéthanolamine est une base plus dure que ses oxygènes, et peut interagir avec le silicium, comme il a été prouvé dans

le cas de complexes $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ -amines [4]. L'établissement d'une liaison axiale Si-N favorise la réaction d'élimination d'éthanol au niveau de chacun des trois groupements éthoxy. L'oxygène de la triéthanolamine, plus basique que celui des groupements éthoxysilyl, attaque le silicium et permet l'expulsion d'éthanol. Ceci explique la formation de composés monomères, et avec un rendement quasi quantitatif. D'autre part, par suite de l'établissement de chacun des maillons $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, l'atome d'azote est stériquement repoussé du silicium, sans que l'interaction cesse totalement. Ainsi, la liaison Si-N provient de la liaison formée au cours de la synthèse.

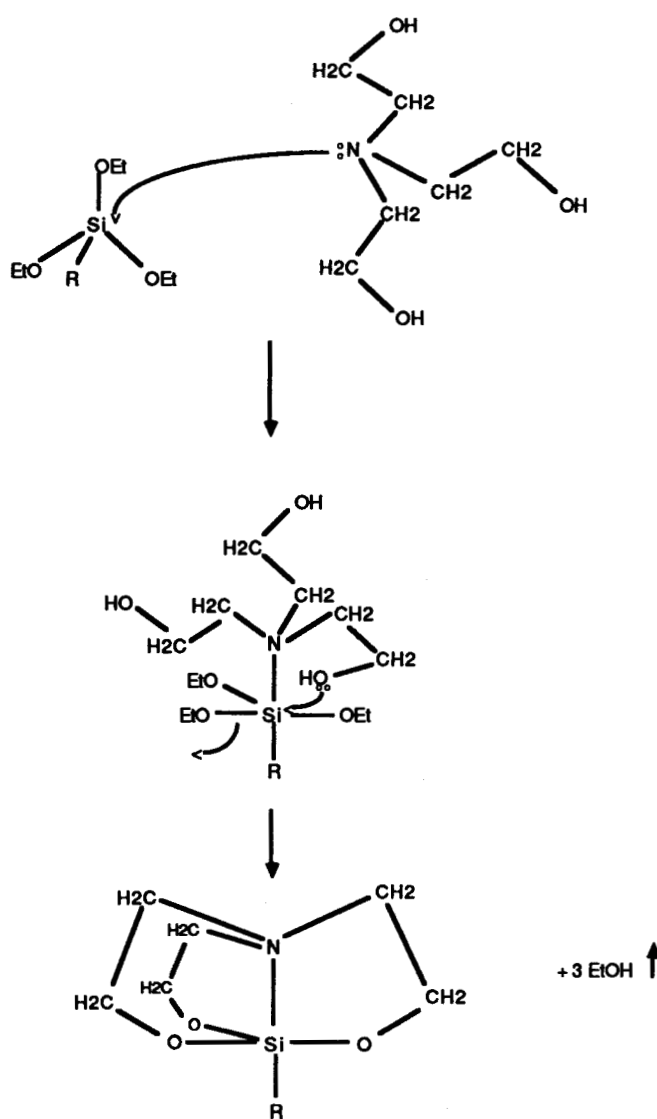


Figure A1

Q. Shen et R.L. Hilderbrandt [5] ont calculé les longueurs de liaisons et les angles entre ces différentes liaisons pour le méthyl-oxo-silatrane en phase vapeur. Ces données sont regroupées dans la figure A2.

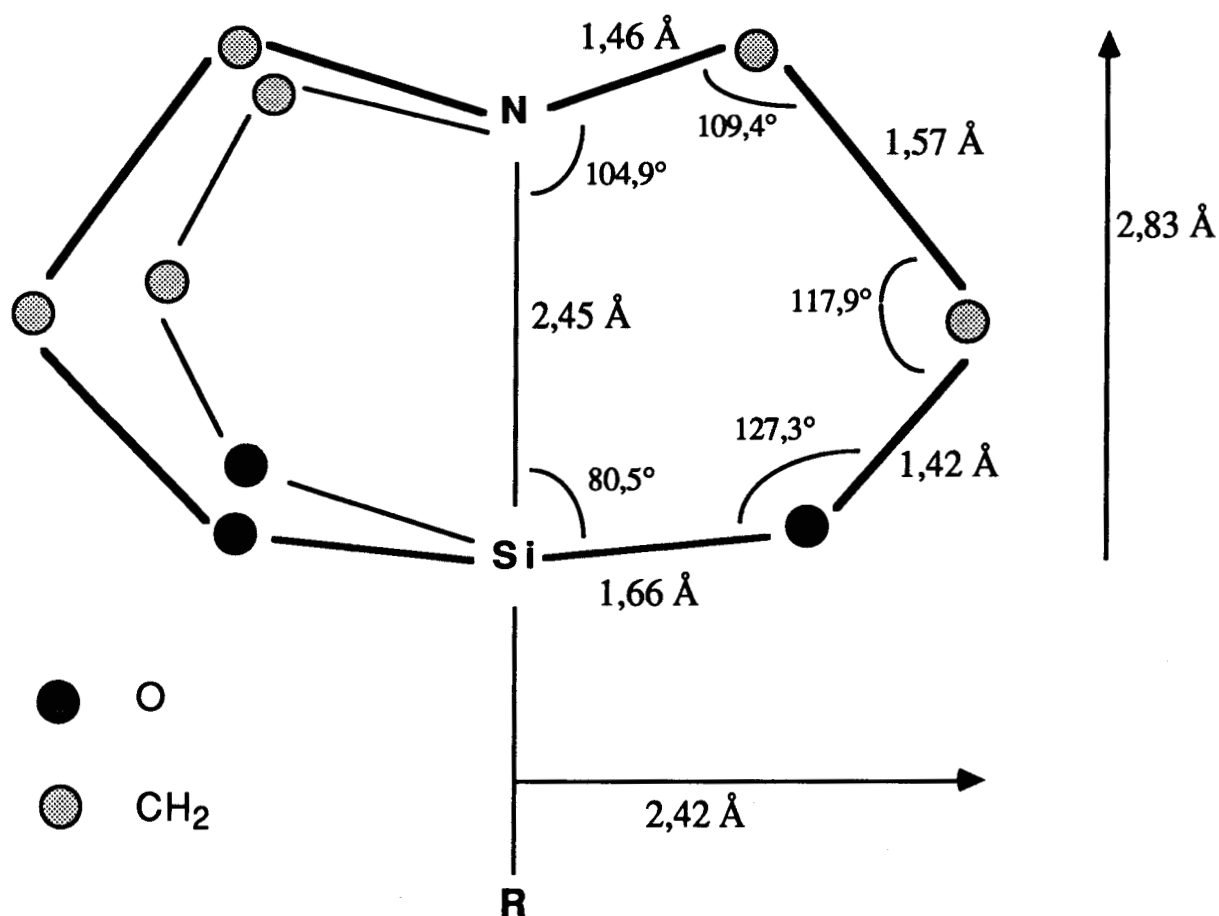


Figure A2

A.2) Synthèse des aza-silatrane

La première synthèse des aza-silatrane est l'œuvre de l'équipe de E.Y. Lukevits et G.I. Zelchan [6], qui en 1977 synthétisent cinq aza-silatrane ($R = H, CH_3, C_2H_5, CH_2=CH$ et C_6H_5). Cette synthèse est beaucoup plus délicate que celle des oxo-silatrane: étant donné la rapidité de l'hydrolyse des liaisons Si-N et surtout Si-Cl, il est nécessaire d'opérer sous atmosphère de gaz inerte (azote ou argon). De plus, le coût des produits intermédiaires étant très élevé, nous synthétisons nous-même le produit intermédiaire. Nous travaillerons surtout avec le méthyl et l'hydro-aza-silatrane. Les produits de départ sont la tris(2-aminoéthyl)amine (commerciale) et le trisdiméthylaminosilane.

A.2.1) Synthèse du trisdiméthylaminosilane

Elle se fait par réaction de la diméthylamine sur le trichlorosilane approprié: la diméthylamine étant livrée en solution dans l'eau, on la libère sous forme gazeuse en chauffant vers 60°C et en la déplaçant par la soude. On refroidit alors le réacteur à -40°C pour condenser l'amine. On ajoute ensuite le silane dilué dans de l'éther de pétrole et on laisse réagir à -10°C pendant environ deux heures. On travaille généralement avec 20 cm³ de silane et 200 cm³ d'amine. L'amine est mise en large excès (environ dix fois la stœchiométrie), car au cours de la réaction, on forme un précipité de chlorhydrate de diméthylamine. On récupère le

filtrat, constitué de trisdiméthylaminosilane dissout dans l'éther de pétrole. On évapore alors le solvant, et on purifie le silane par distillation.

Le schéma réactionnel est décrit

figure A3.

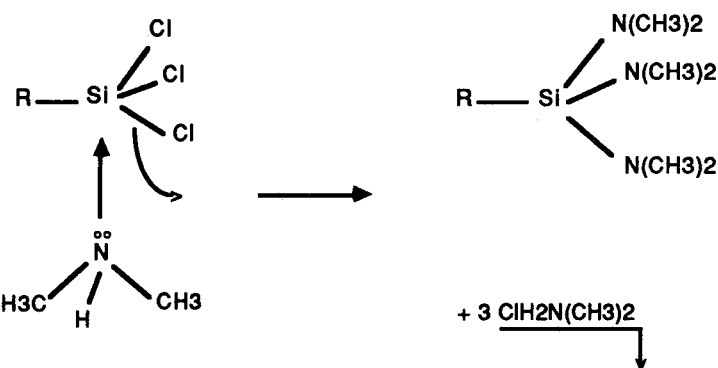


Figure A3

A.2.2) Synthèse des aza-silatranes

Cette synthèse s'apparente par son mécanisme à la synthèse des oxo-silatranes. On fait réagir le trisdiméthylaminosilane avec 5 grammes de tris(2-aminoéthyl)amine $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ à une température comprise entre 100 et 105°C, sans utiliser de solvant. Il faut entretenir un courant d'azote pour éliminer la diméthylamine produite. La réaction dure environ douze heures pour l'hydro-aza-silatrane, et vingt quatre heures pour le méthyl [7]. Il ne reste plus qu'à purifier les produits par sublimation (90°C pour l'hydro, 110°C pour le méthyl, sous vide de 10⁻² torr). Le schéma réactionnel est décrit figure A4.

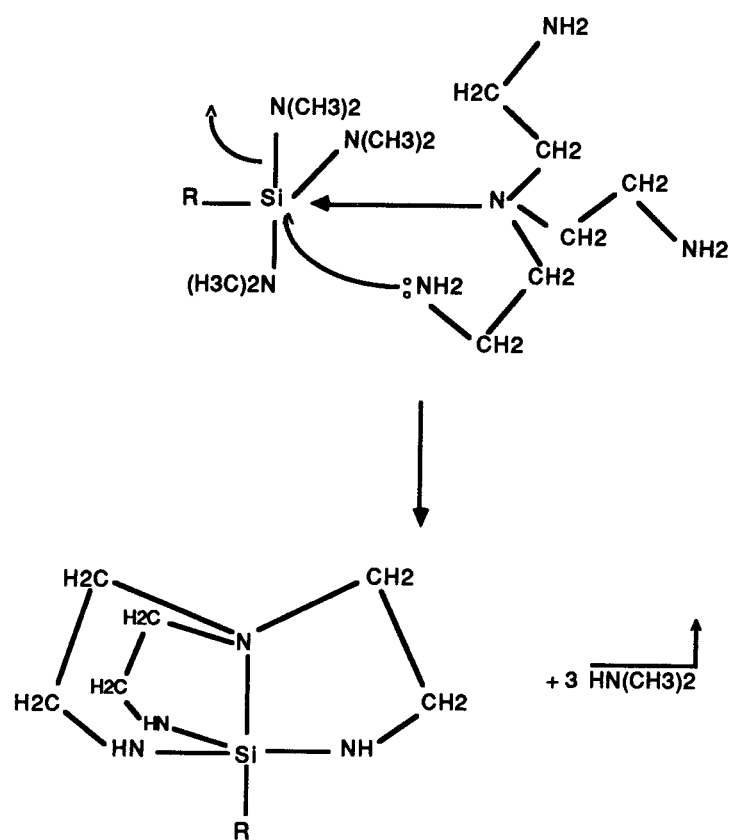
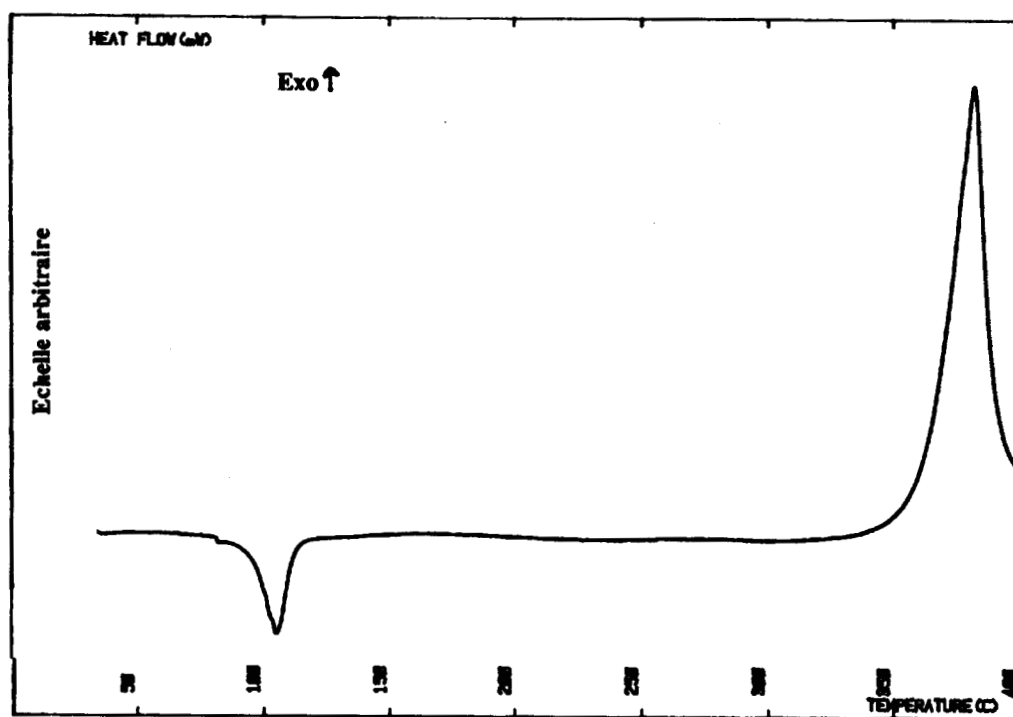
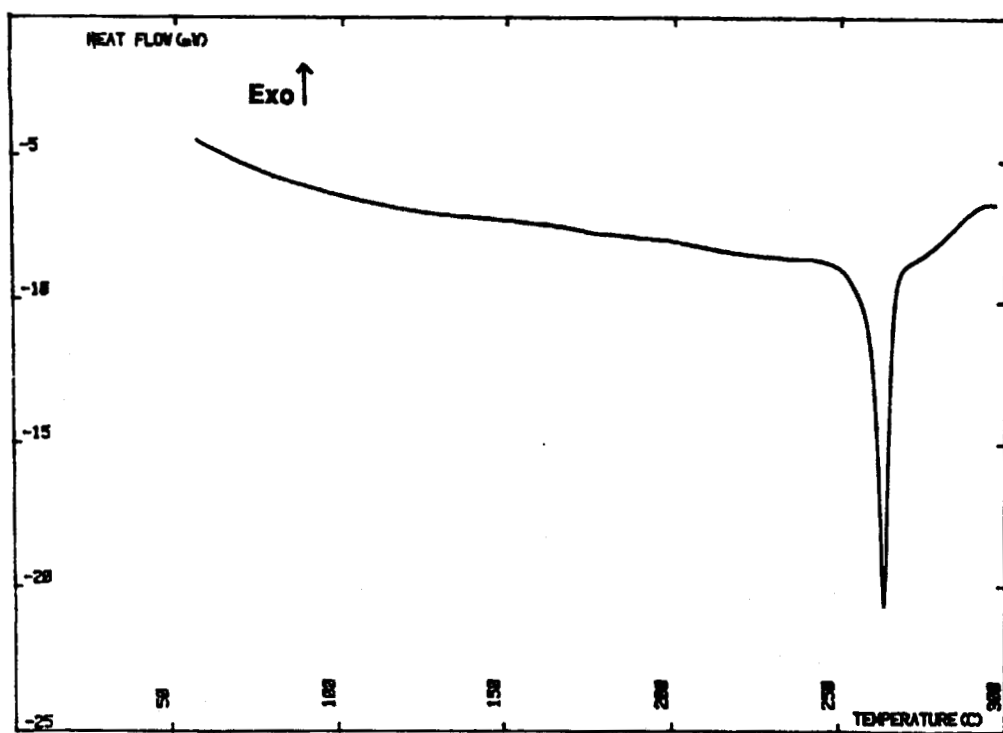


Figure A4

A3) Spectres de référence

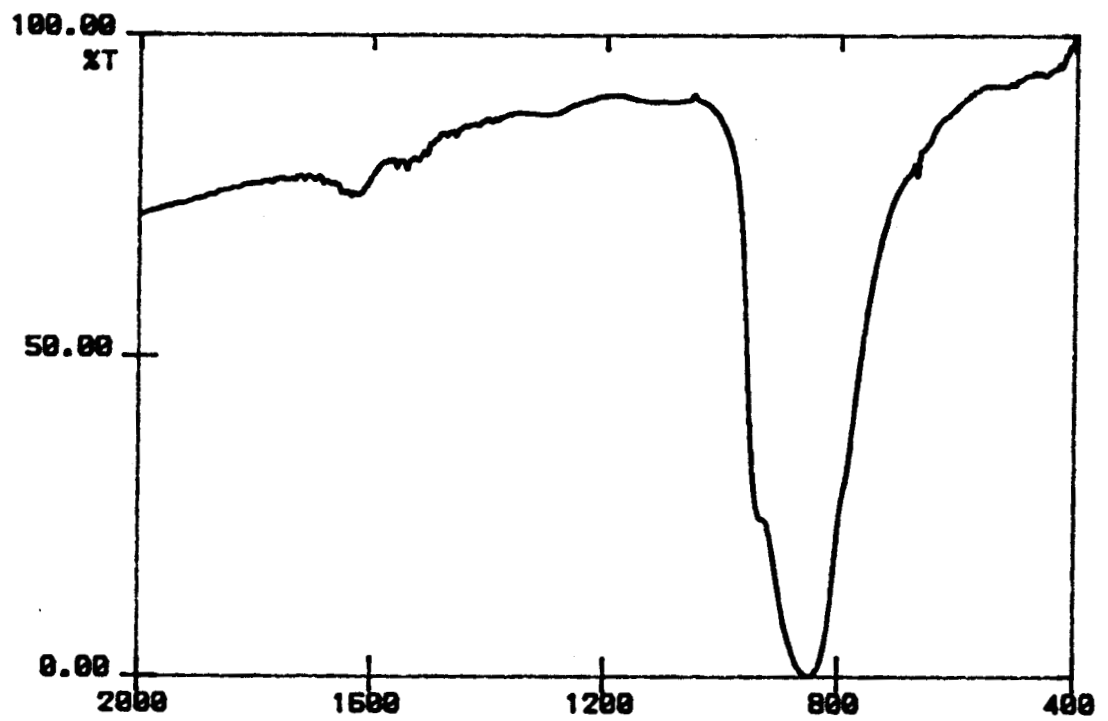
AED de l'éthoxy-oxo-silatrane

Figure A5



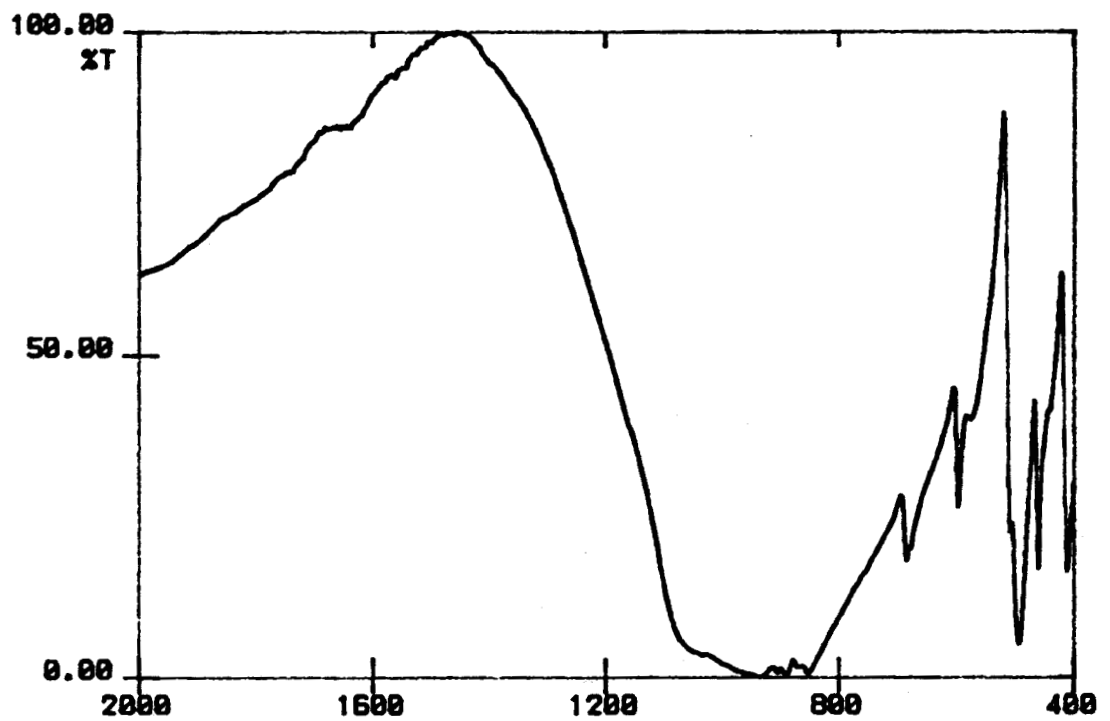
AED de l'hydro-oxo-silatrane

Figure A6



Spectre Infra-Rouge du carbure de silicium Matthey

Figure A7



Spectre Infra-Rouge du nitrure de silicium Matthey

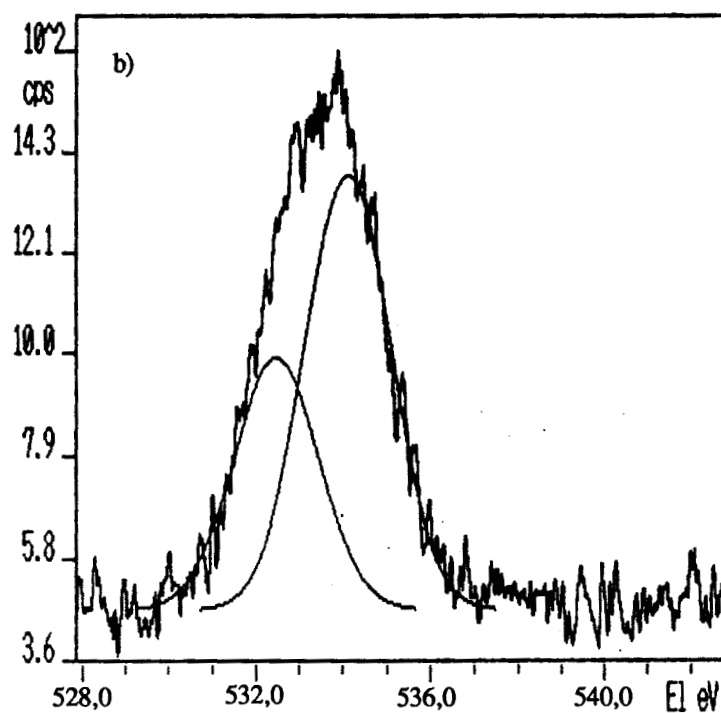
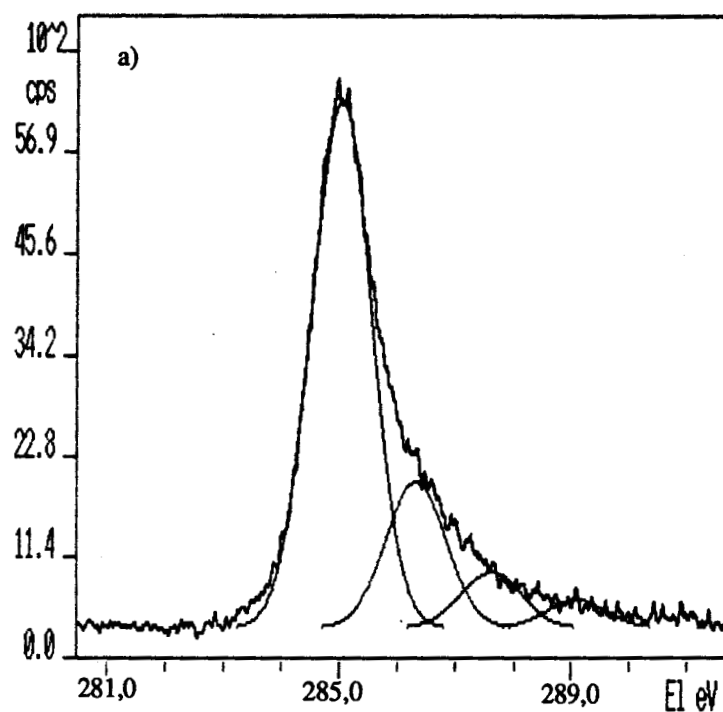
Figure A8

BIBLIOGRAPHIE

- 1) M.G. Voronkov, V.M. Dyakov, Brevet d'invention 75 16187, Classification Internationale C 07 F7/18 1975
- 2) B. Boury, communication personnelle
- 3) Thèse M. Imbenotte, USTLFA, Lille, 1983
- 4) A.Ya. Deich, M.G. Voronkov et R.A. Deich, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis (1967), 34
- 5) Q. Shen and R.L. Hilderbrandt, J. Mol. Struct., 64, 257, 1980
- 6) E.Y. Lukevits, G.I. Zelchan, I.I. Solomennikova, E.E. Liepin'sh, I.S. Yankovska, I.B. Mazheika, Zhurnal Obshchei Khimii, 47, 1, 109-12, 1977
- 7) J-L. Bouliez, DEA Université Technologique de Compiègne, 1989

ANNEXE B

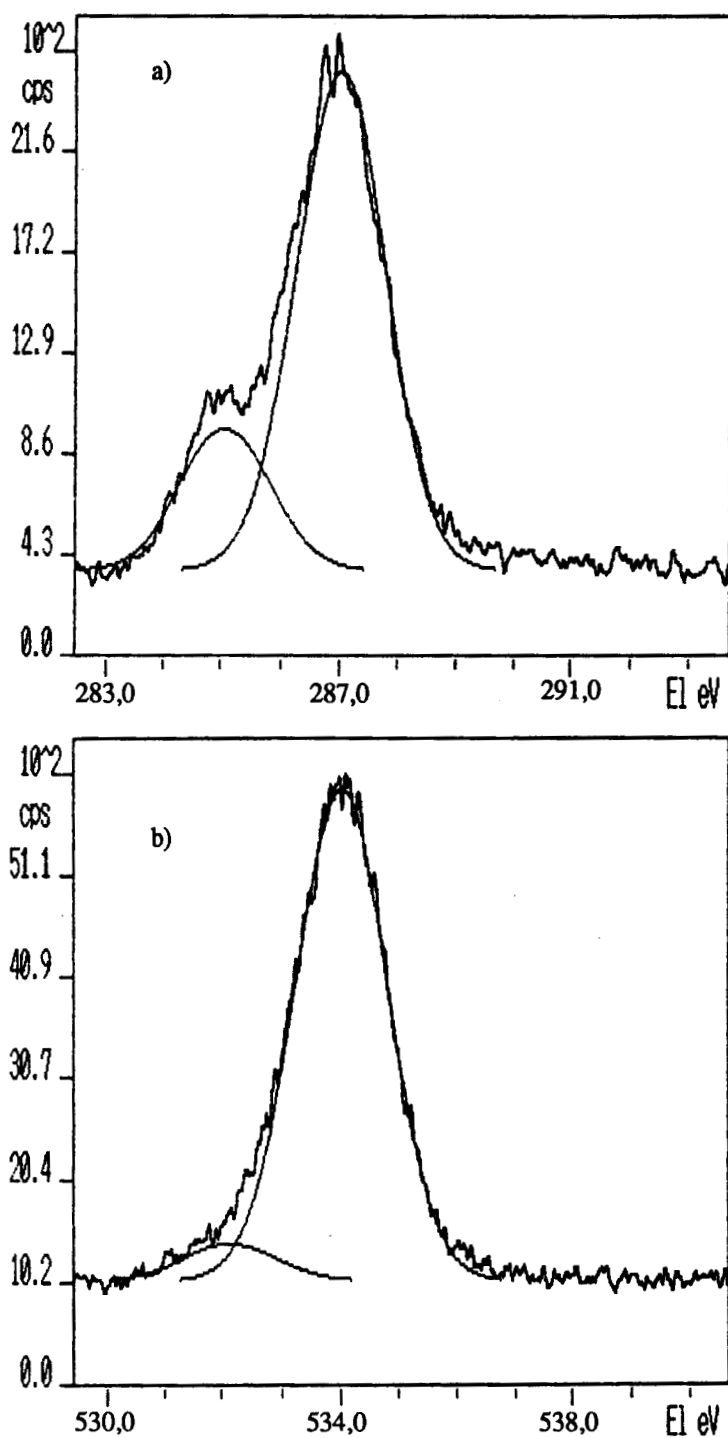
Liste des spectres ESCA



A) Echantillon témoin.

a) Spectre ESCA du carbone 1s

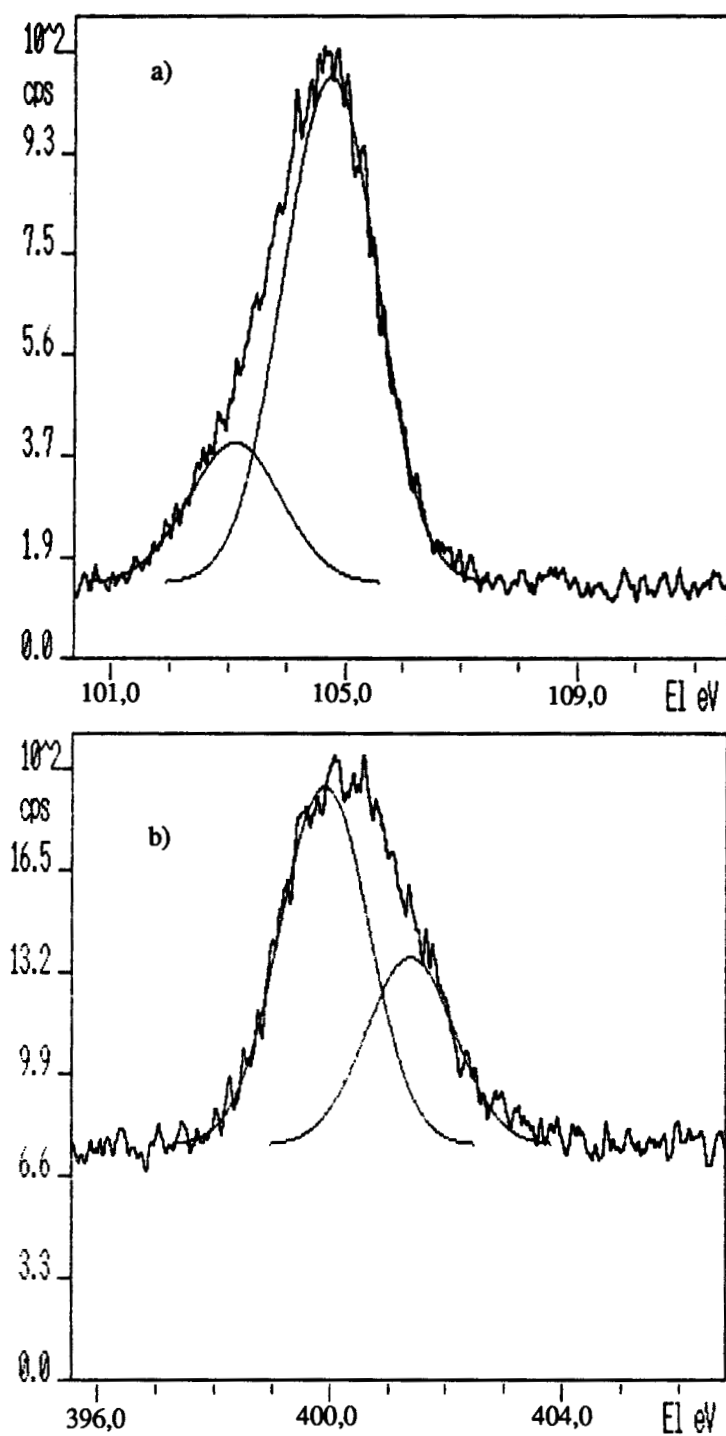
b) Spectre ESCA de l'oxygène 1s



B) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est conservé sous vide jusqu'à l'analyse.

a) Spectre ESCA du carbone 1s

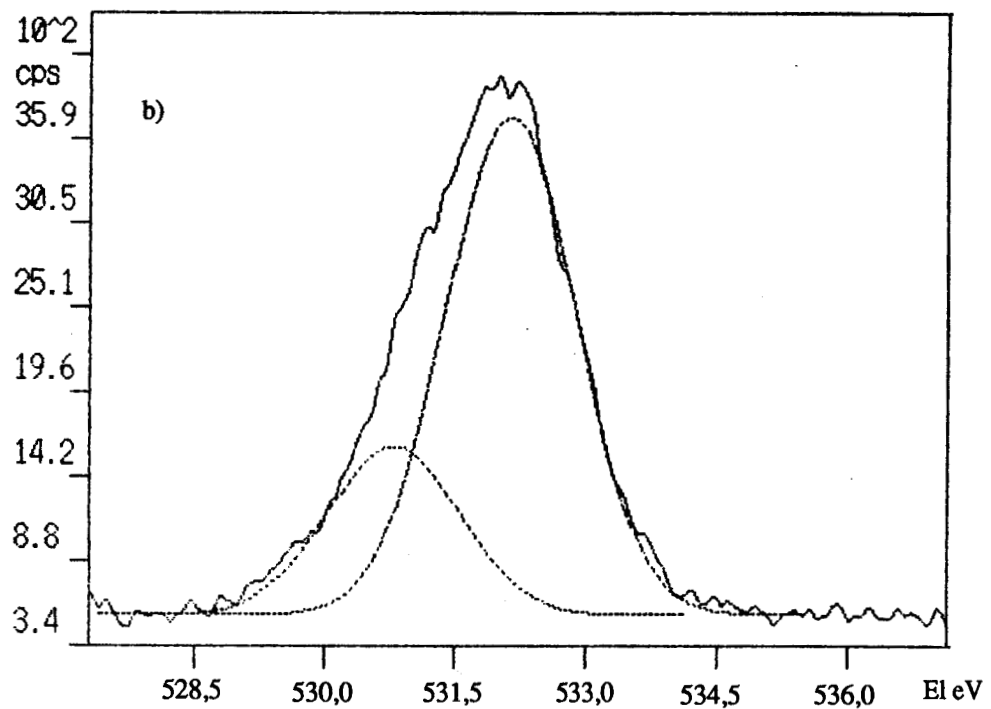
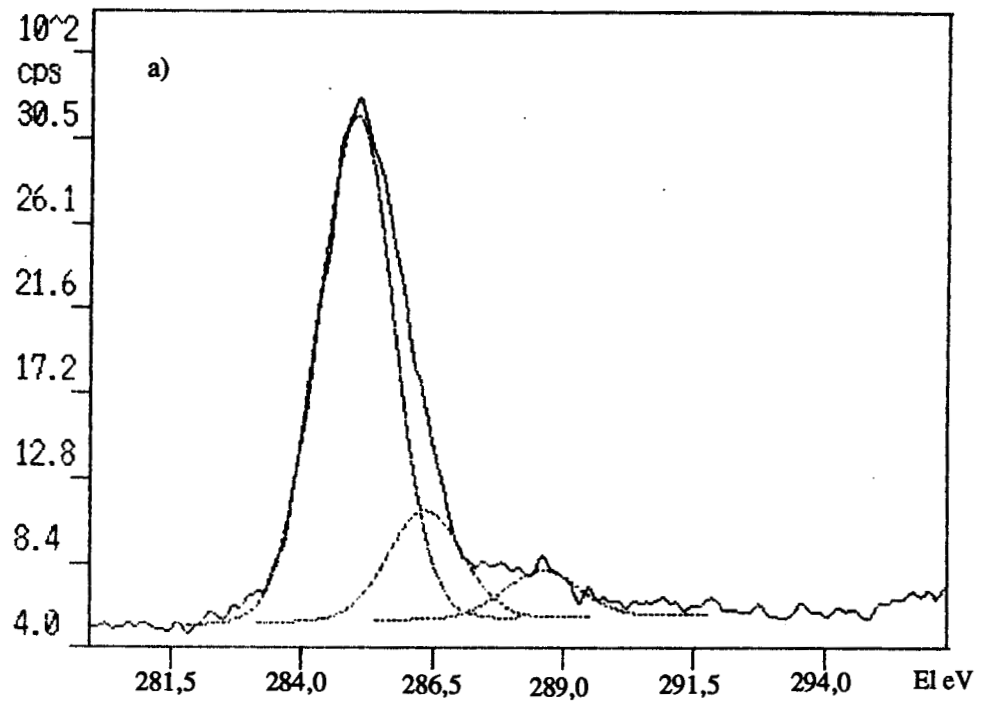
b) Spectre ESCA de l'oxygène 1s



B) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est conservé sous vide jusqu'à l'analyse.

a) Spectre ESCA du silicium 2p

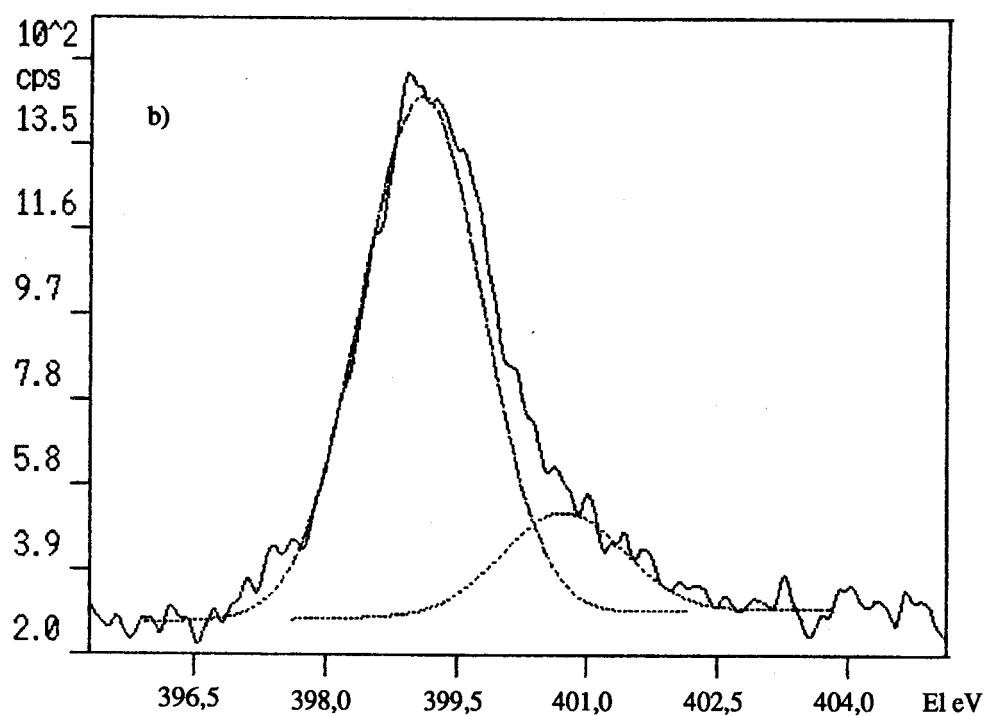
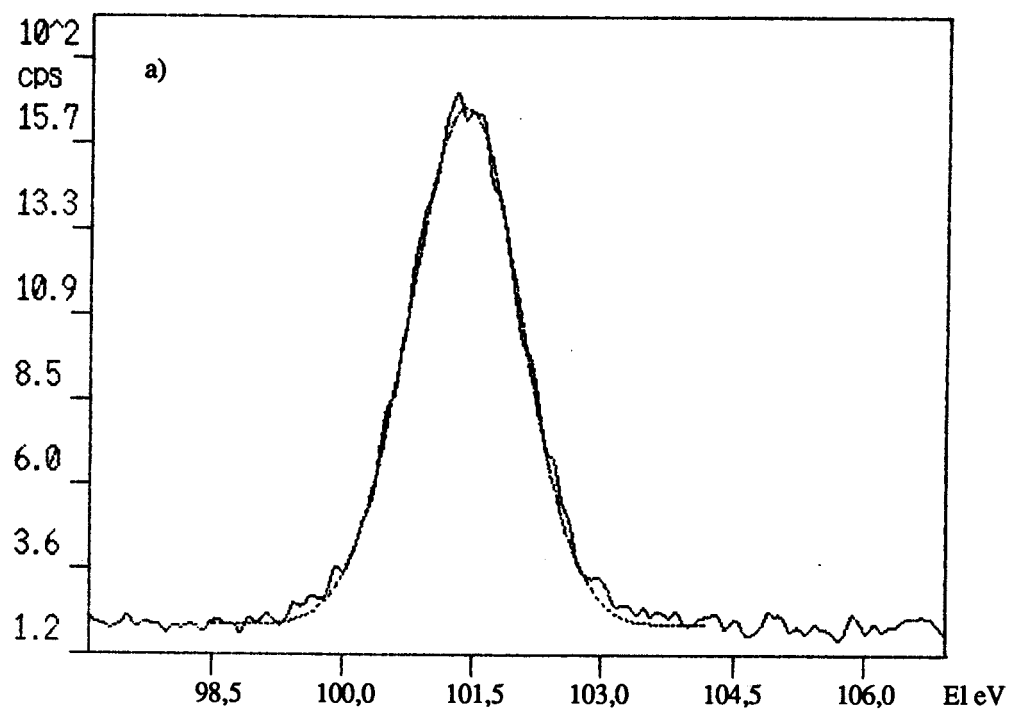
b) Spectre ESCA de l'azote 1s



C) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane, puis chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est conservé sous argon jusqu'à l'analyse.

a) Spectre ESCA du carbone 1s

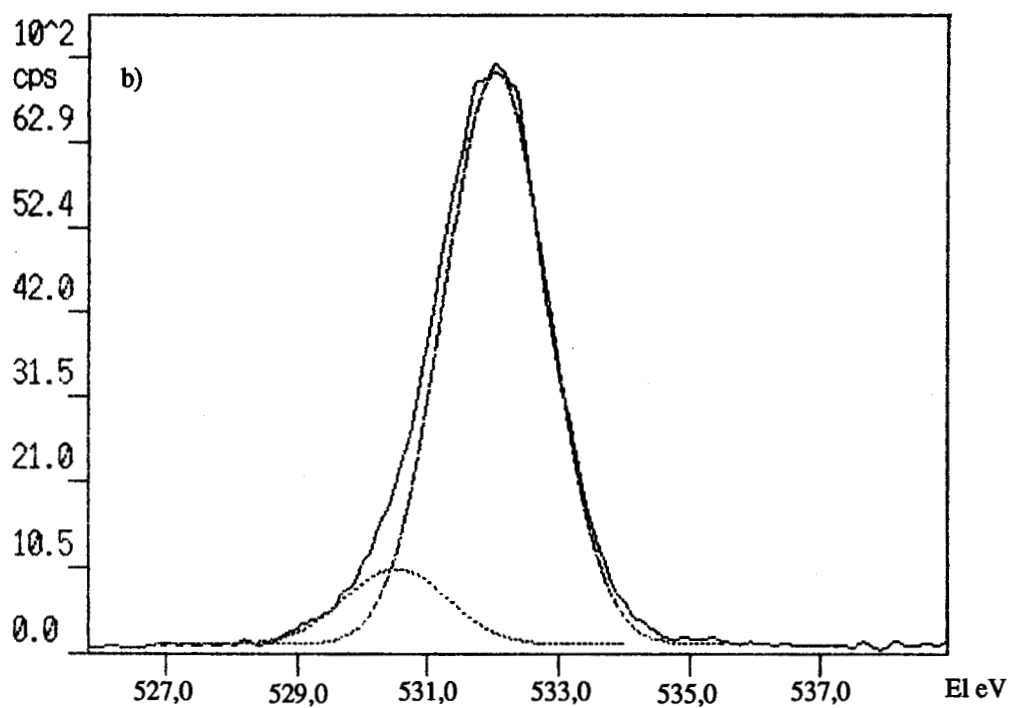
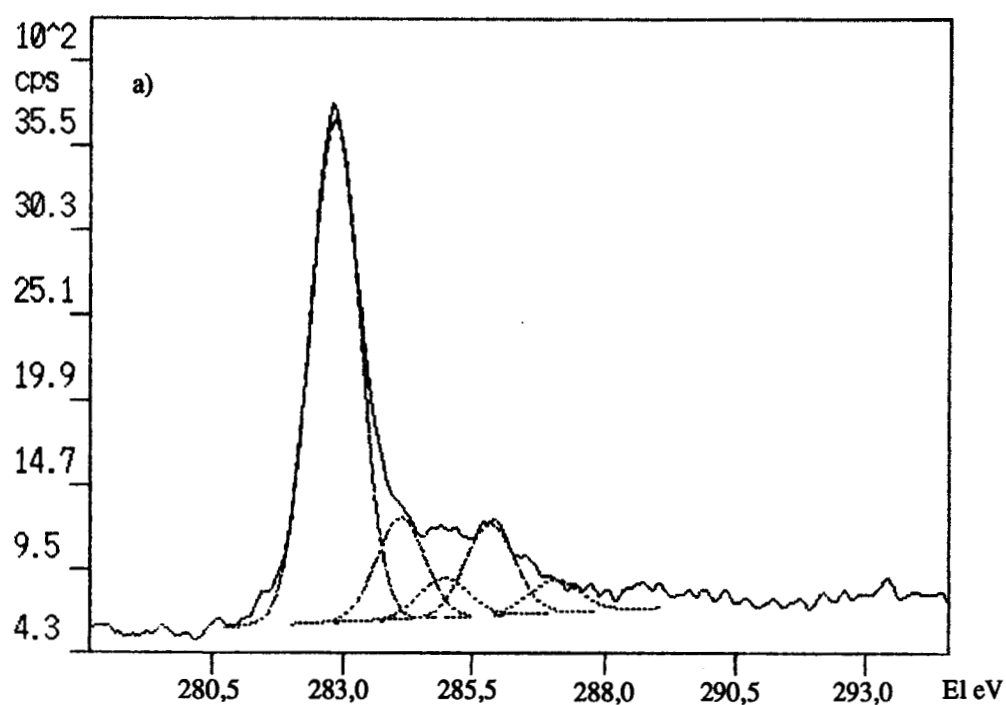
b) Spectre ESCA de l'oxygène 1s



C) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane, puis chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est conservé sous argon jusqu'à l'analyse.

a) Spectre ESCA du silicium 2p

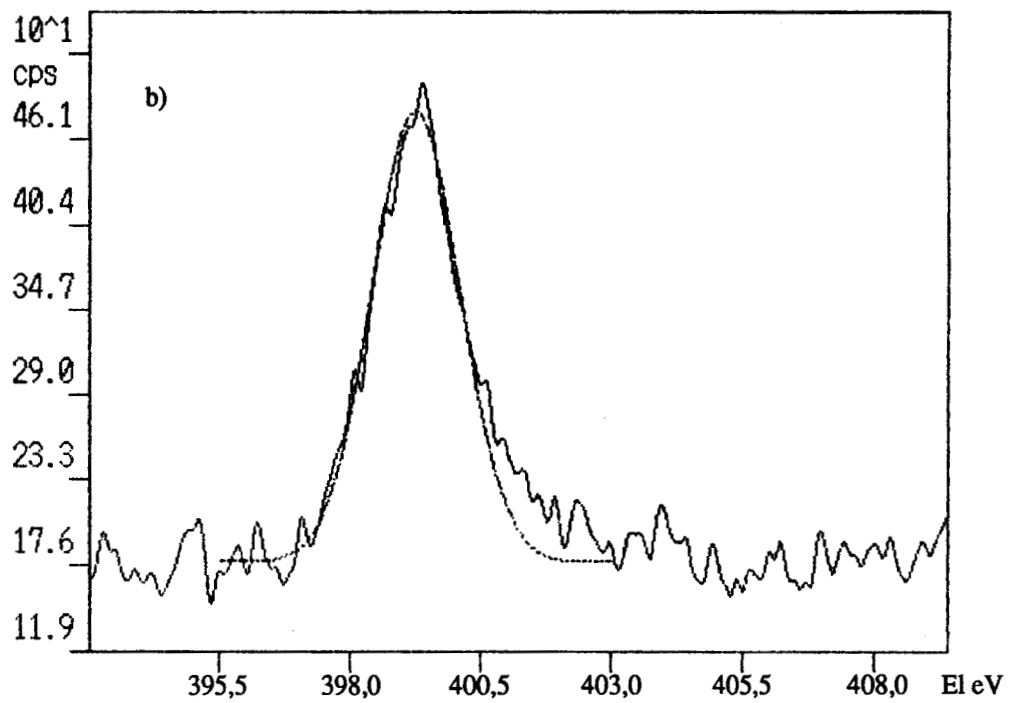
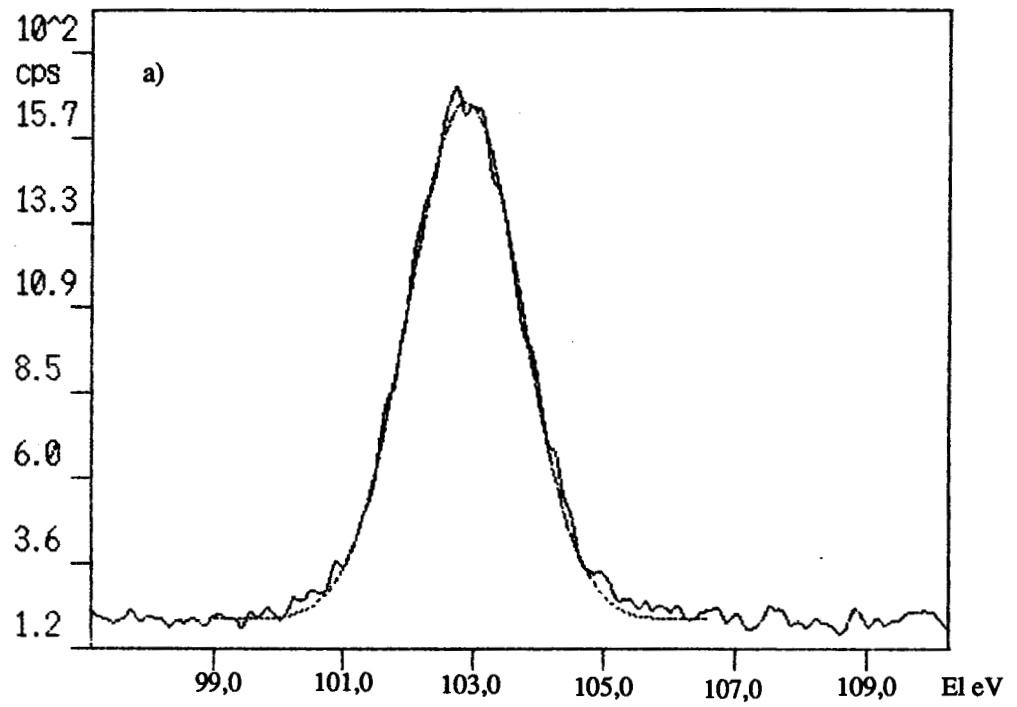
b) Spectre ESCA de l'azote 1s



D) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite pyrolysé sous atmosphère d'argon à 1100°C .

a) Spectre ESCA du carbone 1s

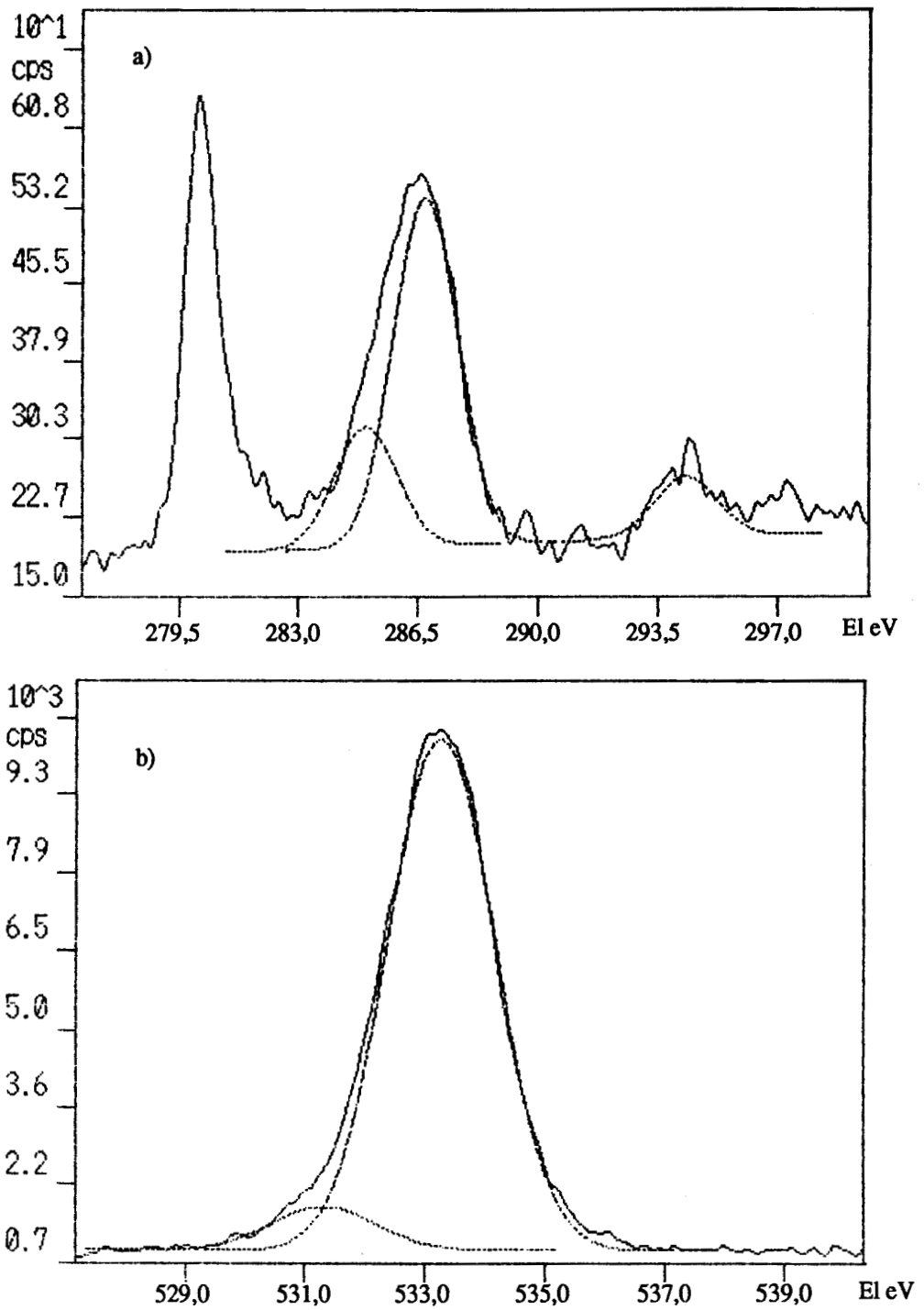
b) Spectre ESCA de l'oxygène 1s



D) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite pyrolysé sous atmosphère d'argon à 1100°C .

a) Spectre ESCA du silicium 2p

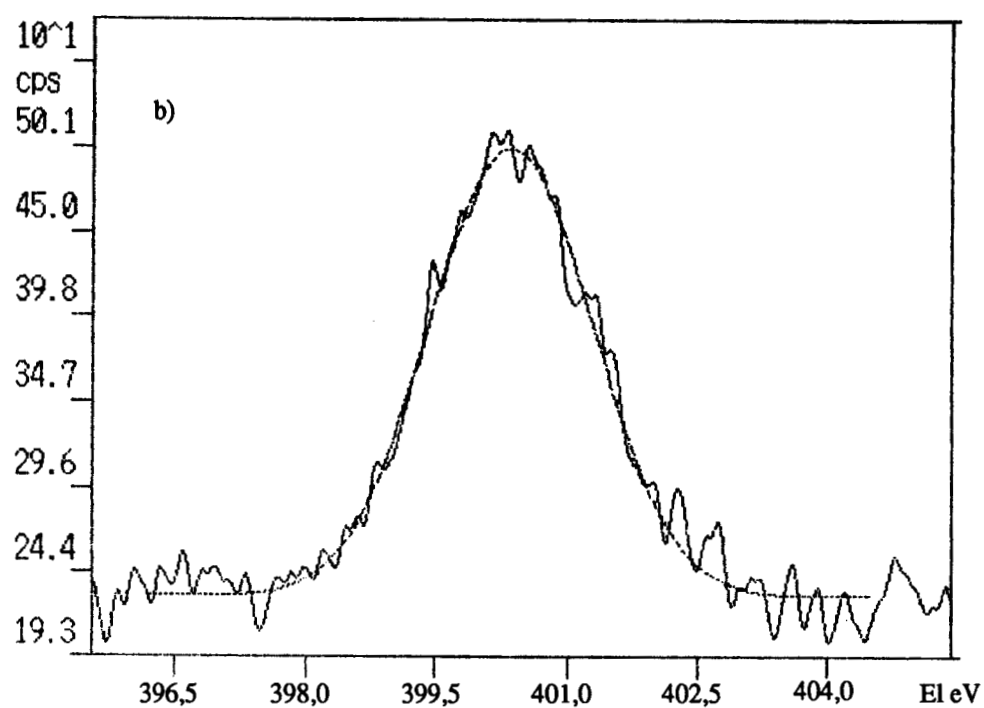
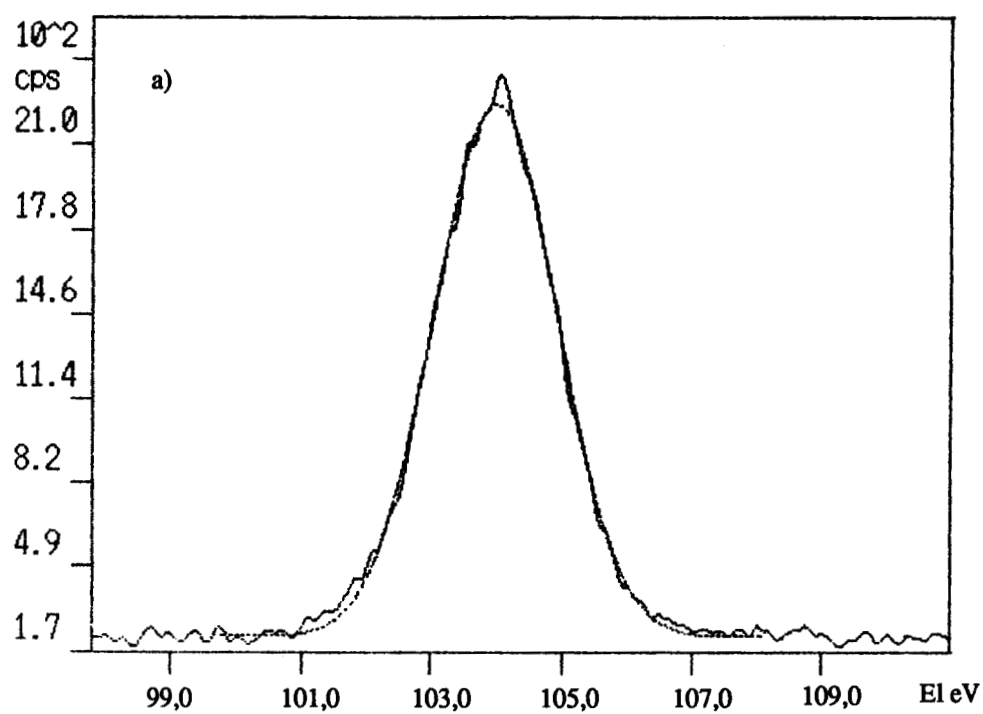
b) Spectre ESCA de l'azote 1s



E) Echantillon ayant suivi le même traitement que B), mais suivi d'une pyrolyse à 1100°C sous air.

a) Spectre ESCA du carbone 1s

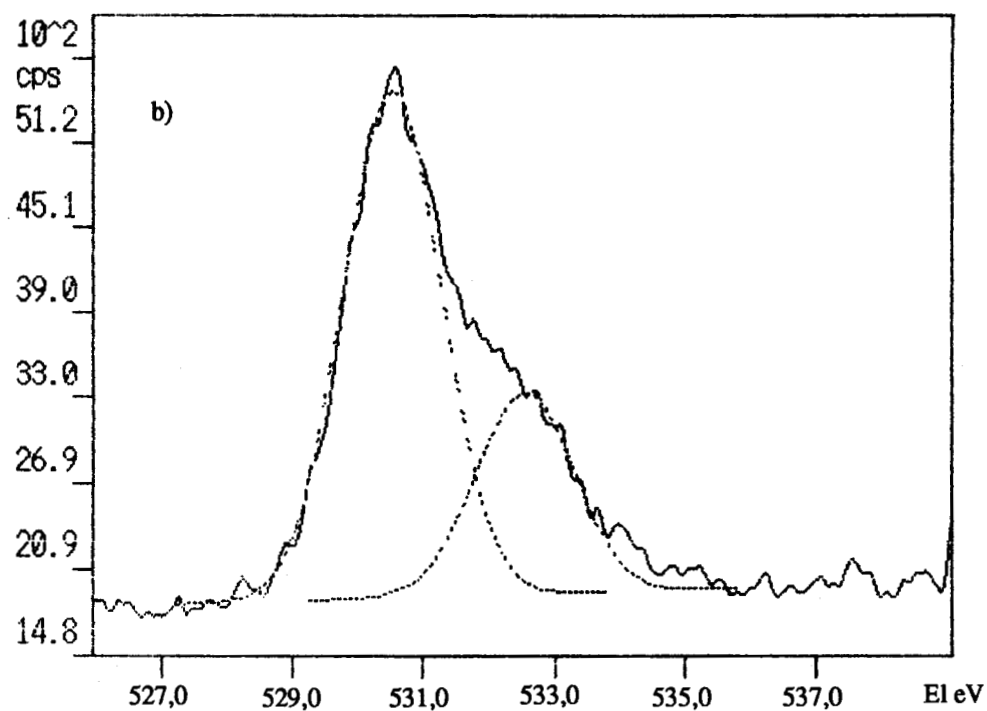
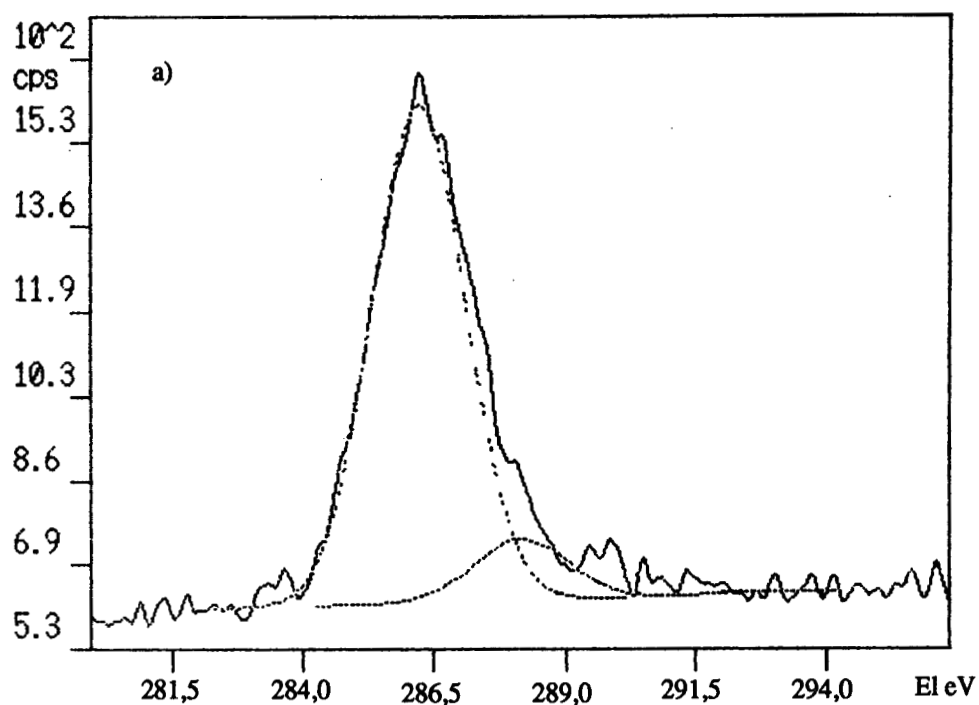
b) Spectre ESCA de l'oxygène 1s



E) Echantillon ayant suivi le même traitement que B), mais suivi d'une pyrolyse à 1100°C sous air.

a) Spectre ESCA du silicium 2p

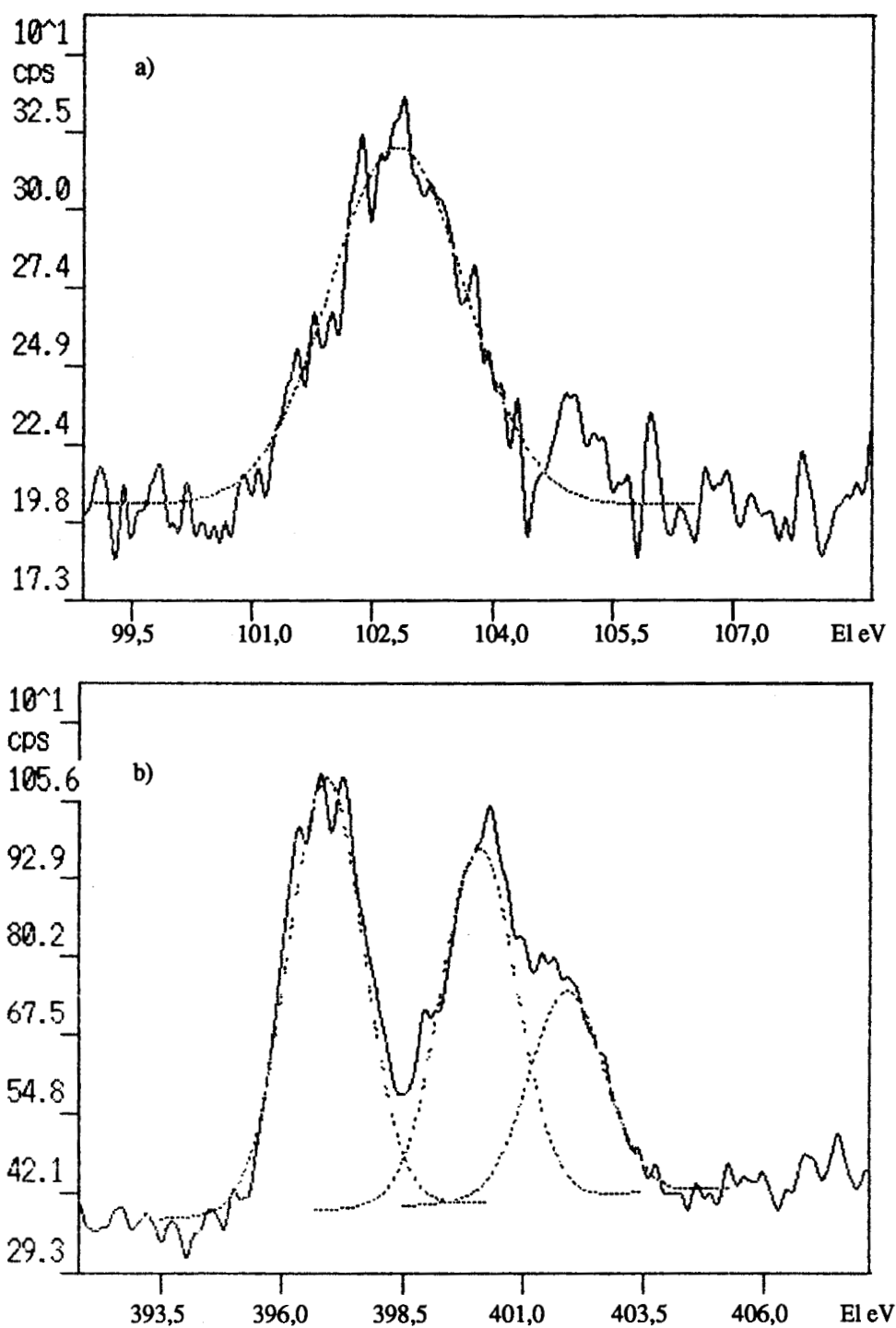
b) Spectre ESCA de l'azote 1s



F) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite pyrolysé sous atmosphère comprenant $1/4$ de TiCl_4 et $3/4$ d'argon à 600°C .

a) Spectre ESCA du carbone 1s

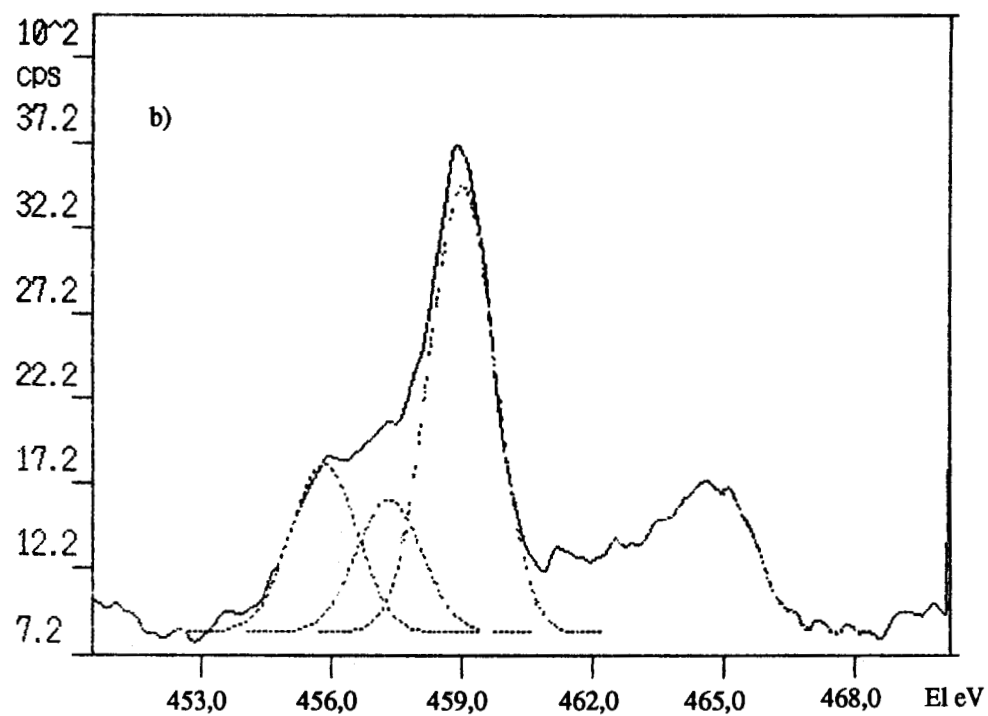
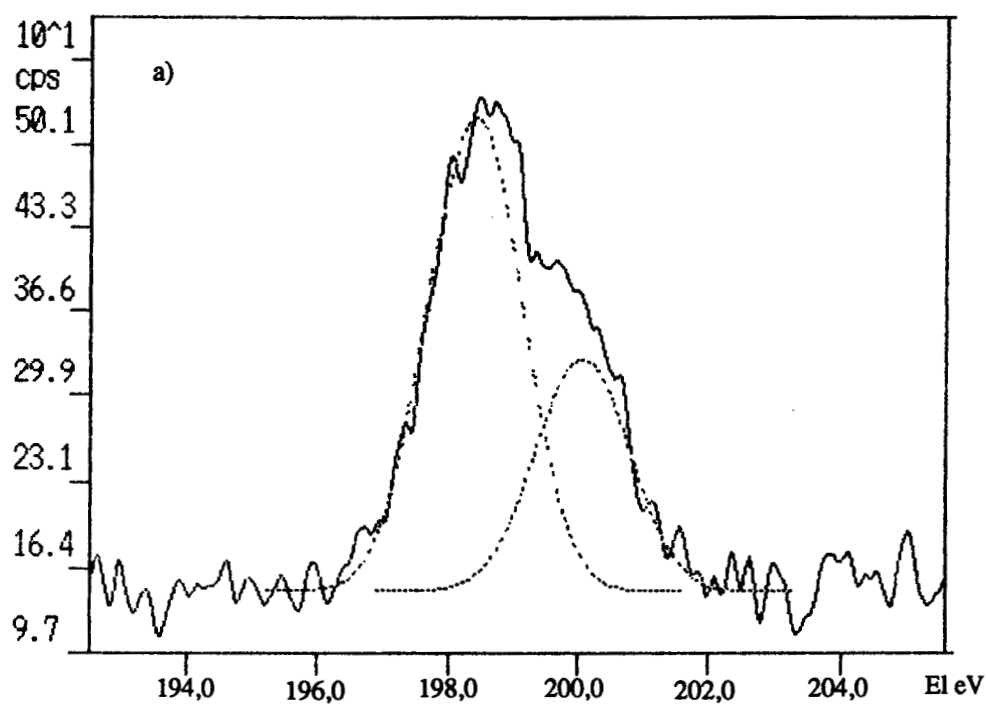
b) Spectre ESCA de l'oxygène 1s



F) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite pyrolysé sous atmosphère comprenant 1/4 de TiCl_4 et 3/4 d'argon à 600°C .

a) Spectre ESCA du silicium 2p

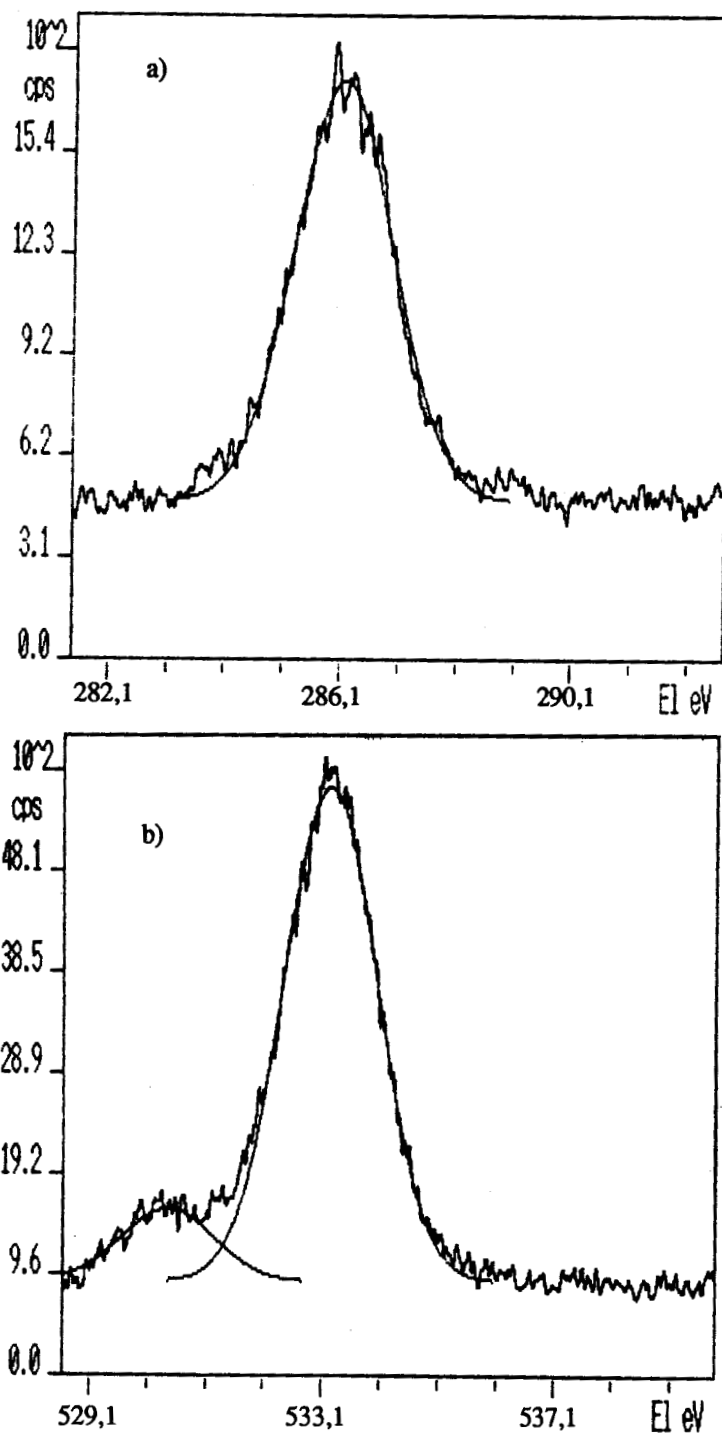
b) Spectre ESCA de l'azote 1s



F) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite pyrolysé sous atmosphère comprenant 1/4 de TiCl_4 et 3/4 d'argon à 600°C .

a) Spectre ESCA du chlore 2p

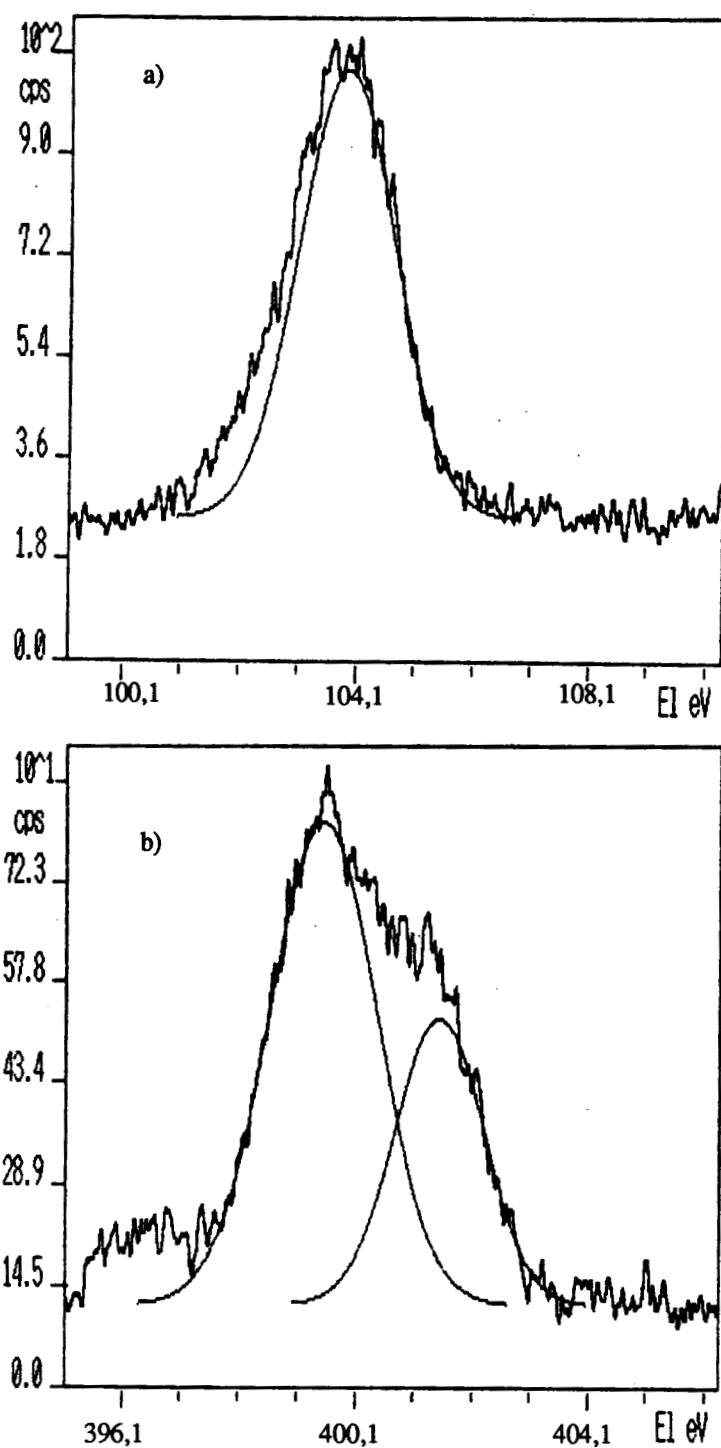
b) Spectre ESCA de titane 2p



G) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite pyrolysé sous atmosphère comprenant $1/4$ de TiCl_4 et $3/4$ d'argon à 600°C .

a) Spectre ESCA du carbone 1s

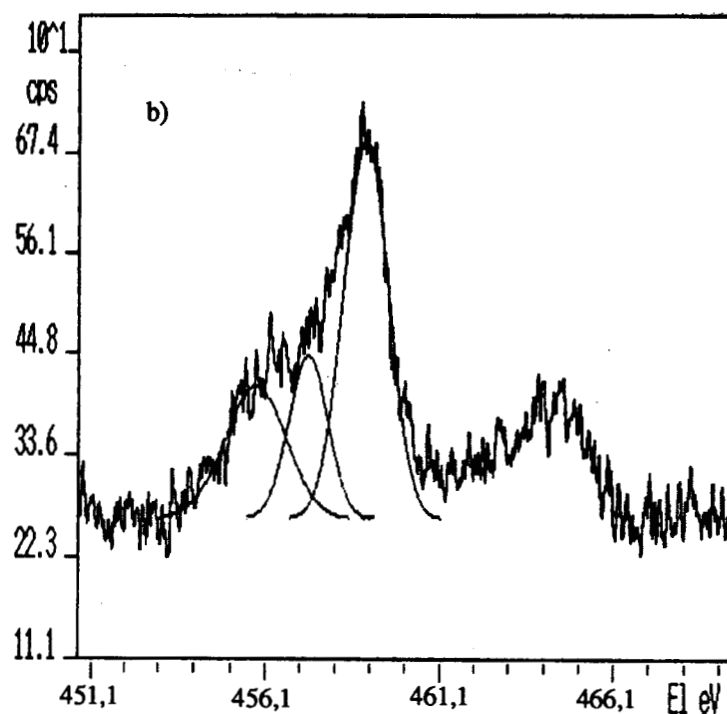
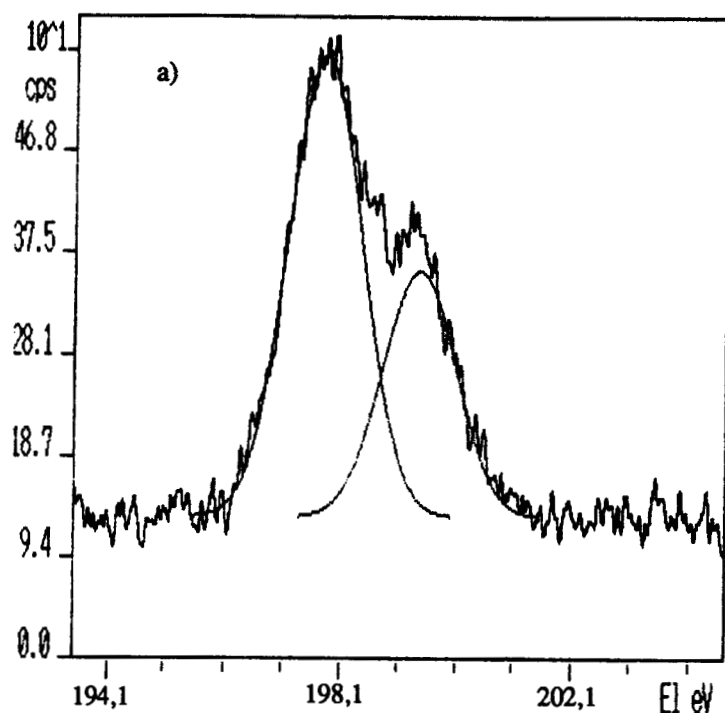
b) Spectre ESCA de l'oxygène 1s



G) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite pyrolysé sous atmosphère comprenant $1/4$ de TiCl_4 et $3/4$ d'argon à 600°C .

a) Spectre ESCA du silicium 2p

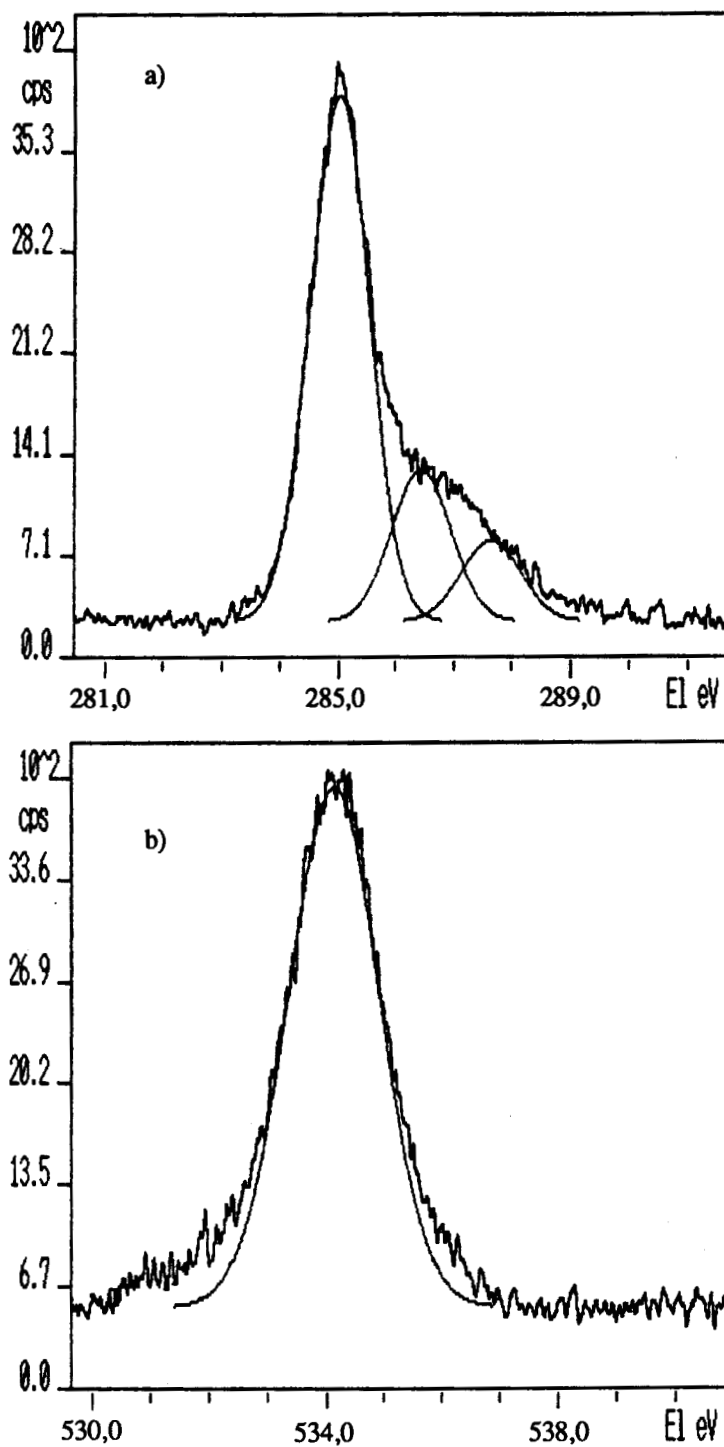
b) Spectre ESCA de l'azote 1s



G) Echantillon scellé sous vide de 10^{-2} torr avec de l'hydro-aza-silatrane et chauffé à 140°C pendant une heure. L'échantillon est ensuite pyrolysé sous atmosphère comprenant 1/4 de TiCl_4 et 3/4 d'argon à 600°C .

a) Spectre ESCA du chlore 2p

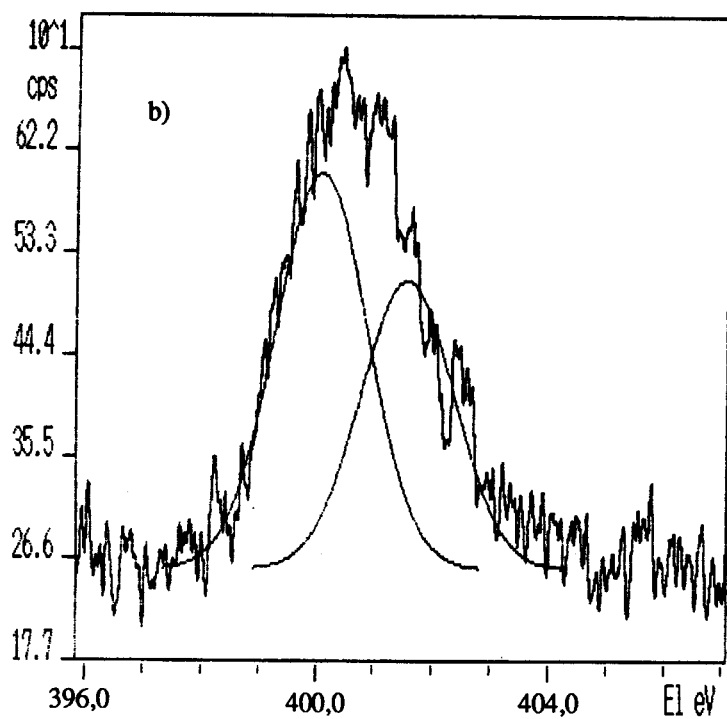
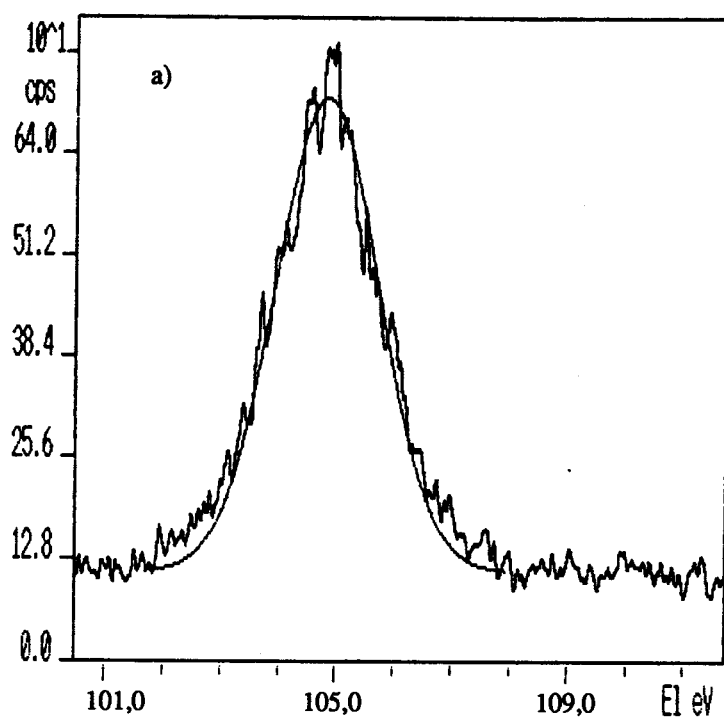
b) Spectre ESCA de titane 2p



H) Echantillon ayant subi un traitement identique à F et G, mais ayant en outre été pyrolysé sous air à 1100°C.

a) Spectre ESCA du carbone 1s

b) Spectre ESCA de l'oxygène 1s



H) Echantillon ayant subi un traitement identique à F et G, mais ayant en outre été pyrolysé sous air à 1100°C.

a) Spectre ESCA du silicium 2p

b) Spectre ESCA de l'azote 1s

ABSTRACT

We have studied the possibility to obtain a ceramic coating on carbon. The starting precursor are organosilicon compounds with hypervalent silicon: the silatranes. The first originality of our process is the formation of a chemical bond between the carbonaceous substrate and the ceramic precursor. This allow us to obtain, after thermal treatment, a ceramic chemically bonded to the carbon and avoiding mechanical disadvantages of CVD coating. The second originality of our process is the possibility, with the atmosphere of the pyrolysis, to modulate the properties of our coating. Thus, if we use TiCl_4 as pyrolysis atmosphere, we improve the antioxydability at 820°C and form titanium nitride, known for his wear resistance.

The optimization of our antioxydation process is obtained with the use of an interface of SiC/SiO_2 between the carbonaceous substrate and our coating. We could so reduce by 100 the oxydation rate at 1220°C by using a coating from hydro-aza-silatrane precursor.

Key Words:

Carbonaceous Materials - Silatrane - Nanocomposite - Antioxidation - Carbonitride - Oxycarbide - Oxynitride

RESUME

Nous avons étudié la possibilité d'obtenir un revêtement céramique sur du carbone à partir de précurseurs organosiliciés à silicium hypervalent: les silatranes. La première originalité de notre procédé vient du fait que nous établissons une liaison chimique entre le substrat carboné et le précurseur de céramique. Cela permet d'avoir, après traitement thermique, une céramique liée chimiquement au carbone et n'ayant pas les inconvénients mécaniques des revêtements par CVD. La deuxième originalité de notre procédé réside dans la possibilité, grâce à l'atmosphère de la pyrolyse, de moduler les propriétés de notre revêtement. Ainsi, si l'on utilise TiCl_4 comme gaz de pyrolyse, on améliore la tenue à l'oxydation à 820°C et l'on forme du nitrure de titane, connu pour sa résistance à l'abrasion.

L'optimisation de ce procédé d'antioxydation est obtenue en utilisant une interface de SiC/SiO_2 entre le substrat carboné et notre revêtement. On peut alors réduire 100 fois la vitesse d'oxydation à 1220°C en utilisant un revêtement d'hydro-aza-silatrane.

Mots-Clés:



Matériaux carbonés - Silatrane - Nanocomposite - Antioxydation - Carbonitrure - Oxycarbure - Oxynitrure