

N° d'ordre : 4634

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **Arnaud Delehouzé**

Ingénieur de l'ENSCCF

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

---

**ABLATION DES MATERIAUX CARBONES :  
LIEN ENTRE LA NANOTEXTURATION ET LA  
REACTIVITE**

---

Soutenu le 6 Décembre 2012

Après avis de :

M. Wouters, Yves, Professeur des universités  
M. Gadiou, Roger, Professeur des universités

Rapporteur  
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M<sup>me</sup>. Pijolat, Michèle, Professeur des universités  
M. Wouters, Yves, Professeur des universités  
M. Gadiou, Roger, Professeur des universités  
M. Vignoles, Gérard L., Professeur des universités  
M. Rebillat, Francis, Professeur des universités  
M. Epherre, Jean-François, Ingénieur-chercheur au CEA, Le Barp

Présidente du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse  
Invité



*« Je ne connaîtrai pas la peur, car la peur tue l'esprit. La peur est la petite mort qui conduit à l'oblitération totale. J'affronterai ma peur. Je lui permettrai de passer sur moi, au travers de moi. Et lorsqu'elle sera passée, je tournerai mon oeil intérieur sur mon chemin. Et là où elle sera passée, il n'y aura plus rien. Rien que moi. »*

*Litanie contre la peur, Révérendes Mères Bene Gesserit*

*Le cycle de Dune, Frank Herbert*

**A Ma Bien Aimée Marie-Stéphanie**

**A Mon Père**



# Remerciements



Ces quelques mots témoigneront de ma gratitude à ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail de thèse. Par le temps qu'ils m'ont consacré, les connaissances qu'ils ont partagées et le soutien au quotidien qu'ils m'ont offert, je remercie toutes les personnes qui ont participé à cette expérience à mes côtés.

La thèse est avant tout une belle expérience humaine avec ses bons et ses mauvais côtés, et je garderai de cette expérience des amitiés durables et indéfectibles. Ce furent deux années et demie de doutes, de questionnements et d'introspection qui m'ont permis d'avancer dans ma vie professionnelle et personnelle.

Je souhaiterais remercier Monsieur Francis Teyssandier, directeur du Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS) pour m'avoir permis de réaliser ce modeste travail de recherche dans les meilleures conditions de travail.

Je remercie également mes directeurs de thèse, Messieurs Gérard L. Vignoles et Francis Rebillat ainsi que Jean-François Epherre, ingénieur de suivi au CEA pour leur encadrement et la très grande liberté d'action qu'ils m'ont accordée. Même si tout n'a pas toujours été rose, merci à vous trois pour cette expérience de vie.

Merci à Emilie et Simon, mes deux premiers colocataires de bureau, pour leur accueil, leur gentillesse et leur bonne humeur quotidienne. Le temps passé loin de Marie m'a semblé moins long à vos côtés.

Merci à Emilie et Sam pour votre joie de vivre communicative et votre amitié inébranlable. J'espère que chaque bière trouvera son verre chez vous désormais ! Merci pour votre soutien et votre amitié.

Je remercie également Séb, Vincent et plus récemment Pierrot pour votre bonne humeur et tous ces échanges qu'on a pu avoir. Ne perdez jamais votre passion et ne vous arrêtez pas à de simples fuites de vide ! Je tiens juste à vous dire que vous n'êtes pas que simples presseurs de boutons.

Merci Patoche, compagnon de galère, pour m'avoir supporté durant ces quelques milliers d'heures sur le MEB. J'espère que tu peux te reposer maintenant et reposer ton petit Quanta. J'ai énormément appris avec toi, et la confiance que tu m'as témoignée m'a permis d'avancer considérablement. Les discussions autour de cette platine chauffante vont vraiment me manquer.

Je tiens également à remercier Camille pour sa bonne humeur perpétuelle et surtout pour avoir supporté mon caractère des fois, si ce n'est tout le temps, difficile. Merci pour ton amitié et ton soutien. Merci à Guillaume, le tien, pour son flegme, sa sympathie et son amitié. J'espère que vous vous poserez rapidement maintenant.

Merci à Guillaume C pour ton sarcasme quotidien et notamment sur le VB. Merci pour tes conseils en programmation et surtout merci d'avoir supporté sans rien dire ou presque, mon interprétation personnelle quasi-quotidienne et sifflotante de *Wind of change* ou encore de *Still loving you...*

Merci aux quatre mousquetaires Stéphane, Florian, Antoine et William : Stéphane pour ton endurance plus que motrice, Florian pour ton humour caustique, Antoine pour ta joie de vivre et ton positivisme et William pour ton incroyable culture. Merci à vous pour ces nombreuses discussions matinales.

Merci aux deux petits Christophe et Xavier, pour m'avoir supporté tous ces matins. Merci pour tous vos échanges, votre soutien et votre amitié. Gardez votre état d'esprit qui fait votre force et ne baissez jamais les bras.

Merci à tous ceux qui m'ont également accompagné de près ou de loin dans cette aventure : Aurélia, Matthieu H, Patxi, Florence et Guillaume, Brice, Claire et Nico, Georges, Hervé et j'en oublie sûrement....

Mon passage sur Bordeaux m'a également permis de rencontrer des gens formidables avec un sens humain très développé. De nombreux mardis soirs passés à découvrir certaines subtilités sur les spécialités Belges : l'orge, l'avoine et le froment resteront les ingrédients de base de cette amitié. Merci à tous mes petits corps gras : min p'tit Thibaut, Laureen, Florine, Sophie et Ludo et Mathieu pour tous ces bons moments.

Je tiens à claquer une énorme bise plus qu'amicale et sincère à cette bonne vieille Balloche ainsi qu'à sa petite Anne-So pour ces multiples derbys Bordeaux-Toulouse et Bordeaux-Paris. Merci pour votre amitié qui commence à durer maintenant ! Je ne sais pas vraiment qui a le plus de mérite à supporter l'autre, mais je sais que vous avez contribué considérablement à la réussite de cette entreprise. Merci pour tout.

Je remercie mon bon vieux père sans qui je n'aurai probablement jamais fait tout ça. J'associe à ces remerciements toute ma petite famille sans oublier Edith pour m'avoir supporté durant toutes ces années et pas seulement les deux dernières. Merci pour votre patience et votre amour tenace.

Enfin, je n'en serai pas là où j'en suis sans ma petite Bichette. Douze ans que tu me suis dans mes pérégrinations d'étudiant et que tu me pousses à aller toujours plus loin. Merci pour ces très belles années passées à tes côtés, et maintenant que la vie à trois s'ouvre devant nous, je suis persuadé qu'il y en aura encore beaucoup d'autres : Merci ma puce, je t'aime fort.

*«Nous piétinerons éternellement aux frontières de l'Inconnu, cherchant à comprendre ce qui restera toujours incompréhensible. Et c'est précisément cela qui fait de nous des hommes.»*

*Extrait du Les cavernes d'acier, Isaac Asimov*

# Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>- 5 -</b>
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>- 17 -</b>
<b>Glossaire.....</b>	<b>- 27 -</b>
<b>Chapitre I : Synthèse Bibliographique.....</b>	<b>- 29 -</b>
<b>1. Contexte général de l'étude : l'ablation des matériaux carbonés .....</b>	<b>- 31 -</b>
<b>1.1. Structuration classique des composites C/C denses .....</b>	<b>- 31 -</b>
<b>1.2. Rugosité multi-échelle .....</b>	<b>- 32 -</b>
<b>1.3. L'ablation : phénomène physico-chimique couplé.....</b>	<b>- 34 -</b>
<b>2.2. Les phases graphites .....</b>	<b>- 39 -</b>
2.2.1. Généralités.....	- 39 -
2.2.2. Le graphite hexagonal : h-graphite .....	- 39 -
2.2.3. Le graphite rhomboédrique : r-graphite .....	- 40 -
<b>2.3. Nomenclature usuelle .....</b>	<b>- 41 -</b>
<b>2.4. Les défauts dans les graphites .....</b>	<b>- 43 -</b>
2.4.1. Les défauts d'empilement.....	- 43 -
2.4.2. Les défauts intra-plans.....	- 44 -
2.4.2.1. Les défauts ponctuels.....	- 44 -
2.4.2.2. Les défauts linéaires.....	- 49 -
<b>2.5. Récapitulatif.....</b>	<b>- 51 -</b>
<b>3. Les phases carbonées de synthèse : les carbones polyaromatiques.....</b>	<b>- 52 -</b>
<b>3.1. Pré-requis.....</b>	<b>- 52 -</b>
3.1.1. La notion d'Unité Structurale de Base : USB.....	- 52 -
3.1.2. Les longueurs de cohérence.....	- 52 -
3.1.3. Les traitements thermiques .....	- 54 -
3.1.3.1. La pyrolyse .....	- 55 -
3.1.3.2. La carbonisation.....	- 55 -
3.1.3.3. La graphitisation .....	- 55 -
<b>3.2. Les procédés d'élaboration .....</b>	<b>- 60 -</b>
3.2.1. Les voies physiques.....	- 61 -
3.2.2. Les voies chimiques .....	- 61 -
3.2.3. Cas pratique du Pyrocarbone (PyC) .....	- 63 -

<b>4. Réactivité chimique du carbone .....</b>	<b>- 65 -</b>
<b>4.1. Un rapide retour en arrière .....</b>	<b>- 65 -</b>
<b>4.2. Les réactions hétérogènes solide-gaz .....</b>	<b>- 66 -</b>
4.2.1. Généralités.....	- 66 -
4.2.2. Les réactions hétérogènes appliquées à l'oxydation du carbone : Cas de $O_2$ .....	- 67 -
4.2.2.1. Aspects qualitatifs.....	- 67 -
4.2.2.2. Facteurs influençant la cinétique d'oxydation .....	- 68 -
4.2.2.3. Expression de la cinétique de gazéification .....	- 68 -
<b>4.3. Chimisorption de la phase oxydante .....</b>	<b>- 70 -</b>
4.3.1. Approche théorique.....	- 72 -
4.3.2. Dissociation de la phase oxydante lors de la chimisorption .....	- 72 -
4.3.3. Site actif ou sites actifs ?.....	- 76 -
4.3.4. Localisation de la chimisorption : sites actifs et réactifs .....	- 78 -
4.3.5. Les complexes de surfaces .....	- 81 -
4.3.6. Les suivis de l'oxydation.....	- 82 -
4.3.6.1. Généralités .....	- 82 -
4.3.6.2. Les techniques physico-chimiques .....	- 83 -
4.3.6.3. Les techniques microscopiques.....	- 84 -
<b>4.4. Influence de la texturation sur l'oxydation et morphologies des figures d'oxydation..</b>	<b>- 87 -</b>
4.4.1. Généralités.....	- 87 -
4.4.2. Anisotropie Macroscopique .....	- 87 -
4.4.3. Anisotropie Méso et microscopique.....	- 88 -
4.4.3.1. Influence de la nature de la phase gazeuse .....	- 88 -
4.4.3.2. Influence de la pression partielle .....	- 89 -
4.4.3.3. Influence de la température.....	- 89 -
4.4.3.4. Influence de la profondeur de piqûration.....	- 90 -
4.4.4. Apport de la modélisation dans la compréhension des mécanismes d'oxydation....	- 91 -

## **Chapitre II : Matériaux d'étude et moyens expérimentaux .....** - 105 -

<b>1. Identification des matériaux d'étude .....</b>	<b>- 107 -</b>
<b>1.1. Le HOPG.....</b>	<b>- 107 -</b>
1.1.1. Généralités.....	- 107 -
1.1.2. Informations structurales : DRX.....	- 107 -
1.1.3. Défauts structuraux : Spectroscopie RAMAN.....	- 109 -
<b>1.2. Le PyroGraphite (PyG).....</b>	<b>- 110 -</b>
1.2.1. Généralités.....	- 110 -
1.2.2. Informations structurales : DRX.....	- 110 -
1.2.3. Défauts structuraux : Spectroscopie RAMAN.....	- 112 -

<b>2. Moyens de caractérisation et de suivi de l'oxydation .....</b>	<b>- 114 -</b>
<b>2.1. Préparation des échantillons .....</b>	<b>- 114 -</b>
<b>2.2. Aspect méso et microscopique .....</b>	<b>- 114 -</b>
2.2.1. <i>La MEBE environnementale en température : HT-MEB.....</i>	<i>- 114 -</i>
2.2.1.1. Description du moyen .....	- 114 -
2.2.1.2. Protocole d'étude .....	- 116 -
2.2.2. <i>La Sonde Ionique Focalisée : FIB .....</i>	<i>- 118 -</i>
2.2.2.1. Généralités .....	- 118 -
2.2.2.2. La préparation de lames minces.....	- 119 -
2.2.2.3. La sérigraphie FIB .....	- 120 -
2.2.3. <i>La Microscopie à Force Atomique : AFM.....</i>	<i>- 121 -</i>
2.2.4. <i>La MET simple et double tilt.....</i>	<i>- 122 -</i>
<b>2.3. Aspect macroscopique.....</b>	<b>- 123 -</b>
2.3.1. <i>L'Analyse ThermoGravimétrique : ATG .....</i>	<i>- 123 -</i>
2.3.2. <i>Description du protocole utilisé.....</i>	<i>- 123 -</i>

## **Chapitre III : Oxydation linéique de matériaux carbonés idéaux .....** - 127 -

<b>1. Suivi de l'oxydation linéique du HOPG par HT-MEBE.....</b>	<b>- 129 -</b>
<b>1.1. Description des essais réalisés .....</b>	<b>- 129 -</b>
<b>1.2. Evolution qualitative des figures d'oxydation avec la température .....</b>	<b>- 130 -</b>
1.2.1. <i>La morphologie Basse Température.....</i>	<i>- 130 -</i>
1.2.1.1. Observations dans le plan d'oxydation.....	- 130 -
1.2.1.2. Caractérisations tridimensionnelles .....	- 130 -
1.2.2. <i>La morphologie Haute Température .....</i>	<i>- 132 -</i>
1.2.2.1. Observations dans le plan d'oxydation.....	- 132 -
1.2.2.2. Caractérisations tridimensionnelles .....	- 132 -
<b>1.3. Compléments sur la transition morphologique .....</b>	<b>- 133 -</b>
1.3.1. <i>Problématique : limites de la HT-MEBE.....</i>	<i>- 133 -</i>
1.3.2. <i>Présentations des essais FIB .....</i>	<i>- 134 -</i>
1.3.3. <i>Devenir de la morphologie hexagonale.....</i>	<i>- 135 -</i>
1.3.3.1. Confirmation du régime des basses températures.....	- 135 -
1.3.3.2. Exploitations qualitatives des résultats d'oxydation.....	- 136 -
<b>1.4. Loi cinétique de l'oxydation linéique .....</b>	<b>- 137 -</b>
<b>1.5. Conclusion.....</b>	<b>- 140 -</b>
<b>2. Etude cristallographique de l'oxydation du HOPG à 140 Pa : emploi de la MET.....</b>	<b>- 141 -</b>
<b>2.1. Organisation structurale tridimensionnelle du HOPG .....</b>	<b>- 141 -</b>
2.1.1. <i>Caractérisations dans le plan (Oxy).....</i>	<i>- 141 -</i>
2.1.2. <i>Caractérisations dans la direction d'empilement.....</i>	<i>- 143 -</i>
2.1.3. <i>Conclusion partielle.....</i>	<i>- 145 -</i>

<b>2.2.</b>	<b><i>Etude post-mortem de l'oxydation du HOPG par MET</i></b> .....	<b>- 145 -</b>
2.2.1.	<i>Intérêt de la préparation FIB</i> .....	- 145 -
2.2.2.	<i>Observations MET</i> .....	- 146 -
2.2.2.1.	Généralités .....	- 146 -
2.2.2.2.	Relation entre marches et paquets cohérents de plans .....	- 147 -
2.2.2.3.	Caractérisation cristallographique des directions d'oxydation.....	- 149 -
2.2.2.4.	Influence de la température sur l'angle entre les marches.....	- 153 -
<b>2.3.</b>	<b><i>Conclusion</i></b> .....	<b>- 154 -</b>
<b>3.</b>	<b>Compléments : Etudes aux plus fortes <math>P_{O_2}</math></b> .....	<b>- 157 -</b>
3.1.	<i>Présentation des essais réalisés en four ATG</i> .....	- 157 -
3.2.	<i>Influence de la <math>P_{O_2}</math> sur la transition morphologique et la cinétique</i> .....	- 158 -
3.2.1.	<i>Approche qualitative : Devenir de la transition morphologique aux fortes <math>P_{O_2}</math></i> ....	- 158 -
3.2.2.	<i>Approche cinétique</i> .....	- 159 -
3.2.2.1.	Influence de $P_{O_2}$ sur l'énergie d'activation .....	- 160 -
3.2.2.2.	Influence de la température sur l'ordre partiel associé à l'oxygène .....	- 162 -
3.2.2.3.	Description complète de la cinétique d'oxydation linéique du HOPG.....	- 162 -
3.3.	<i>Confrontation des techniques d'analyses : HT-MEBE/ATG</i> .....	- 163 -
<b>4.</b>	<b>Retour sur la littérature</b> .....	<b>- 165 -</b>

**Chapitre IV : Simulation numérique de l'oxydation linéique de matériaux carbonés idéaux** .....

<b>1.</b>	<b>Rapide description des modèles existants</b> .....	<b>- 173 -</b>
<b>2.</b>	<b>Conception du modèle numérique</b> .....	<b>- 176 -</b>
2.1.	<i>Le Choix du KMC rejection-free</i> .....	- 176 -
2.1.1.	<i>Les limites de la dynamique moléculaire</i> .....	- 176 -
2.1.2.	<i>Justification du choix de la méthode KMC rejection free</i> .....	- 176 -
2.2.	<i>Approche théorique de la simulation KMC rejection free</i> .....	- 177 -
2.2.1.	<i>Description générale de l'algorithme KMC</i> .....	- 177 -
2.2.2.	<i>Notion de classes d'environnements</i> .....	- 178 -
2.2.3.	<i>Schématisation de l'algorithme KMC</i> .....	- 180 -
2.2.4.	<i>Cas particulier de la détermination du temps KMC</i> .....	- 181 -
<b>3.</b>	<b>Modélisation stochastique 2D du processus d'oxydation linéique</b> .....	<b>- 183 -</b>
3.1.	<i>Définition des probabilités d'occurrence</i> .....	- 183 -
3.2.	<i>Influence des paramètres sur le comportement temporel du rayon de giration</i> .....	- 184 -

<b>3.3.</b>	<b><i>Influence des probabilités d'occurrence sur les morphologies des trous obtenus</i></b> .....	<b>- 185 -</b>
3.3.1.	<i>Cas de <math>P_H</math> relative aux conformations hexagones ressortant</i> .....	- 185 -
3.3.2.	<i>Cas du rapport <math>P_{AC} / P_{ZZ}</math></i> .....	- 186 -
3.3.2.1.	<i>Approche Morphologique</i> .....	- 186 -
3.3.2.2.	<i>Approche pseudo-cinétique</i> .....	- 187 -
<b>3.4.</b>	<b><i>Conclusion</i></b> .....	<b>- 189 -</b>
<b>4.</b>	<b><i>Modélisation cinétique 2D du processus d'oxydation linéique</i></b> .....	<b>- 190 -</b>
<b>4.1.</b>	<b><i>Définition des nouvelles probabilités d'occurrence</i></b> .....	<b>- 190 -</b>
4.1.1.	<i>Retour sur les données expérimentales de validation</i> .....	- 190 -
4.1.2.	<i>Notion de fréquence d'acte élémentaire</i> .....	- 191 -
4.1.3.	<i>Calcul du temps KMC</i> .....	- 193 -
<b>4.2.</b>	<b><i>Discrimination des quadruplets en vue d'une modélisation validée</i></b> .....	<b>- 194 -</b>
4.2.1.	<i>Problématique</i> .....	- 194 -
4.2.2.	<i>Première discrimination</i> .....	- 194 -
4.2.3.	<i>Seconde discrimination</i> .....	- 195 -
4.2.3.1.	<i>Cas 1 : <math>E_{a, AC} &lt; E_{a, ZZ}</math> et <math>k_{0, AC} = k_{0, ZZ}</math></i> .....	- 195 -
4.2.3.2.	<i>Cas 2 : <math>E_{a, AC} &lt; E_{a, ZZ}</math> et <math>k_{0, AC} &lt; k_{0, ZZ}</math></i> .....	- 198 -
4.2.4.	<i>Conclusion</i> .....	- 201 -
<b>4.3.</b>	<b><i>Identification des lois cinétiques élémentaires</i></b> .....	<b>- 202 -</b>
4.3.1.	<i>Présentation de l'étude</i> .....	- 202 -
4.3.1.1.	<i>Présentation des plans d'expérience</i> .....	- 203 -
4.3.1.2.	<i>Présentations des expressions analytiques</i> .....	- 203 -
4.3.1.3.	<i>Résolution du système complet : obtention d'un unique quadruplet</i> .....	- 205 -
4.3.2.	<i>Validation du modèle cinétique 2D</i> .....	- 205 -
4.3.2.1.	<i>Transition morphologique qualitative</i> .....	- 206 -
4.3.2.2.	<i>Température de la transition morphologique</i> .....	- 206 -
4.3.2.3.	<i>Cinétique d'oxydation linéique</i> .....	- 207 -
<b>4.4.</b>	<b><i>Conclusion</i></b> .....	<b>- 208 -</b>
<b>5.</b>	<b><i>Modélisation pseudo-cinétique tridimensionnelle du processus d'oxydation linéique</i></b> .....	<b>- 210 -</b>
<b>5.1.</b>	<b><i>Modification du modèle 2D</i></b> .....	<b>- 210 -</b>
5.1.1.	<i>Problématique</i> .....	- 210 -
5.1.2.	<i>Définition des nouvelles fréquences d'occurrence</i> .....	- 211 -
<b>5.2.</b>	<b><i>Modélisation tridimensionnelle de l'oxydation</i></b> .....	<b>- 212 -</b>
5.2.1.	<i>Présentation de l'étude</i> .....	- 212 -
5.2.2.	<i>Exploitation des résultats</i> .....	- 212 -
5.2.2.1.	<i>Influence de <math>\lambda</math> sur la transition morphologique : quid du rapport <math>\rho</math></i> .....	- 213 -
5.2.2.2.	<i>Influence de <math>\lambda</math> sur les vitesses linéiques : notion de retard à l'oxydation</i> .....	- 215 -
5.2.2.3.	<i>Confrontation expérimental – numérique : angle = <math>f(\lambda)</math></i> .....	- 217 -
<b>5.3.</b>	<b><i>Conclusion</i></b> .....	<b>- 219 -</b>

<b>Chapitre V : Approche macroscopique de l'oxydation de carbones graphitiques.....</b>	<b>- 223 -</b>
<b>1. Etude de l'oxydation macroscopique ex-situ du HOPG.....</b>	<b>- 225 -</b>
1.1. Présentation de l'étude.....	- 225 -
1.2. Suivi qualitatif de l'évolution des surfaces .....	- 226 -
1.2.1. Morphologies initiales des surfaces : Problématique des surfaces réactives .....	- 226 -
1.2.2. Evolutions morphologiques qualitatives des surfaces .....	- 228 -
1.2.2.1. Cas des surfaces parallèles.....	- 228 -
1.2.2.2. Cas des surfaces perpendiculaires .....	- 228 -
1.2.3. Quantification de l'évolution des surfaces .....	- 230 -
1.2.3.1. Estimation du recul des surfaces.....	- 231 -
1.2.3.2. Estimation des surfaces développées par les figures d'oxydation .....	- 232 -
1.2.4. Conclusions partielles.....	- 232 -
1.3. Suivi quantitatif de l'oxydation macroscopique du HOPG.....	- 233 -
1.3.1. Influence de la $P_{O_2}$ .....	- 233 -
1.3.2. Influence de la Température .....	- 234 -
1.3.3. Expression de la loi cinétique .....	- 235 -
1.3.3.1. Loi cinétique de perte de masse .....	- 235 -
1.3.3.2. Confrontation avec la littérature .....	- 236 -
1.4. Conclusions .....	- 236 -
<b>2. Apport de l'oxydation linéique dans la compréhension des processus macroscopiques</b>	<b>- 238 -</b>
2.1. Hypothèses et problématiques générales.....	- 238 -
2.2. Confrontation des deux lois cinétiques : Linéique/Perte de masse.....	- 239 -
2.2.1. Nature des mécanismes mis en jeu.....	- 239 -
2.2.2. Approche comparative globale.....	- 240 -
2.2.2.1. Définition de la surface réactionnelle .....	- 240 -
2.2.2.2. Estimation de l'erreur sur la détermination de la surface perpendiculaire .....	- 242 -
2.2.2.3. Confrontation avec la littérature .....	- 243 -
2.3. Conclusion.....	- 243 -
<b>3. Influence du désordre dans le processus d'oxydation des carbones .....</b>	<b>- 244 -</b>
3.1. Oxydation macroscopique du PyroGraphite.....	- 244 -
3.1.1. Description de l'étude.....	- 244 -
3.1.2. Approche qualitative : Evolutions des surfaces.....	- 245 -
3.1.2.1. Evolutions morphologiques globales.....	- 245 -
3.1.2.2. Persistance de la transition morphologique hexagonale/circulaire ? .....	- 246 -
3.1.2.3. Qualification de l'oxydation tridimensionnelle .....	- 247 -
3.1.3. Approche quantitative.....	- 251 -
3.1.3.1. Influence de la $P_{O_2}$ .....	- 252 -
3.1.3.2. Influence de la température.....	- 252 -
3.1.3.3. Expression de la loi cinétique .....	- 253 -

<b>3.2.</b>	<b><i>Quantification de l'influence du désordre sur la cinétique d'oxydation</i></b> .....	<b>- 254 -</b>
3.2.1.	<i>Confrontation HOPG/PyG</i> .....	- 254 -
3.2.1.1.	Oxydation linéique du PyG : Retour sur les essais FIB.....	- 254 -
3.2.1.2.	Comparaison et discussion.....	- 256 -
3.2.2.	<i>Quelques autres matériaux carbonés : Cas de deux pyrocarbones</i> .....	- 257 -
<b>3.3.</b>	<b><i>Conclusion</i></b> .....	<b>- 259 -</b>

**Chapitre VI : Modélisation macroscopique de l'oxydation de matériaux carbonés ..... - 263 -**

<b>1.</b>	<b><i>Conception du modèle numérique</i></b> .....	<b>- 265 -</b>
1.1.	<i>Introduction</i> .....	- 265 -
1.2.	<i>Présentation du modèle et de sa mise en équation</i> .....	- 268 -
1.3.	<i>Description du modèle et des approximations numériques employées</i> .....	- 271 -
1.3.1.	<i>Généralités et schéma KMC</i> .....	- 271 -
1.3.2.	<i>Discrétisation en espace</i> .....	- 272 -
1.3.3.	<i>Discrétisation en temps</i> .....	- 273 -
1.3.4.	<i>Description de la fréquence totale de transformation du système : <math>f_{Tot}</math></i> .....	- 274 -
1.3.4.1.	Approximation de la norme du gradient $\ \nabla\Phi_i(i, j, k, t)\ $ .....	- 274 -
1.3.4.2.	Evaluation de la vitesse de consommation $V_{C,i}(i, j, k, t)$ .....	- 275 -
1.3.4.3.	<i>Implémentation pratique de la modélisation : expression de <math>f_{Tot}</math></i> .....	- 278 -
<b>2.</b>	<b><i>Validation numérique et paramétrage du code</i></b> .....	<b>- 282 -</b>
2.1.	<i>Cas d'un seul constituant à réactivité isotrope : validation de la gestion des formes.</i> -	<b>282 -</b>
2.1.1.	<i>Présentation de l'étude</i> .....	- 282 -
2.1.2.	<i>Exploitation des résultats morphologiques</i> .....	- 282 -
2.1.3.	<i>Conclusion</i> .....	- 284 -
2.2.	<i>Cas de deux constituants : validation de la gestion des réactivités isotropes</i> .....	- 285 -
2.2.1.	<i>Description du modèle analytique</i> .....	- 286 -
2.2.2.	<i>Description de l'étude</i> .....	- 287 -
2.2.3.	<i>Exploitation des résultats</i> .....	- 289 -
2.2.3.1.	Recul effectif des surfaces .....	- 289 -
2.2.3.2.	Confrontation au modèle analytique.....	- 292 -
2.2.4.	<i>Conclusion</i> .....	- 292 -
2.3.	<i>Cas de deux constituants dont un avec réactivité anisotrope</i> .....	- 293 -
2.3.1.	<i>Modèle quasi-analytique</i> .....	- 293 -
2.3.2.	<i>Description de l'étude réalisée</i> .....	- 296 -

2.3.3.	<i>Exploitation des modélisations</i> .....	- 298 -
2.3.3.1.	Influence de l'inclinaison de l'axe d'anisotropie.....	- 298 -
2.3.3.2.	Influence de $\beta$ sur la validité du modèle à diverses valeurs de $\alpha$ .....	- 304 -
2.3.4.	<i>Conclusion</i> .....	- 309 -
<b>3.</b>	<b><i>Identification d'un couple (<math>\alpha, \beta</math>) : Modélisation de l'oxydation du HOPG</i></b> .....	<b>- 311 -</b>
3.1.1.	<i>Description de l'étude</i> .....	- 311 -
3.1.1.1.	Généralités .....	- 311 -
3.1.1.2.	Description de l'approche employée pour la validation .....	- 312 -
3.1.2.	<i>Interprétations des résultats</i> .....	- 313 -
3.1.2.1.	Aspect qualitatif.....	- 313 -
3.1.2.2.	Aspect cinétique.....	- 314 -
3.1.3.	<i>Conclusion : confrontation Linéique/Massique</i> .....	- 317 -
<b>Conclusion et Perspectives</b> .....		<b>- 323 -</b>
<b>Liste des publications et communications issues de ce travail</b> .....		<b>- 329 -</b>
<b>Annexes</b> .....		<b>- 333 -</b>
<i>Annexe 1 : Compléments bibliographiques</i> .....		- 335 -
<i>Annexe 2 : Calcul d'incertitudes appliqué aux données cinétiques</i> .....		- 350 -
<i>Annexe 3 : Rappels sur la résolution des plans d'expériences</i> .....		- 356 -
<i>Annexe 4 : Compléments du chapitre IV</i> .....		- 360 -
<i>Annexe 5 : Compléments du chapitre VI</i> .....		- 392 -

# **Introduction Générale**



## Contexte historique

L'augmentation des températures et plus généralement de la sévérité des conditions d'emploi exigées par les nouvelles applications aéronautiques, aérospatiales, nucléaires ou encore militaires a nécessité le développement de matériaux de substitution aux métaux et autres superalliages. Ces matériaux doivent faire face à un certain nombre de contraintes et notamment maintenir leurs propriétés mécaniques à haute et très haute température ainsi qu'une très bonne résistance aux agressions thermochimiques et thermomécaniques. Ces conditions extrêmes, retrouvées notamment lors des rentrées atmosphériques<sup>[1]</sup>, au niveau des cols de tuyère des propulseurs spatiaux<sup>[2]</sup>, des disques de frein d'avion ou de Formule 1<sup>[3]</sup> et des tuiles de protection des tokamaks<sup>[4], [5]</sup>, restreignent considérablement la liste des possibilités et font des composites Carbone/Carbone en particulier, et des composites thermostructuraux d'une manière générale, des candidats de choix<sup>[6]</sup>.

L'avènement de cette classe de matériaux thermostructuraux a amorcé une rupture technologique forçant à repenser l'approche globale employée dans leur conception, leur intégration et leur étude comportementale<sup>[7]</sup>. C'est donc dans le sens de cette nouvelle réflexion que le Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), au sein duquel ces travaux de recherche ont été menés, a été créé. Ce laboratoire fondé en 1988 est une unité mixte de recherche (UMR 5801) regroupant deux partenaires industriels que sont Herakles (groupe Safran) et le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) ainsi que deux partenaires académiques, à savoir le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et l'Université de Bordeaux 1. La vocation de ce laboratoire est de générer des connaissances scientifiques amont utiles aux ingénieurs en charge du développement de dispositifs à base de ces matériaux.

## Contexte Industriel

Bien que répondant aux exigences des telles applications, les composites C/C n'en sont pas moins soumis aux agressions externes qui dégradent l'ensemble de leurs propriétés. Ainsi, dès 500°C, ils commencent à s'oxyder en présence d'oxygène<sup>[8]</sup>. Un peu plus haut en température, ils deviennent sensibles à d'autres oxydants comme H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Enfin, au-delà de 3000°C, il faut tenir compte de la sublimation du carbone dans le processus de dégradation<sup>[9]</sup>. De plus, dans ces conditions extrêmes, ces matériaux sont susceptibles de s'éroder sous l'effet de contraintes thermomécaniques engendrées par la friction<sup>[3]</sup> ou les forts gradients thermiques<sup>[10]</sup>, le bombardement de faisceaux d'ions (Tokamak<sup>[4]</sup>, optique ionique pour propulsion spatiale<sup>[11]</sup>) ou de particules d'alumine fondue (propulsion spatiale)<sup>[2]</sup>, ou encore l'écoulement d'air hypersonique (rentrée atmosphérique,...)<sup>[12]</sup>. Hormis les dégradations tribologiques et l'érosion mécanique ou thermomécanique, tous ces phénomènes sont regroupés sous le terme générique d'ablation qui se caractérise par un recul des surfaces accompagné d'un développement de la rugosité qui modifie drastiquement les écoulements en augmentant les flux aérothermiques incidents au niveau de ces surfaces, amplifiant enfin leur recul.

La compréhension et l'anticipation de ces phénomènes deviennent alors des atouts majeurs pour la conception, le perfectionnement et le dimensionnement des pièces en C/C. Cependant, leur interaction parfois complexe et étroite – comme par exemple l'antagonisme entre l'exothermicité de la réaction d'oxydation sous oxygène et l'endothermicité de la sublimation du carbone – rendent leur interprétation très difficile, imposant alors le recours à la modélisation. A l'heure actuelle, la compréhension complète de l'ablation des composites C/C denses n'est toujours pas maîtrisée, et certains aspects de leur dégradation restent encore mal compris, comme notamment l'influence de la structuration multi-échelle des matériaux carbonés denses sur leur comportement thermochimique. En outre, réalisées le plus souvent selon une approche expérimentale systématiquement macroscopique visant à ne quantifier que l'évolution de la surface du matériau après dégradation, les études sur l'oxydation et plus généralement sur l'ablation ne mettent pratiquement jamais en avant un effet coercitif de la texturation, de la nature et de la quantité des défauts sur la réactivité. Par ailleurs, bien qu'abondante sur le sujet, cette littérature peut parfois être déroutante, car l'origine et la nature variée des carbonés étudiés aussi bien que les conditions d'études ne permettent que très rarement un recoupement pertinent des informations.

## Description des objectifs

Le travail proposé ici repose donc sur une réelle volonté de normalisation de telles études, visant à caractériser d'une manière la plus *in-situ* et multi-échelle possible, l'influence de l'organisation structurale de différents matériaux carbonés sur leur réactivité vis-à-vis de l'ablation. Ainsi, associée à une modélisation des phénomènes expérimentaux, l'obtention des réactivités intrinsèques d'un certain nombre de carbonés de degrés d'organisation structurale différents et la connaissance de l'influence des défauts sur leur réactivité doit permettre l'appréciation et l'anticipation de la dégradation d'un plus grand nombre de matériaux carbonés.

Pour partir sur des bases solides, et parce que les phénomènes de recul de surface sont très difficiles à quantifier à petite échelle en laboratoire, il est proposé de commencer par des cas relativement simples d'ablation et d'augmenter progressivement la complexité. Le degré de complexité est double et fait intervenir la diversité des matériaux carbonés en termes d'organisation structurale ainsi que la diversité des phénomènes menant à leur gazéification : oxydation par divers gaz oxydants, autres réactions chimiques (attaque par N<sub>2</sub> au-delà de 2300°C, etc...), et sublimation. L'objectif de ces travaux consiste donc en la validation du développement de modèles numériques et la création de bases de données expérimentales fiables permettant de répondre à la problématique énoncée.

L'approche expérimentale se concentre donc ici sur l'étude de l'oxydation sous air sec d'un certain nombre de matériaux carbonés. Elle sera menée conjointement au développement d'outils adéquats de modélisation, afin de produire des outils conceptuels, méthodologiques et numériques utilisables pour des situations plus complexes.

## Présentation du mémoire

Pour répondre à ces objectifs, six parties sont proposées et constituent le plan de la synthèse de ce mémoire.

La première partie est consacrée à une étude bibliographique de la structuration des matériaux carbonés en commençant par les carbones naturels pour arriver aux matériaux carbonés de synthèse trouvés dans l'industrie. Cette partie intègre ensuite un bilan sur l'origine, la nature et la quantité des défauts rencontrés dans les principaux matériaux carbonés. Elle comporte également une étude des réactions hétérogènes à l'origine de la dégradation des carbones ainsi qu'un bref état de l'art orienté sur l'oxydation des matériaux carbonés graphitiques, la formation et le développement des figures d'oxydation.

La seconde partie décrit les propriétés structurales des deux matériaux étudiés au cours de ces travaux : le Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) et le PyroGraphite (PyG). Cette description comparative est complétée par une présentation des techniques expérimentales et des protocoles utilisés pour caractériser leur comportement oxydatif.

La troisième partie présente les résultats expérimentaux obtenus lors du suivi *in-situ* de l'oxydation linéique du HOPG en Microscopie Electronique à Balayage Environnemental et en Température (HT-MEBE). Elle présente ensuite l'approche cristallographique menée en Microscopie Electronique en Transmission (MET) et mise en place pour caractériser les directions de propagation de l'oxydation. L'ensemble de ces résultats obtenus pour de faibles pressions partielles en oxygène (140Pa), est enfin corrélé à des essais *ex-situ* réalisés par Analyse ThermoGravimétrique (ATG). L'utilisation d'une gamme de pressions partielles plus élevées (entre 1 et 20 kPa) et de techniques d'analyses complémentaires s'avère être très utile pour étendre la loi cinétique d'oxydation linéique sur le domaine complet des pressions partielles s'étalant alors de 140 Pa à 20kPa et pour des températures allant de 650°C à 875°C.

La quatrième partie traite d'un modèle numérique capable de reproduire l'ensemble des informations expérimentales obtenues à l'issue du troisième chapitre : l'évolution morphologique des figures d'oxydation, les directions cristallographiques de propagation de l'oxydation, la cinétique d'oxydation linéique... Ce chapitre présente les bases de l'algorithme Monte-Carlo Cinétique (KMC) utilisé par ce modèle avant d'en faire une description succincte et synthétique. A la suite de cette présentation, l'ensemble des résultats ainsi obtenus seront exposés et discutés afin de valider l'approche numérique utilisée.

Le cinquième chapitre est une extension du troisième chapitre et traite de l'étude de l'oxydation macroscopique par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) du HOPG et du PyG. Dans un premier temps, l'identification de la cinétique d'oxydation macroscopique du HOPG offrira une comparaison directe entre les mécanismes responsables de l'accroissement linéique des figures d'oxydation et la perte de masse associée.

Dans le second temps, l'étude de l'oxydation macroscopique du PyG, matériau plus fauté que le HOPG, aboutira à la quantification de l'influence des défauts sur la cinétique d'oxydation macroscopique des matériaux carbonés graphitiques.

La sixième partie décrit une seconde approche numérique, développée dans l'objectif de modéliser les comportements thermochimiques macroscopiques des matériaux carbonés obtenus expérimentalement à la suite du cinquième chapitre. Il détaille l'algorithme développé ainsi qu'une série d'études permettant sa validation et sa confrontation aux précédents travaux réalisés sur le sujet au sein du LCTS<sup>[12, [13, [14], [15], [16], [17], [18], [19]</sup>.

La récapitulation, dans la conclusion générale, de l'ensemble des résultats obtenus apporte certains éléments de réponse à l'influence de la texturation multi-échelle sur la réactivité des matériaux carbonés et propose certaines perspectives de recherches tant sur le plan de la modélisation que sur le plan expérimental.



# Références

- 
- [1] G. Duffa, *Ablation, Monographie*, CEA, Le Barp, France, 1996.
- [2] V. Borie, Y. Maisonneuve, D. Lambert, G. Lengellé, *Ablation des matériaux de tuyère de propulseurs à propergol solide*, Note Technique 1990-13, ONERA, Châtillon, France, 1990.
- [3] J. Guichard, *Freinage à très hautes performances (exemple aéronautique)*, Techniques de l'ingénieur, B (5580), 1-21, 2000.
- [4] A. Grossman, P. Magnaud, *Les défis thermiques pour ITER et la fusion thermonucléaire par confinement magnétique*, Conférence Plénière du Congrès Français de Thermique, Ile de Ré, France, 16-19 Mai 2006, SFT.
- [5] J. Weisse, *Fusion Thermonucléaire*, Techniques de l'ingénieur, BN (3013), 2000.
- [6] F. Christin, *Design, fabrication, and application of thermostructural composites like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites*, Advanced Engineering Materials, 4 (12), 903 – 911, 2002.
- [7] R. Naslain, *Introduction aux matériaux composites*, Volume 2, IMC/Editions du CNRS, Bordeaux, 1985, Ecole d'été du CNRS (Bombannes 1979).
- [8] J. Couzi, J. de Winne, B. Leroy, *Improvements in ablation predictions for reentry vehicle nosetip*, Proceedings of the Third Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles, pp. 493-499 in ESA Conferences. Proceedings vol. SP-426, ESA, Noordwijk, The Netherlands, 1998.
- [9] T. A. Dolton, H. E. Goldstein, R. E. Maurer, *Thermodynamic performance of carbon in hyperthermal environments*, Third AIAA Thermophysics Conference, Los Angeles, California, June 1968.
- [10] Y. I. Dimitrienko, I. D. Dimitrienko, *Effect of thermomechanical erosion on heterogeneous combustion of composite materials in high-speed flows*, Combustion and flame 122, 211-226, 2000.
- [11] I. Funaki, H. Kuninaka, K. Toki, Y. Shimizu, and K. Nishiyama, *Verification Tests of Carbon–Carbon Composite Grids for Microwave Discharge Ion Thruster*, J. of Propulsion and Power 18(1) 169-175, 2002.
- [12] E. Duvivier, *Cinétique d'oxydation d'un composite carbone/carbone et influence sur le comportement mécanique*, Thèse n° 1692, Université Bordeaux 1, 1997.
- [13] E. Duvivier, C. Robin-Brosse, R. Naslain, *Oxidation of 3D-C/C composites in presence (or not) of catalytic impurities: Kinetics and effect on mechanical properties*, pp. 225-231 in Ceramic Engineering and Science Proceedings Vol. 27(2), Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics II. Edité par R. Tandon, A. Wereszczak, E. Lara-Curzio. J. Wiley & sons, New York, 2006.
- [14] F. Rebillat, *Original 1D oxidation modeling of composites with complex architectures*, pp. 315-320 in Procs. 5th Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 5). Edité par M. Singh, 2005.
- [15] J. Lachaud, Thèse : *Modélisation physico-chimique de l'ablation de matériaux composites en carbone*, Université Bordeaux 1, N° ordre : 3291, 2006.
- [16] Y. Aspa, Thèse : *Modélisation de l'ablation des composites C/C dans les tuyères*, INPT Toulouse, N° ordre : 2431, 2006.
- [17] J. Lachaud, N. Bertrand, G. L. Vignoles, G. Bourget, F. Rebillat, P. Weisbecker, *A theoretical/experimental approach to the intrinsic oxidation reactivities of C/C composites and of their components*, Carbon, 45 (14) 2768-2776, 2007.

- [18] J. Lachaud, Y. Aspa, G. Vignoles, J.-M. Goyhénèche, *3D modeling of thermochemical ablation in carbon-based materials: effect of anisotropy on surface roughness onset*, in ESA Publications, Vol. SP-616, Proceedings of the 10th International Symposium on Materials in a Space Environment. Edit  par M. Dingirard & J. Kleiman. ESA, Noordwijk, The Netherlands, 2006.
- [19] G. L. Vignoles, Y. Aspa, M. Quintard, *Modelling of Carbon-Carbon Composite Ablation in Rocket Nozzles*, Composites Science and Technology, 70 (9) 1303-1311, 2010.



# Glossaire

**Ae<sub>550nm</sub>** : Angle d'extinction à 550 nm caractérisant l'anisotropie en microscopie optique

**AFM** : Atomique Force Microscopy

**ASA** : Active Surface Area

**ATG** : Analyse ThermoGravimétrique (TGA : ThermoGravimetric Analysis)

**B.E.T.** : Théorie de Brunauer, Emmett et Teller sur l'adsorption de gaz et la caractérisation des surfaces spécifiques

**CVD** : Chemical Vapor Deposition

**DFT** : Density Functional Theory méthode de calculs quantiques de la structure électronique de la matière

**DRIFT** : Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (FTIR en Réflexion Diffuse)

**DSC** : Differential Scanning Calorimetry

**ESCA** : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

**eV** : Electron Volt

**FTIR** : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier)

**GC** : Gas Chromatography

**GPa** : Giga Pascal

**HOPG** : Highly Ordered Pyrolytic Graphite

**HPLC** : High-Performance Liquid Chromatography (Chromatographie en phase liquide à haute performance)

**ILSS** : InterLaminar Shear Strength

**MS** : Mass Spectrometry

**NMR (RMN)** : Nuclear Magnetic Resonance (RMN : Résonance Magnétique Nucléaire)

**OML** : Orientations Moléculaires Locales

**PAH** : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques)

**PyC** : Pyrocarbon

**SEM (MEB)** : Scanning electron microscopy (Microscopie Electronique à Balayage)

**STM** : Scanning Tunneling Microscopy

**TEM (MET)** : Transmission Electron Microscopy (Microscopie Electronique en Transmission)

**TPD** : Temperature-Programmed Desorption (ThermoDésorption Programmée)

**USB** : Unité Structurale de Base

**XPS** : X-ray Photoelectron Spectroscopy

**XRD** : X-Ray Diffraction (Diffraction des Rayons X)



# Chapitre I

## *Synthèse Bibliographique*



## 1. Contexte général de l'étude : l'ablation des matériaux carbonés

### 1.1. Structuration classique des composites C/C denses

Il existe plusieurs types de matériaux carbonés répondant aux conditions d'ablation tels que :

- Les « graphites massifs » qui sont en réalité des assemblages de grains de graphite assez bien cristallisés liés entre eux par une matrice de carbone ex-brai ou ex-résine ;
- Les composites carbone/phénolique qui sont constitués d'un renfort tissé de fibres de carbone imprégnées d'une matrice de résine polymère qui, lors de la montée en température, se pyrolyse et laisse place à un coke poreux<sup>[1], [2]</sup> ;
- Les composites carbone/carbone, constitués d'arrangements de fibres tissées ou non, et d'une matrice également carbonée, qui provient essentiellement des deux voies d'élaboration suivantes :
  - o La voie liquide : les fibres sont imprégnées de polymère ou de brai (un distillat lourd du pétrole ou du charbon). L'ensemble fibre/résine est ensuite pyrolysé. Les étapes d'imprégnation et de pyrolyse sont enfin répétées un certain nombre de fois jusqu'à bouchage de la porosité<sup>[3]</sup> ;
  - o La voie gazeuse : un hydrocarbure gazeux est infiltré à haute température et basse pression. Son craquage amène alors au dépôt d'une matrice solide de pyrocarbone ou de carbone pyrolytique<sup>[4]</sup> ;

Parmi cette dernière famille de composite, il est possible de distinguer les composites à base de fibres tissées (2D ou « 2,5D » s'il y a des interlocks ou des aiguilletages pour limiter le délaminage) et les composites à base de fils rectilignes, arrangés suivant  $n$  directions,  $n$  valant 3<sup>[1]</sup>, 4<sup>[4]</sup> jusqu'à 7.

La partie qui suit détaille un peu plus précisément la structure d'un matériau appartenant à cette dernière famille : le 3D C/C. Il s'agit d'un matériau hétérogène composé d'un ensemble de fibres ex- PAN (PolyAcryloNitrile) groupés en fils rectilignes arrangés suivant 3 directions orthogonales, d'une matrice ex-brai et de diverses interfaces/interphases (**Figure 1.1**)<sup>[5]</sup>. Les fils comprennent également une matrice intra-fil qui relie les fibres entre elles. La macrostructure générée par la préforme fibreuse 3D aboutit à un réseau de macropores connectés et comblés par la matrice à la suite de l'imprégnation du brai (octets de matrice). A la suite de cette phase, le composite est carbonisé sous forte pression puis graphitisé. Afin d'acquérir ses propriétés finales, les cycles imprégnation/carbonisation/graphitisation sont répétés 4 à 5 fois selon la densité souhaitée. Durant ce processus, des interphases de matrice faiblement organisée se forment entre les différents constituants du composite : autour des fibres et autour des fils.

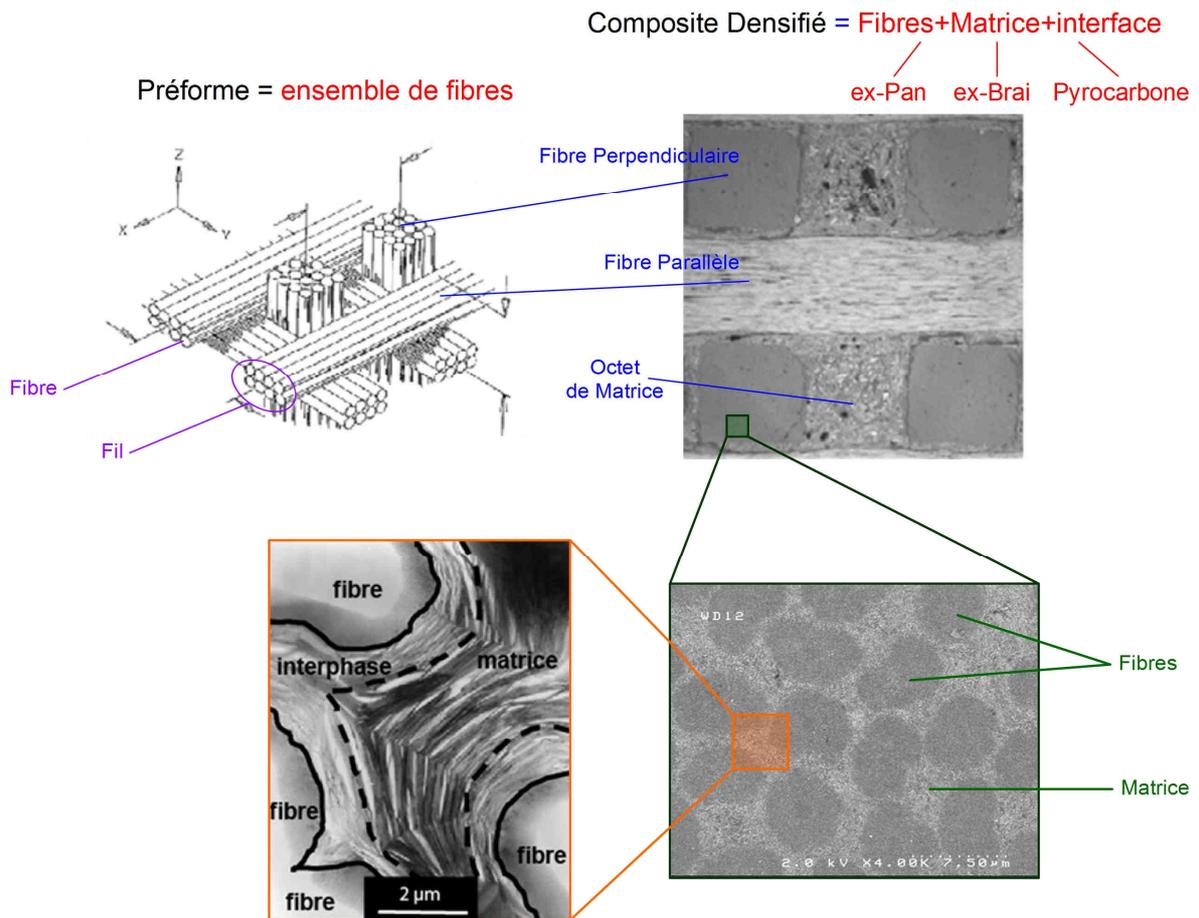
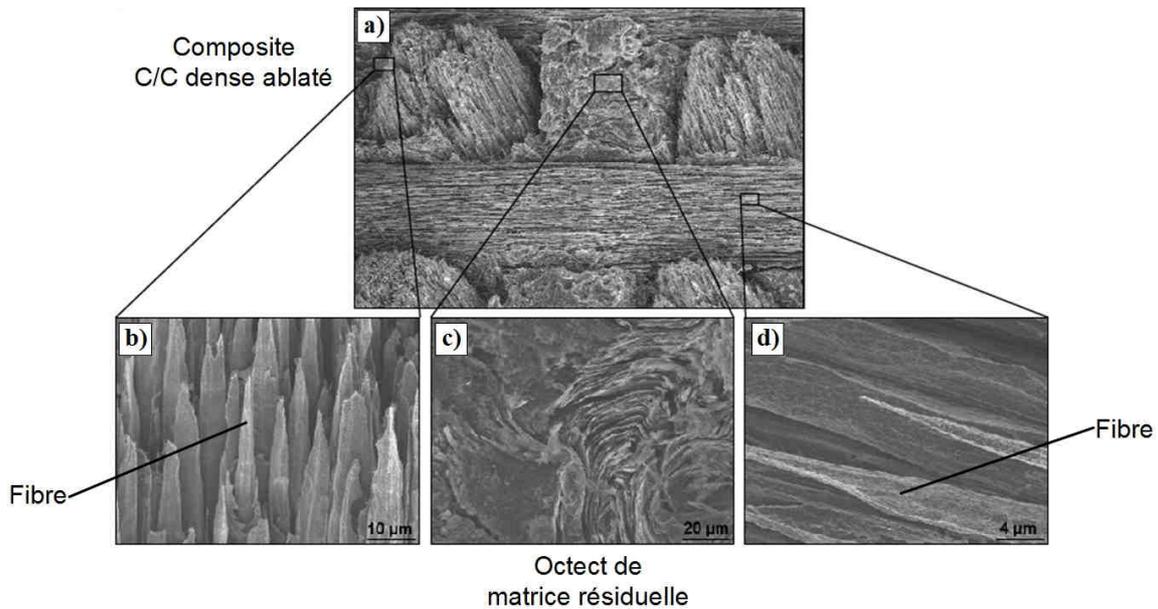


Figure 1.1 : Visualisation de la structuration multi-échelle des composites C/C denses.

Tous ces constituants représentent autant de texturations différentes qui confèrent aux composites une résistance à l'ablation très hétérogène<sup>[5], [6], [7]</sup>. Le comportement macroscopique du composite est alors conditionné par l'hétérogénéité de son architecture qui peut conduire à la formation d'une rugosité multi-échelle ainsi qu'à différents couplages complexes<sup>[8]</sup>.

## 1.2. Rugosité multi-échelle

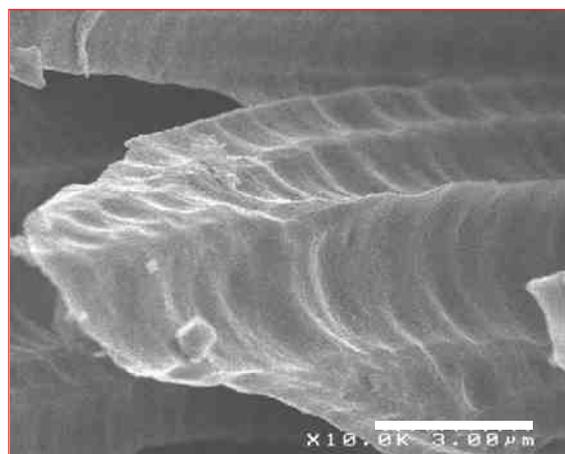
Au cours du processus d'ablation, ces matériaux développent une rugosité hétérogène et multi-échelle en relation directe avec l'hétérogénéité des constituants en présence et de leurs propriétés thermo-chimiques et thermomécaniques (**Figure 1.2**). La formation de bouquets d'aiguilles fibreuses par gazéification préférentielle du carbone matriciel et à l'interface constitue alors une première forme de rugosité macroscopique.



**Figure 1.2 :** Images MEB d'un composite C/C dense ablaté (air sec  $25 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $625^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ kPa}$ )<sup>[1]</sup> : a) Rugosité macroscopique ; b) fibre perpendiculaire ; c) octet de matrice ; d) fibre parallèle.

Plus généralement, l'ablation constitue un processus qui va révéler l'architecture du composite par dégradation préférentielle des zones les plus réactives. Par ailleurs, le développement de la rugosité multi-échelle qui en découle descend bien en-deçà de la structuration macroscopique du composite pour revêtir les différents aspects suivants<sup>[9]</sup> :

- La rugosité macroscopique qui se développe sur la macrostructure du composite. Elle se caractérise par la formation de faciès en pyramide tronquée à partir des fils par gazéification préférentielle de l'interface inter-fils (**Figure 1.2 a)**) ;
- La rugosité mésoscopique résultant de la formation de bouquets fibreux. Les fibres et la matrice sont dénudées et adoptent une forme d'aiguille, à cause du recul préférentiel des interphases fibre/matrice, moins résistantes à l'ablation (**Figure 1.2 b) et d)**) ;
- La rugosité microscopique qui se caractérise par la facettisation des fibres (**Figure 1.3**) ainsi que par l'apparition de structures lamellaires au niveau des octets de matrice.



**Figure 1.3 :** Image MEB d'une fibre ablatée (air sec  $25 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $625^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ kPa}$ )<sup>[1]</sup> : composite C/phénolique.

### 1.3. L'ablation : phénomène physico-chimique couplé

L'ablation est un transfert de masse du matériau vers le fluide environnant. Il résulte de l'action conjuguée, dans des proportions variables, des phénomènes principaux suivants :

- La gazéification par réaction chimique. Les espèces oxydantes et/ou corrosives viennent attaquer la surface du matériau, conduisant à la production de composés gazeux. Parmi ces réactions, les réactions d'oxydation sont les plus prépondérantes. De plus, à très hautes températures, l'attaque par l'hydrogène et même l'azote devient possible ;
- La sublimation, sensible au-delà de 2700°C est alimentée par l'intense flux de chaleur reçu par le matériau ;
- L'érosion mécanique résulte des contraintes de cisaillement apportées par le fluide au solide. Celle-ci est d'autant plus importante que la surface du solide est rugueuse dans la mesure où, les aspérités peuvent plus facilement se détacher ;
- L'érosion thermomécanique résulte des contraintes internes d'origine thermique présentes dans le matériau à cause des gradients thermiques et des différences de coefficients de dilatation thermique des divers constituants.

Les matériaux ablatifs sont conçus pour protéger les parties qui sont placées derrière lui en « se sacrifiant », c'est-à-dire en perdant irréversiblement de leur masse. Leur utilisation est donc par nature unique. La conception de pièces faisant intervenir cette catégorie de matériaux sacrificiels dépend donc de façon cruciale de leur résistance à l'ablation, ou de l'inverse de cette résistance correspondant à leur « réactivité » prise au sens large. Par ailleurs, cette réactivité n'est que partiellement intrinsèque au matériau, puisque l'ablation fait intervenir des couplages entre divers phénomènes.

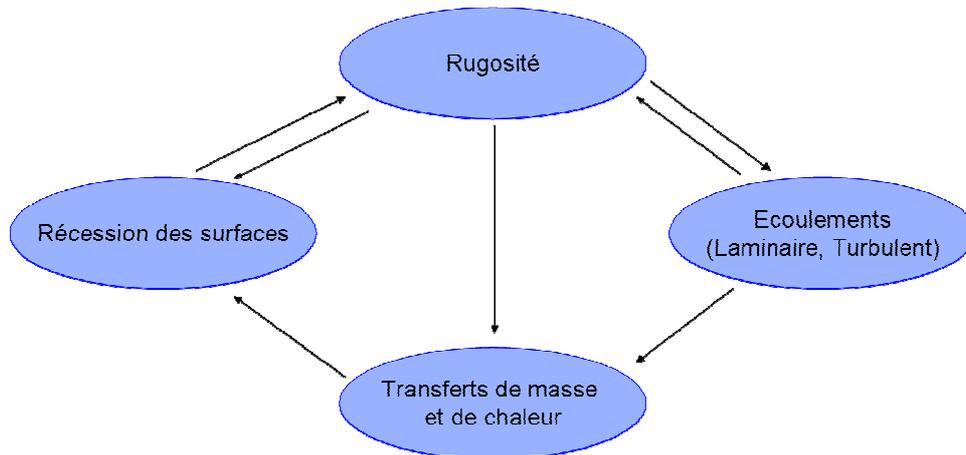
L'action conjuguée des quatre processus décrits ci-dessus entraîne une modification globale de la rugosité du matériau, elle-même responsable d'une modification des écoulements à la surface, ce qui entretient voire accentue le processus global d'ablation (**Figure 5**) en agissant sur les flux de chaleur et de masse. Au cours de l'utilisation, les propriétés physico-chimiques et mécaniques du matériau sont altérées. Il arrive alors un moment où il ne répond alors plus à ses fonctions premières, moment qui doit donc intervenir après la fin de sa durée d'utilisation.

La formation de la rugosité est néfaste pour la tenue à l'ablation des composites C/C denses, dans la mesure où elle va conditionner :

- L'augmentation des transferts de masse et de chaleur aux interfaces<sup>[10]</sup> ;
- La réactivité effective du composite qui ne correspond plus à la moyenne arithmétique de celle de ses constituants<sup>[11]</sup> ;
- L'augmentation de l'érosion mécanique dès lors que l'advection devient conséquente ;

- L'apparition d'une transition laminaire-turbulent au sein de la couche limite dynamique (cas des rentrées atmosphériques)<sup>[12], [13]</sup>, pouvant fortement amplifier les flux de chaleur reçus par le matériau.

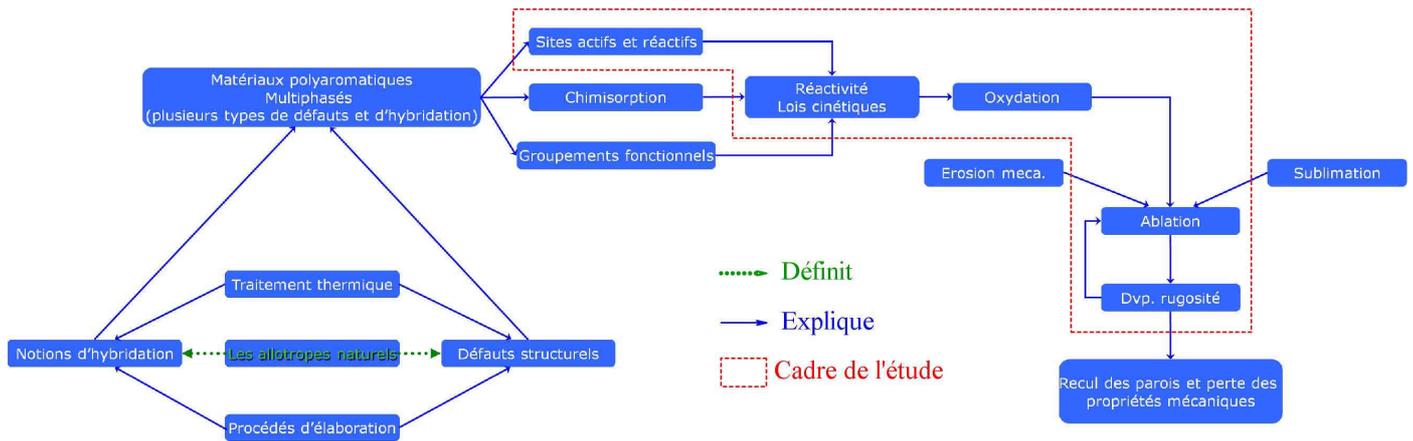
Tous ces phénomènes sont fortement couplés et complexifient inévitablement l'étude générale qui peut être faite de l'ablation (**Figure 1.4**)<sup>[14]</sup>.



**Figure 1.4 : Processus multi-physique mis en jeu lors de l'ablation**<sup>[14]</sup>.

La compréhension de ces mécanismes par une approche numérique et/ou expérimentale permet d'anticiper ces évolutions lors du dimensionnement des pièces. Or, tous ces phénomènes n'ont pas une importance égale. Les phénomènes de gazéification sont primordiaux, car ils interviennent dès le début de l'utilisation. Suivant l'atmosphère et la température, l'oxydation peut dominer ou pas la sublimation. En ce qui concerne l'érosion mécanique, elle leur est postérieure, car elle ne commence à jouer un rôle qu'une fois la rugosité acquise. Enfin, l'érosion thermomécanique est relativement plus facile à prévoir car elle ne fait pas intervenir d'interaction directe avec le fluide.

Dans ce travail, l'attention est tout particulièrement portée sur la gazéification du carbone et plus particulièrement sur son oxydation. Or il se trouve que ce phénomène, en plus de dépendre des conditions thermochimiques régnant au-dessus du matériau, est fortement sensible à sa texturation à toutes les échelles. L'abondante littérature traitant de cette problématique tient à la complexité des éléments intervenants dont les connectivités peuvent être schématisées succinctement par le logigramme suivant (Figure 5).



**Figure 1.5 : Logigramme simplifié des éléments intervenant dans l'étude globale de l'ablation des matériaux carbonés, l'accent étant mis sur l'oxydation. Le cadre de cette étude est délimité en pointillés.**

Ce logigramme est synthétique et ne traite que des aspects principaux à aborder pour appréhender les bases de l'ablation par oxydation des matériaux carbonés, qui est le phénomène majeur menant à la dégradation du matériau. Il s'agit alors d'en comprendre et d'en quantifier la cinétique, qui dépend de la structure du matériau.

Une description fine de l'oxydation amène à aborder les détails des actes chimiques : chimisorption, développement des groupements fonctionnels de surface et départ de molécules produites, liés à la présence de sites actifs et réactifs. Cette chimie est dépendante de la nature même du matériau carboné, elle-même résultant de son élaboration et de son historique thermique. La structure repose d'une part sur le type d'allotrope du carbone qui sert de « motif de base », et d'autre part, sur la présence de défauts structuraux de tous types. La versatilité de l'hybridation du carbone est à l'origine de la diversité des structures carbonées et donc de leur réactivité. Ainsi, bien que très abondante, la confrontation des résultats issus de la littérature est rendue d'autant plus délicate que les matériaux carbonés étudiés présentent des texturations différentes.

L'approche bibliographique développée dans ce premier chapitre traite donc des aspects suivants:

- Les liaisons chimiques et la structure des matériaux carbonés (hybridations, allotropie, nature des défauts) ;
- Les étapes moléculaires de l'oxydation du carbone ;
- La cinétique du processus de dégradation par oxydation ;
- Les morphologies acquises par les surfaces carbonées sous oxydation ;
- Le lien entre ablation, rugosité et réactivité effective.

Pour alléger la lecture tout en fournissant les outils indispensables à la compréhension des résultats apportés par ces travaux de thèse, cette partie bibliographique se veut être une synthèse complétée par des renvois multiples en **Annexe 1**.

## 2. Cristallographie du graphite et de ses défauts

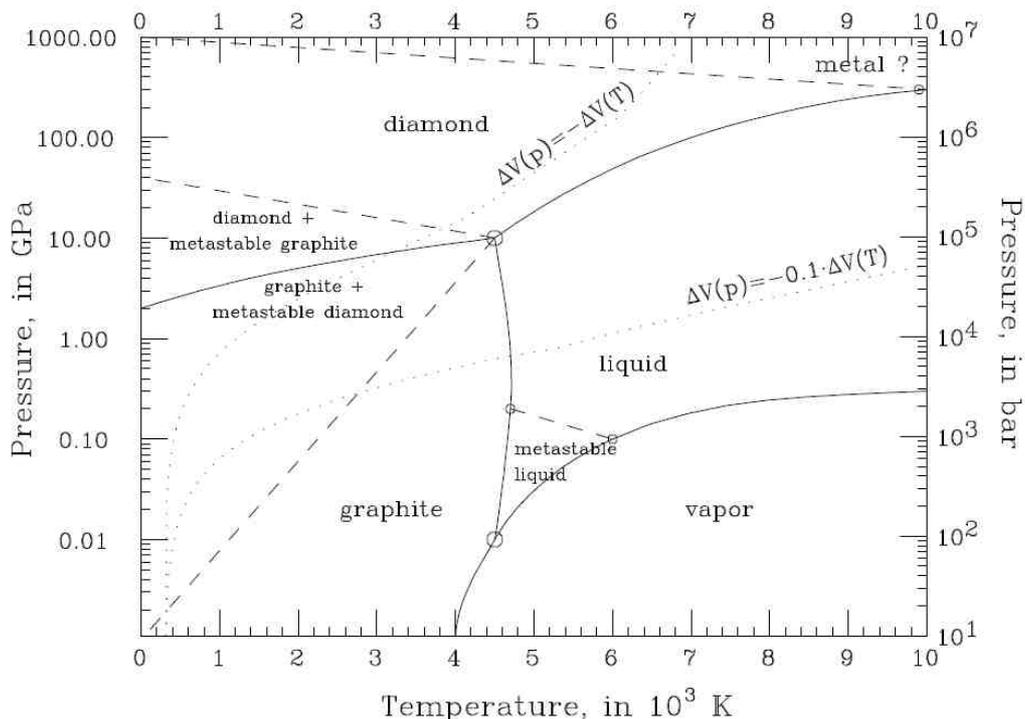
### 2.1. Diagramme de phases thermodynamiques du carbone

En fonction des variables intensives que sont la pression et la température, le carbone peut se trouver sous les trois formes principales de la matière : solide, liquide et gazeuse<sup>[15]</sup>. En outre, la phase solide présente plusieurs variétés allotropiques qui correspondent à différents états d'hybridation du carbone, parmi lesquelles seule la phase graphite hexagonale est thermodynamiquement stable (dans les conditions standards de pression et de température). Cette phase correspond à un minimum absolu d'énergie libre et répond aux critères de stabilité de Gibbs Duhem<sup>[16]</sup>.

Grâce notamment aux travaux de A. G. Whittaker<sup>[17]</sup>, J. Steinbeck *et al.*<sup>[18]</sup> et F. P. Bundy<sup>[19], [20]</sup>, il est possible d'établir le diagramme de phases thermodynamiques du corps pur assimilé au graphite hexagonal. Ce diagramme présenté en **Figure 1.6** est issu des travaux de synthèse de J. M. Zazula<sup>[21]</sup> et révèle la présence des deux points triples suivants :

- Le point triple graphite-liquide-gaz aux coordonnées 4300 – 4700 K et 0.01 GPa ;
- Le point triple graphite-diamant-liquide aux coordonnées 4300 – 4700 K et 10 GPa.

Ce diagramme met également en évidence la présence de deux phases solides et de deux phases liquides (dont la transition est encore mal définie) ainsi que d'une phase métallique et d'une autre semi-métallique.



**Figure 1.6 : Diagramme d'équilibre de phase du carbone. (Extrait de J. M. Zazula<sup>[21]</sup>).**

En se focalisant davantage sur les phases solides, les travaux de synthèse de P. Delhaès<sup>[21], [22]</sup> offrent une visualisation relativement complète des différents allotropes solides du graphite, en positionnant les zones de stabilité des phases diamant et graphite mais également celle supposée de la phase carbyne (**Figure 1.7**). Ainsi, suivant leur degré d'hybridation et donc de leur coordinence, les atomes de carbone peuvent s'organiser pour former les trois phases solides principales : carbynes, graphites et diamants.

Il est important de noter que dans la zone d'intérêt située à proximité du second point triple (graphite-diamant-liquide – **Figure 1.7**), les transitions allotropiques associées à un changement du nombre de coordination de l'élément carbone sont du premier ordre et nécessitent une enthalpie de transition relativement importante<sup>[23]</sup>.

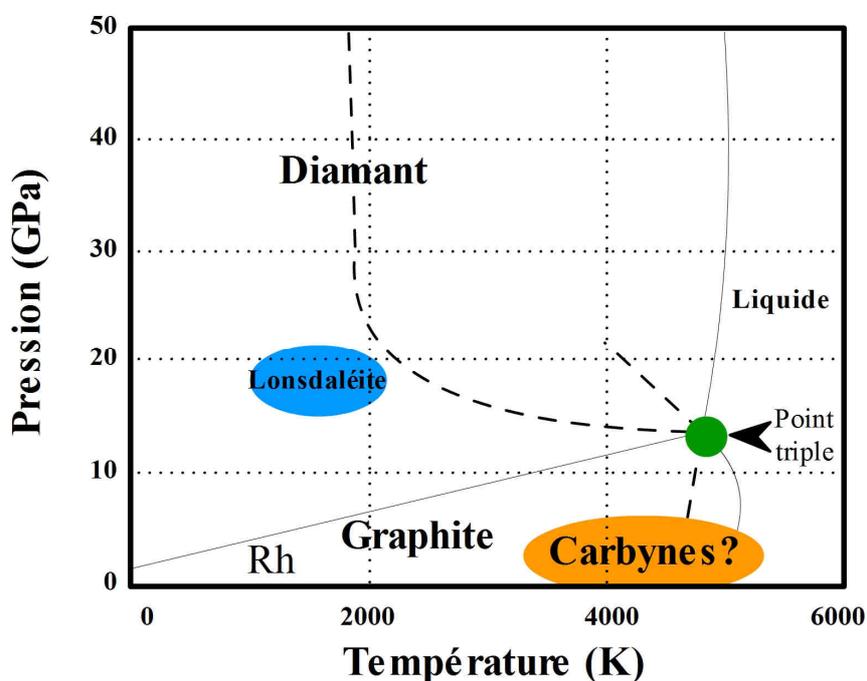


Figure 1.7 : Diagramme de phase thermodynamique (T, P) du carbone. (Tiré de P. Delhaès<sup>[1]</sup>).

Cette approche générale permet d'apprécier la notion d'hybridation essentielle à la compréhension de la problématique posée par cette étude : « Quel est le lien entre la réactivité et la texturation des matériaux carbonés ? », puisque chacune de ces différentes phases carbonées présente un degré d'hybridation particulier caractérisant des propriétés physico-chimiques différentes. Les parties qui suivent traitent essentiellement des phases graphites ainsi que de la notion de défaut qui en découle. En ce qui concerne les phases diamants et carbynes, elles sont décrites dans l'Annexe 1 Partie 1.1. et 1.2..

## 2.2. Les phases graphites

### 2.2.1. Généralités

Le terme graphite provient du grec *grapho* qui signifie écrire, puisqu'à l'origine ce matériau aussi appelé plombagine servait à l'écriture. Ce cristal se trouve à l'état naturel sous forme de paillettes au contact de tous les terrains cristallins de la couche superficielle (mines de graphite) mais également dans certaines météorites comme les Chondrites carbonées<sup>[1], [4], [24], [25]</sup>.

Parmi les nombreux travaux que recèle la littérature sur l'étude des phases carbonées et principalement sur les formes allotropiques du graphite, il semble important de citer ceux de J. D. Bernal<sup>[26]</sup>, O. Hassel, H. Mark<sup>[27]</sup> et plus tard ceux de H. Lipson et A. R. Stokes<sup>[28]</sup>. Le graphite existe principalement sous deux allotropes différenciés par leur symétrie cristalline : les graphites hexagonal (h-graphite) et rhomboédrique (r-graphite).

La caractéristique fondamentale de ces deux allotropes réside dans leur bi-dimensionnalité physique mais également électronique (gaz d'électrons quasi bidimensionnel) qui conditionnent toutes leurs propriétés d'une manière fortement anisotrope<sup>[29], [30]</sup>.

### 2.2.2. Le graphite hexagonal : h-graphite

La phase hexagonale du graphite est la phase de référence du diagramme d'équilibre du carbone dans la mesure où elle est stable dans les conditions standards de pression et de température. Cette information est étayée par le fait que la variation d'enthalpie libre associée à la transition  $C_{\text{graphite}} \rightarrow C_{\text{diamant}}$  dans les conditions standards de pression et de température soit positive (**Équation 1.1**)<sup>[9]</sup>.

#### Équation 1.1

$$\Delta G = 454 - 298,15 \cdot (0,5829 - 1,3608) = 685 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 2,866 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

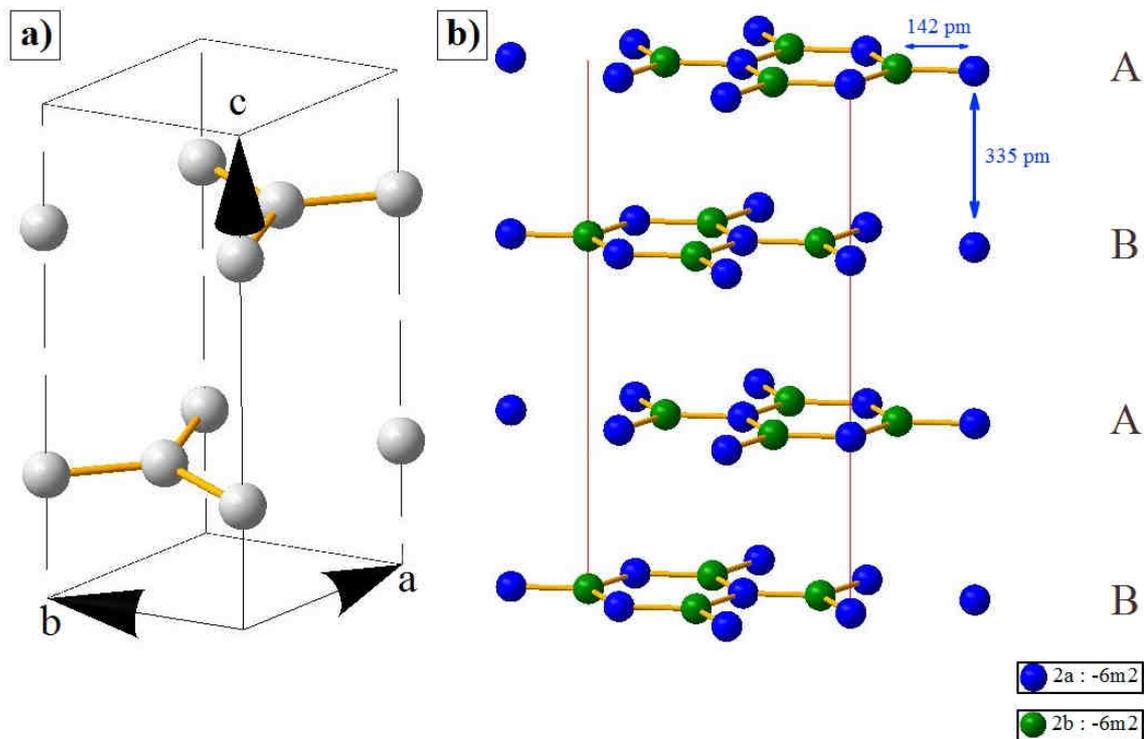
Cette phase adopte une symétrie hexagonale et cristallise dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ <sup>[26]</sup>. La maille élémentaire possède 4 atomes et ses paramètres  $a$  et  $c$  valent respectivement 246 pm et 671 pm<sup>[1], [28], [31]</sup>. De plus, tous les atomes de carbone ne sont pas identiques et occupent dans la maille l'une ou l'autre des deux positions de Wyckoff suivantes :

- 2 atomes en position 2a (0, 0, 1/4) ;
- 2 atomes en position 2b (1/3, 1/3, 1/4).

En outre, bien qu'ils ne soient pas tous identiques, ces atomes présentent tous une coordinence 3 avec une hybridation de type  $sp^2$ <sup>[32]</sup>. Cette structuration bidimensionnelle lamellaire peut exister sous différentes

formes. Ainsi les plans de graphène peuvent être simplement empilés le long de l'axe  $c$  pour former une structure hexagonale (empilement AAA... défavorable énergétiquement<sup>[33]</sup>) ou encore avec un décalage d'une demi-période donnant naissance à l'empilement traditionnel du h-graphite : empilement ABAB... (**Figure 1.8**). Il existe enfin un troisième type d'empilement (ABCA...) caractéristique de la seconde forme allotropique prédominante du graphite détaillée ci-après<sup>[1]</sup>.

La structuration lamellaire de ce cristal implique également la présence de deux distances caractéristiques (intra et inter-feuillet). Ainsi, au sein d'un plan de graphène, la longueur de la double liaison interatomique  $d_{C-C}$  vaut 142 pm (liaison covalente de  $524 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[34]</sup>) et l'angle entre deux liaisons est de  $120^\circ$ . En ce qui concerne la distance d'équilibre inter-feuillet, elle est égale à 335 pm (liaison électrostatique de type Van Der Waals de  $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[3], [28], [35], [36]</sup>).

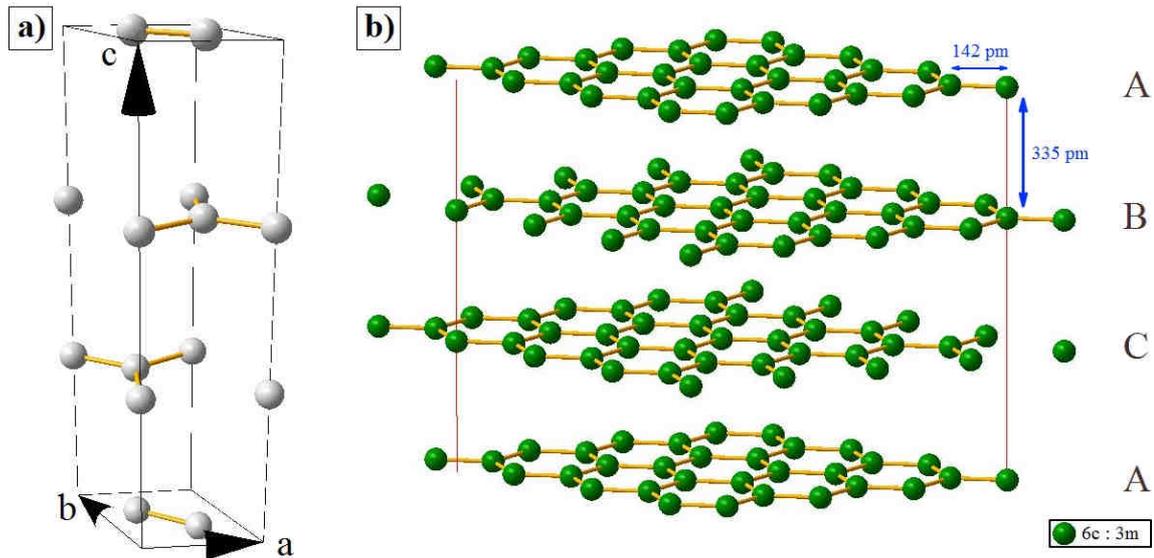


### 2.2.3. Le graphite rhomboédrique : r-graphite

Cette forme allotropique du graphite déjà évoquée précédemment présente une symétrie rhomboédrique et peut être décrite à partir du groupe d'espace  $R_3m$ <sup>[28]</sup>. Les plans de graphène sont alors empilés selon une séquence ABCA... En d'autres termes, le troisième plan (plan C) est décalé d'une demi-période par rapport au second (plan B) sans pour autant revenir à sa position initiale (plan A). La maille est donc modifiée et par simplification, elle peut être décrite en prenant en compte une nouvelle maille hexagonale multiple dont le volume est trois fois supérieur à celui de la maille rhomboédrique élémentaire ( $a = 365,5 \text{ pm}$  et  $\alpha = 39,5^\circ$ ). Les nouveaux paramètres de maille sont alors  $a = 246 \text{ pm}$  et  $c = 1006 \text{ pm}$ . En outre, avec cette considération, tous

les atomes de carbone deviennent identiques et occupent alors tous la même position 6c (0, 0, 1/6) en notation de Wyckoff (**Figure 1.9**)<sup>[5], [36]</sup>.

Ces différences s'arrêtent cependant là, puisque la coordinence est identique de même que l'hybridation des atomes de carbone qui reste  $sp^2$ . Les angles entre les liaisons dans le plan de graphène ainsi que les distances caractéristiques (intra et inter-feuillet) sont identiques à celles décrites dans la structure h-graphite. Enfin, la masse volumique vaut dans les deux cas  $2,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .



**Figure 1.9 :** a) Maille élémentaire du r-graphite ; b) Ensemble de mailles élémentaires jointives <sup>[5]</sup>.

Cette phase faiblement métastable par rapport à la phase h-graphite est toujours mélangée à cette dernière en des proportions variables dont le maximum se situe entre 30 et 40 %<sup>[4]</sup>.

### 2.3. Nomenclature usuelle

La nomenclature introduite dans cette section est très importante et conditionne la plupart des raisonnements présentés dans la suite de cette synthèse bibliographique. La **Figure 1.10 a)** reprend en notation de Wyckoff une maille de h-graphite légèrement étendue avec les différentes longueurs caractéristiques. La deuxième partie de cette figure (**Figure 1.10 b)**) offre quant à elle, une meilleure visualisation des sites basaux constituant le cœur des plans graphéniques ainsi que les sites bateau et zigzag qui terminent idéalement les bords des plans graphéniques, aussi appelés faces prismatiques.

Par ailleurs, afin de simplifier les interprétations en symétrie hexagonale, la notation hkil ( $i = -h - k$ ) est préférée à la notation standard hkl de Miller. Cette notation est notamment très utile pour les permutations circulaires des indices de Miller lors de la manipulation des plans, des directions....

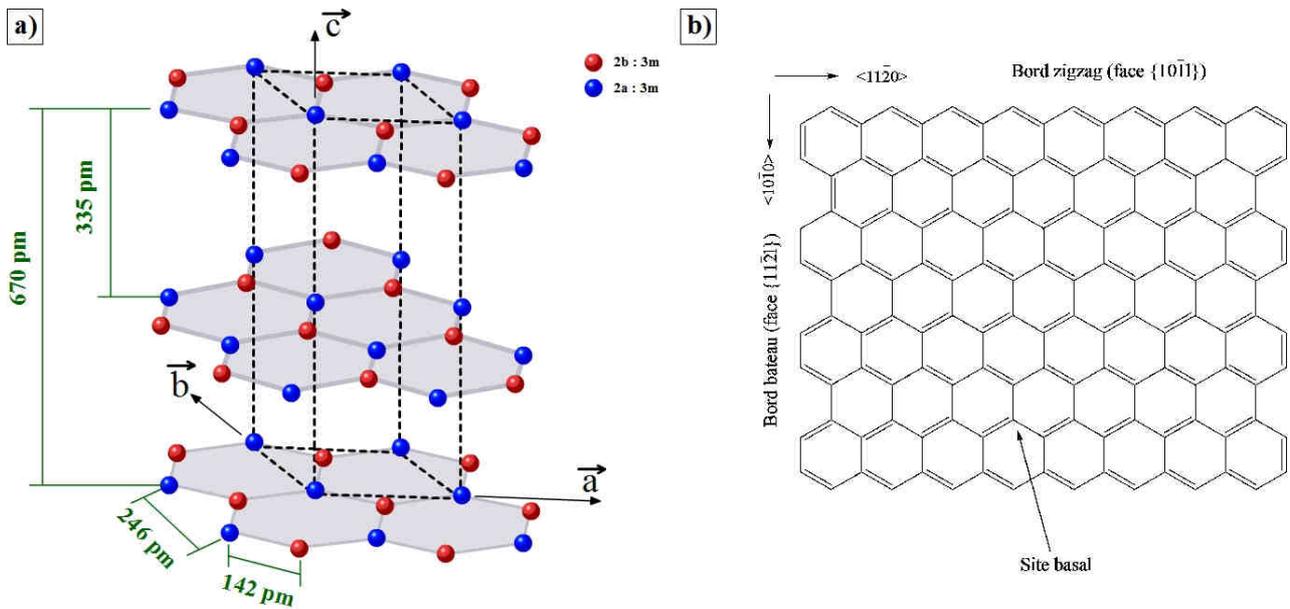


Figure 1.10 : Illustration : a) d'une maille étendue du h-graphite ; b) des différents sites caractéristiques. (Adaptée de H. O. Pierson<sup>[3]</sup> et F. Atamny *et al.*<sup>[37]</sup>).

Plus généralement, il est considéré que les faces prismatiques bateau (ou faces armchairs  $\{11\bar{2}1\}$ ) correspondant à la direction  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  et zigzag (face  $\{10\bar{1}1\}$ ) correspondant à la direction  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  sont idéalement les deux faces terminant les plans graphéniques. En outre, dans le cas des faces armchairs, deux espacements caractéristiques vont intervenir : 1,42 et 2,84 Å, alors qu'il n'en existe qu'une seule au niveau des faces zigzag (2,46 Å). Cette vue idéale n'est bien évidemment pas respectée dans la réalité et les faces en bordure de plan correspondent davantage à des fragments de cycles benzéniques (Figure 1.11). Il faut ajouter à cela que l'espacement inter-plan peut varier entre 3,35 Å et 3,62 Å<sup>[38]</sup>, caractérisant la notion de turbostraticité décrite dans la partie suivante.

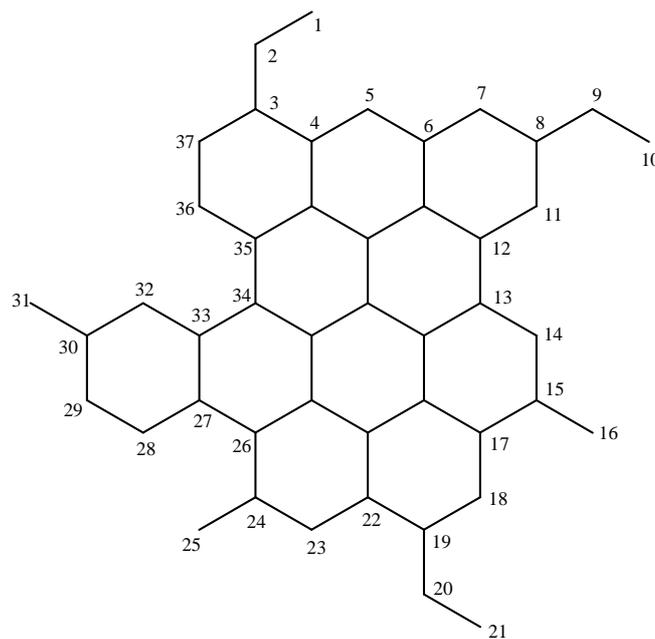


Figure 1.11 : Schématisation de l'arrangement des atomes de carbone en bord de plan et des sites potentiels d'adsorption. (Adapté de P. J. Hart *et al.*<sup>[38]</sup>).

Enfin, la bi-dimensionnalité du graphite rend possible la différenciation entre les faces prismatiques et les faces basales, introduisant la notion d'anisotropie de l'ensemble de ses propriétés physico-chimiques. Cette notion d'anisotropie du graphite ne s'arrête pas là, et comme il sera vu par la suite, le graphite peut présenter d'autres niveaux d'anisotropie à une plus faible échelle, au sein même de chaque plan graphénique. Un autre niveau d'anisotropie se caractérise par la différenciation possible des réactivités des différents atomes constituant les bords de plan.

## 2.4. Les défauts dans les graphites

Tout cristal, qu'il soit naturel ou synthétique, comporte des défauts (lacunes, insertions, dislocations, joints de grains...) caractérisés par une dimensionnalité qui leur est propre. Or le graphite n'est pas un cristal tridimensionnel, nécessitant alors une réinterprétation de la notion même de défaut. Ainsi, certains de ces défauts et notamment les défauts 1D (dislocations) et 2D (joints de grain) n'ont plus la même signification pour le graphite que pour les autres cristaux tridimensionnels. Quant aux défauts 3D, ils n'existent pas en tant que tels dans le graphite. En réalité, seuls les défauts ponctuels de dimensionnalité zéro (lacunes, insertions, Frenkel...) gardent leur signification propre au sein du graphite<sup>[39]</sup>.

La présence d'un grand nombre de cycles benzéniques dont les atomes de carbone sont hybridés  $sp^2$  offrent aux structures fautées la possibilité d'accommoder les défauts en se réorganisant (formation de polygones non hexagonaux).

Cette partie s'intéresse donc à la description succincte des principaux types de défauts qu'il est possible de rencontrer dans le graphite.

### 2.4.1. Les défauts d'empilement

Les deux allotropes décrits précédemment ne sont bien évidemment pas les seuls empilements possibles pour les phases graphitiques et il est facile d'imaginer d'autres séquences d'empilement sans ordre préférentiel, formant d'autres polytypes ABCD... ou encore avec des translations aléatoires et/ou des rotations selon l'axe  $c$ <sup>[40]</sup>. En réalité, n'importe quel séquençage d'empilement est envisageable. De telles structures sont qualifiées de turbostratiques. C'est J. Warren qui envisage et étudie pour la première fois ces graphites en constatant une asymétrie des pics de diffractions obtenus à partir de noirs de carbone. Cette asymétrie caractérise une perte de la symétrie selon l'axe d'empilement des plans graphéniques, provoquant une disparition des réflexions  $hkl$  à trois indices au profit de simple bandes asymétriques  $hk$ <sup>[41], [42], [43]</sup>.

Le h-graphite pur n'existe pas dans la nature et présente toujours des défauts d'empilement de type turbostratique ou rhomboédrique en quantité variable. Ces défauts d'empilement ne changent pas la symétrie à longue distance mais introduisent un désordre à courte distance qu'il est possible d'atténuer par traitement

thermique dans la mesure où l'énergie de stabilité de ces défauts décroît avec l'augmentation de la température<sup>[44], [43]</sup>.

### 2.4.2. Les défauts intra-plans

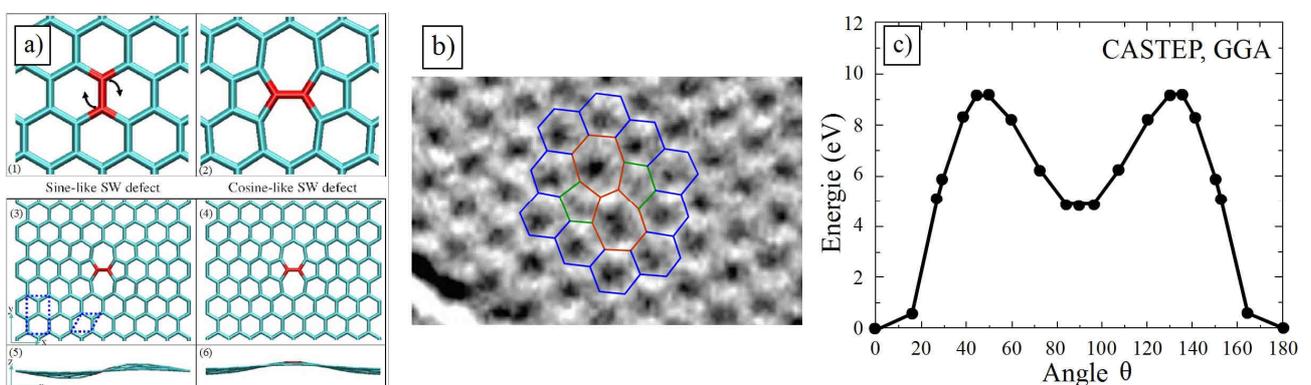
Depuis la découverte du graphène par A. Geim et K. Novoselov<sup>[45]</sup>, le graphite et plus particulièrement les plans graphéniques ont fait l'objet de nombreuses études pour en apprécier toutes les propriétés et notamment l'influence de la présence de certains défauts sur ses propriétés physico-chimiques. Ces études essentiellement réalisées par microscopie électronique en transmission<sup>[46], [47], [48], [49]</sup> et par microscopie à effet tunnel<sup>[50], [51]</sup> sont étayées par l'apport des calculs quantiques comme la Density Functional Theory (DFT).

#### 2.4.2.1. Les défauts ponctuels

D'une manière générale, les défauts ponctuels peuvent se décliner en deux catégories avec dans la première les défauts de position et dans la seconde les défauts de composition, correspondant à l'insertion d'atomes au sein du réseau cristallographique (éléments identiques ou non à ceux présents dans le réseau).

##### 2.4.2.1.1. Les défauts de Stone-Wales (SW)<sup>[52]</sup>

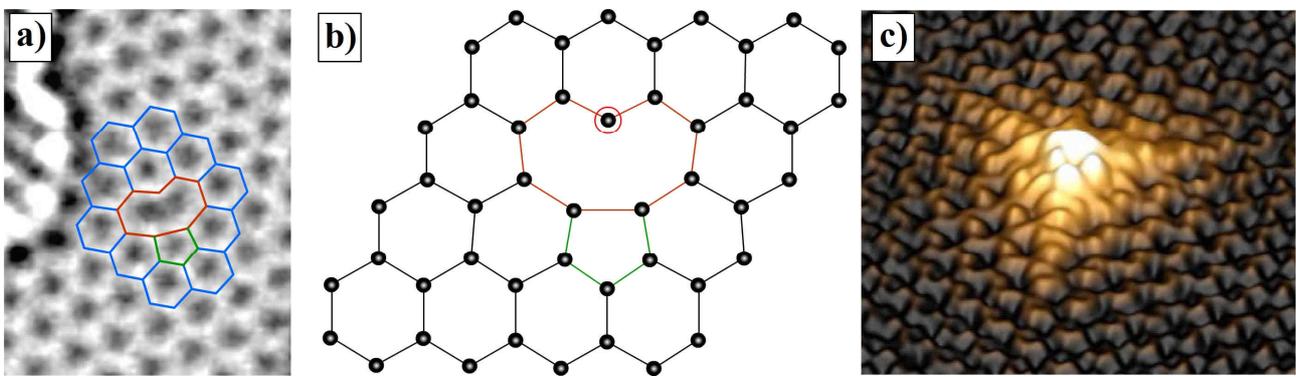
Ces défauts correspondent à la transformation de quatre hexagones en deux pentagones et deux heptagones suite à la rotation de 90° d'une liaison C-C (**Figure 1.12 a**) et **b**). Ce défaut présente une énergie de formation d'environ 5 eV<sup>[53], [54]</sup> avec une énergie d'activation de l'ordre de 10 eV (**Figure 1.12 c**). Il est important de noter que ce défaut n'implique ni le départ ni l'arrivée d'autre atome, et n'entraîne pas la formation de liaison pendante. En outre, sa haute énergie de formation explique pourquoi ces défauts sont principalement formés à la suite de trempes à haute température ou d'irradiation, et qu'une fois formés ils restent relativement stables à température ambiante.



**Figure 1.12 :** a) Illustration d'une surface graphénique plane et de deux défauts de SW : (1) vue du dessus d'un plan graphénique parfait, (2) vue du dessus d'un défaut métastable plan de SW, (3) et (5) vue de dessus et de face d'un défaut de SW courbant le plan graphénique (sine-like), (4) et (6) vue de dessus et de face d'un défaut de SW courbant le plan graphénique (cosine-like) (Tiré de J. Ma *et al.*<sup>[54]</sup>) ; b) Cliché HRTEM d'un défaut métastable de type SW et superposition de la configuration atomique correspondante (Tiré de J. C. Meyer *et al.*<sup>[47]</sup>) ; c) Énergie de formation d'un défaut de type SW en fonction de l'angle de liaison C-C. (Tiré de L. Li *et al.*<sup>[53]</sup>).

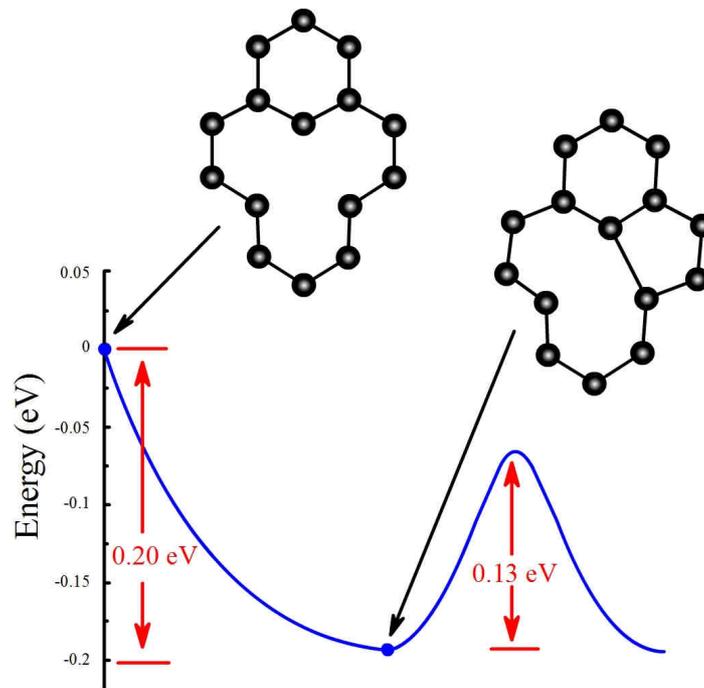
## 2.4.2.1.2. Les défauts lacunaires simples (SV : Single Vacancies)

Ces défauts apparaissent à la suite du départ d'un atome de carbone et conduisent à la formation d'une distorsion de type Jahn-Teller (modification de la courbure locale du plan graphénique afin de réduire l'énergie totale du système)<sup>[47], [55], [56]</sup>. Ce réarrangement structural conduit alors à la disparition de deux liaisons pendantes (sur les trois présentes) ainsi qu'à la formation d'un pentagone et d'un ennéagone (**Figure 1.13**). L'énergie de formation de ce défaut est relativement élevée puisqu'il fait intervenir un atome de carbone sous-coordonné ainsi qu'un cycle contraint. Cette énergie de formation a pu être déterminée par DFT à environ 7.5 eV<sup>[53], [57], [58], [59]</sup>. Ces mêmes auteurs ont également calculé l'énergie d'activation de la migration de ce défaut à 1.5 eV<sup>[57], [58], [59]</sup>, autorisant une migration possible à des températures relativement faibles et proches de l'ambiante (entre 100 et 200°C).



**Figure 1.13 :** a) Cliché HRTEM d'un défaut métastable de type SV et superposition de la configuration atomique correspondante (Tiré de J. C. Meyer *et al.*<sup>[47]</sup>) ; b) illustration de la structure atomique d'un défaut de type SV obtenue par DFT (Tiré de F. Banhart *et al.*<sup>[39]</sup>) ; c) Cliché STM (vue 3D) d'un défaut de type SV (Sample bias : + 150 mV, tunneling current : 0.5 nA). (Tiré de M. M. Ugeda *et al.*<sup>[51]</sup>).

La **Figure 1.14** montre le diagramme énergétique de la reconstruction d'un défaut de type SV. Ce diagramme déterminé par A. A. El-Barbary *et al.*<sup>[53]</sup> (calcul DFT) montre le caractère métastable d'un défaut lacunaire simple vis-à-vis de sa structure reconstruite. En effet, ce réarrangement offre une réduction du nombre de liaisons pendantes et donc de l'énergie locale du défaut.



**Figure 1.14 : Diagramme énergétique de reconstruction d'un défaut de type SV.**  
(Tiré de A. A. El-Barbary *et al.*<sup>[53]</sup>).

#### 2.4.2.1.3. Les doubles lacunes (DV : Double Vacancies)

Elle est induite par le départ de deux atomes ou la coalescence par activation thermique de deux SV. Après réarrangement, ce défaut est constitué de deux pentagones et d'un octogone ne générant alors pas de liaison pendante contrairement au défaut SV (configuration 5–8–5) (**Figure 1.15 a**). Le réseau n'est que très peu perturbé et les longueurs de liaison autour du défaut sont très faiblement modifiées<sup>[39]</sup>. De plus, l'énergie de formation de ce défaut est très proche de celle du SV et vaut environ 8.7 eV<sup>[57]</sup>, <sup>[59]</sup>. Cet arrangement structural n'est cependant pas le plus stable, et de la même manière que pour le défaut de SW, il peut évoluer après rotation de 90° autour d'une liaison C-C vers une autre configuration faisant intervenir cette fois 3 pentagones et 3 heptagones (configuration 555–777) (**Figure 1.15 b**)<sup>[60]</sup>. L'énergie de ce défaut est de l'ordre de 1 eV, ce qui est beaucoup plus favorable. Il est à noter que ce défaut peut encore évoluer vers une autre configuration présentant cette fois 4 pentagones, 1 hexagone et 4 heptagones (configuration 5555–6–7777) (**Figure 1.15 c**). L'énergie de formation de cette dernière configuration est comprise entre les deux précédemment citées. En outre, grâce aux travaux de A. A. El-Barbary *et al.*<sup>[57]</sup>, l'énergie d'activation associée à la migration de ce défaut a pu être estimée à 7 eV ce qui est bien supérieur à celle calculée par ces mêmes auteurs pour le défaut SV. Cette valeur explique qu'il faille de très hautes températures pour qu'il puisse se déplacer.

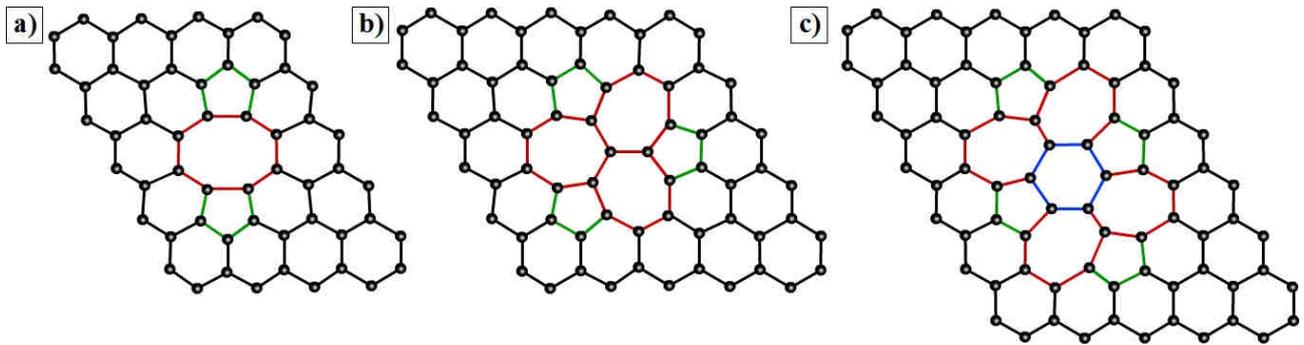


Figure 1.15 : Illustration des différentes possibilités de reconstruction d'un défaut de type DV obtenues par calculs DFT. a) Reconstruction (5-8-5) ; b) Reconstruction (555-777) ; c) Reconstruction (5555-6-7777). (Adapté de F. Banhart *et al.*<sup>[39]</sup>).

#### 2.4.2.1.4. Les lacunes multiples

Notamment observées par Ç. Ö. Girit *et al.*<sup>[49]</sup>, les lacunes multiples peuvent se réarranger principalement de deux manières différentes soit en structure dite haeckelite constituée uniquement de cycles à 5 et à 7 atomes, soit en formant des « lignes de dislocation »<sup>[61]. [62]</sup>.

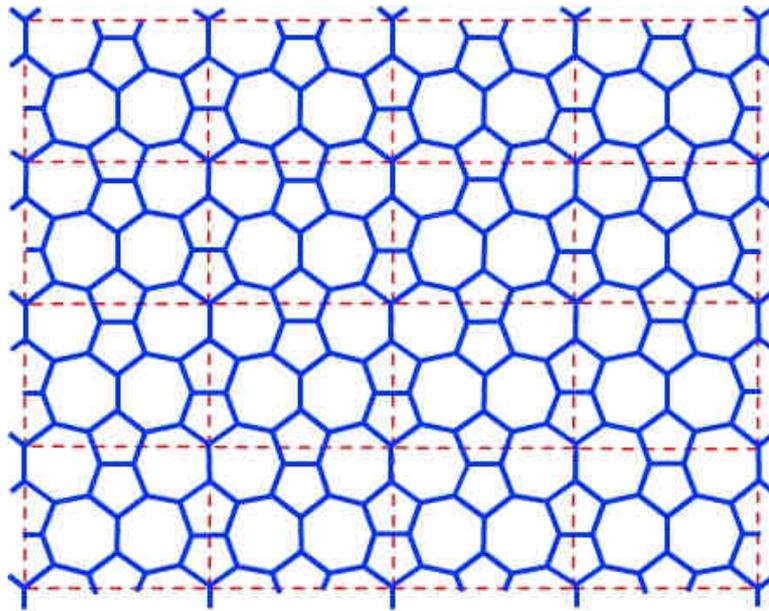


Figure 1.16 : Illustration d'une structure de type haeckelite : répétition d'un motif constitué de pentagones et d'heptagones. (Adapté de H. Terrones *et al.*<sup>[61]</sup>).

Ces deux possibilités requièrent cependant un arrangement spatial des lacunes très peu vraisemblable, laissant plutôt penser que de telles structures lacunaires se réarrangeraient très localement par la formation de complexes à  $n$  atomes de carbones ( $n = 4, 5, 6, 7, 8, 9$ )<sup>[39]</sup>. De tels réarrangements peuvent également avoir lieu au niveau des bords des plans graphéniques. En effet, même si les bords zigzag et bateau semblent être les configurations les plus stables énergétiquement, puisqu'elles limitent le nombre de liaisons pendantes, il peut arriver qu'à la suite du départ d'un atome de carbone au niveau de l'un de ces sites, un tel réarrangement soit nécessaire pour stabiliser localement le système (**Figure 1.17**)<sup>[63]. [64]</sup>.

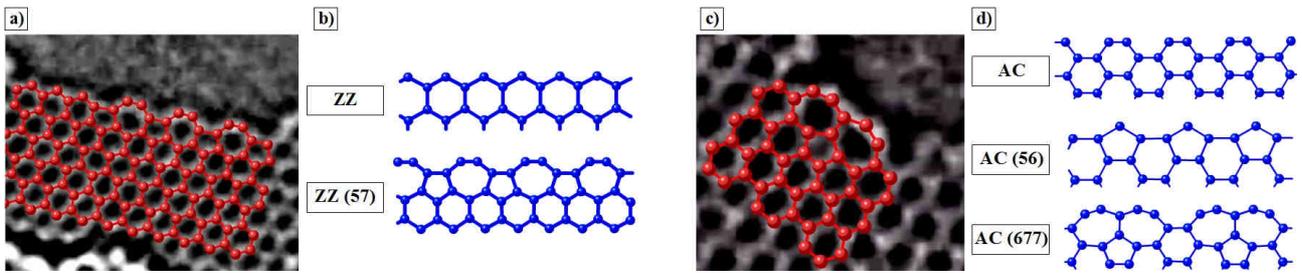


Figure 1.17 : a) Cliché HRTEM d'une surface prismatique zigzag reconstruite et la superposition de la configuration atomique correspondante ; b) Illustration de la reconstruction d'un bord zigzag (succession de cycles penta et heptagonaux) ; c) Cliché HRTEM d'une surface prismatique bateau reconstruite et la superposition de la configuration atomique correspondante (structure 677) ; d) Illustration de la reconstruction d'un bord bateau (2 cas possibles : 56 et 677). (Adapté de P. Koskinen *et al.*<sup>[63], [64]</sup>).

#### 2.4.2.1.5. Les défauts de composition

Parmi ce type de défauts, il faut distinguer les défauts d'insertion d'atomes de carbone<sup>[65]</sup> (**Figure 1.18 a), b), d) et e)**) des défauts d'insertion d'hétéroatomes (inclusions)<sup>[39]</sup>. Ces éléments peuvent alors se positionner de différentes façons à la surface du plan graphénique : à l'aplomb du centre d'un cycle benzénique, d'un atome de carbone ou encore d'une liaison C-C. C'est d'ailleurs ce dernier cas qui est privilégié énergétiquement<sup>[66]</sup>. Ces atomes en insertion viennent alors perturber l'hybridation locale des atomes de carbone du réseau, pouvant ainsi générer des liaisons covalentes.

En outre, la migration de ces atomes et des lacunes étant possible, il peut apparaître des paires lacune-insertions analogues aux défauts de type Frenkel. Plus particulièrement, dans le cas de l'insertion d'atome de carbone, la coalescence de deux atomes en insertion peut conduire à la formation d'un défaut de type Stone-Wales inverse ( $I_2(7557)$ ) (**Figure 1.18 c) et f)**), courbant localement le plan graphénique<sup>[65]</sup>.

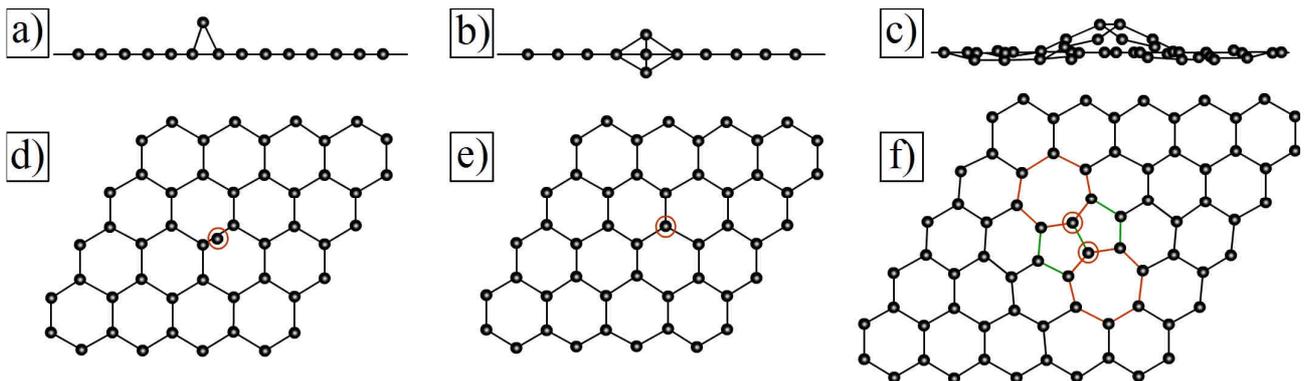
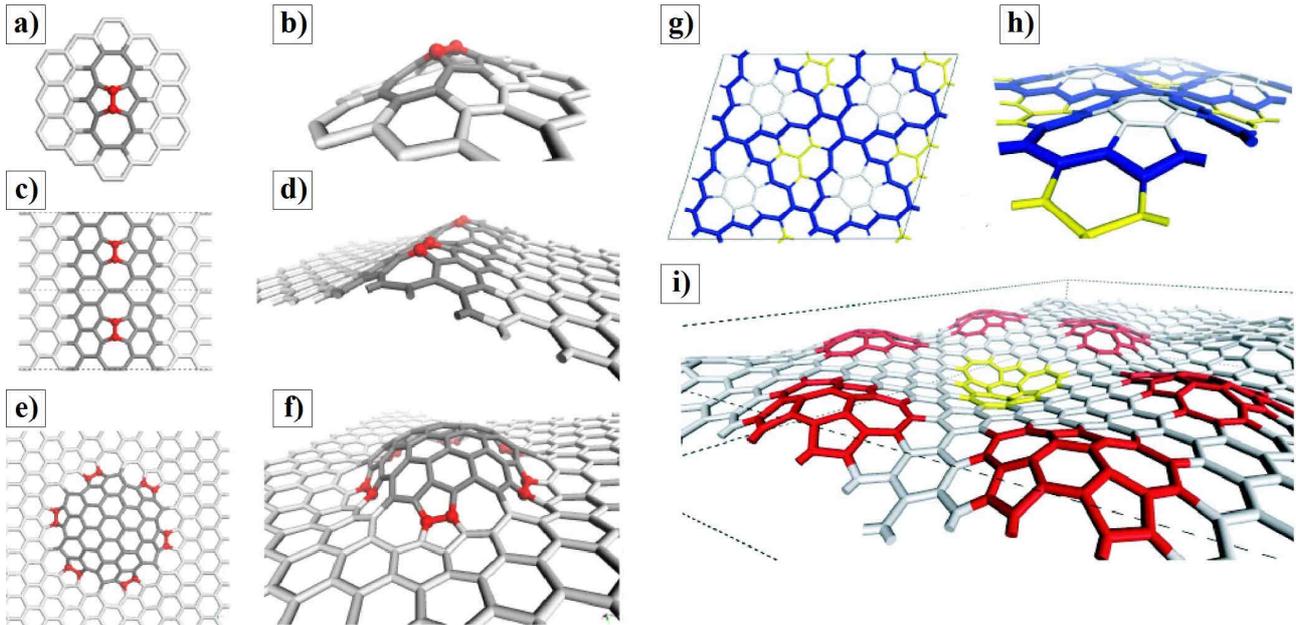


Figure 1.18 : Illustration de l'insertion d'atomes de carbone : a) et d) Cas d'un atome en insertion à l'aplomb d'une liaison C-C ; b) et e) Cas d'un atome en insertion en vis-à-vis d'un atome de carbone du plan graphénique ; c) et f) Cas de l'insertion de deux atomes de carbones à l'origine de la formation d'un défaut de type SW inverse ( $I_2(7557)$ ). (Adapté de F. Banhart *et al.*<sup>[39]</sup>).

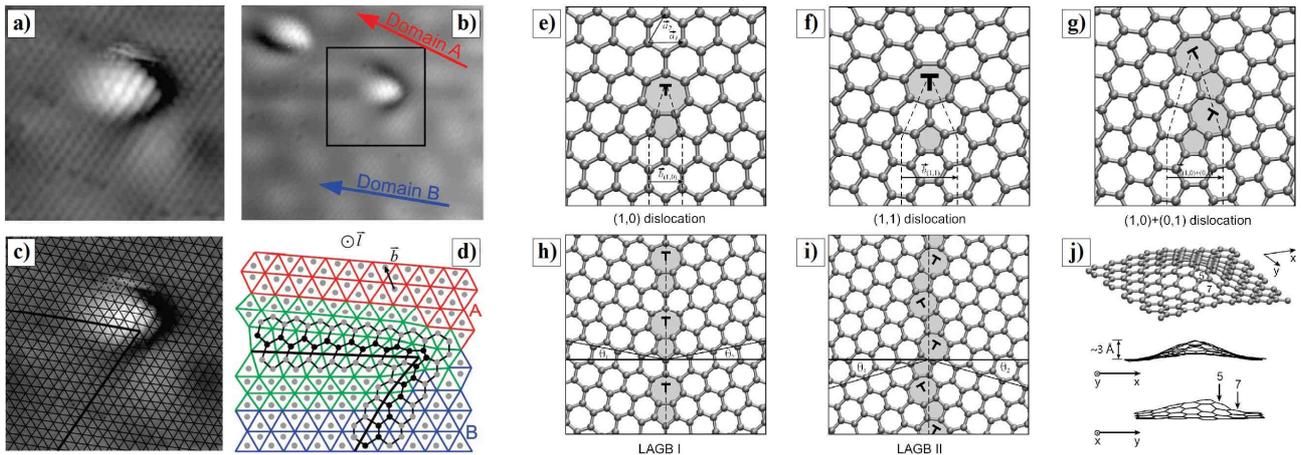
L'incorporation de défauts ponctuels aboutit le plus souvent à l'apparition de cycles non-hexagonaux modifiant le rayon de courbure local du plan graphénique (**Figure 1.19**). Ce phénomène bien connu depuis la découverte des fullerènes dans les années 1980 par H. Kroto, R. Curl et R. Smalley<sup>[67]</sup> est à l'origine de nombreuses perturbations des propriétés physico-chimiques des graphènes<sup>[39]</sup>.



**Figure 1.19 :** a) et b) Illustration d'un défaut de type Stone-Wales inverse ; c) à f) Illustration de la courbure induite par la présence de plusieurs défauts ; g) à i) Représentation d'une surface courbée par la présence de domaines de structure haeckelite. (Tiré de M. T. Lusk *et al.*<sup>[65]</sup>).

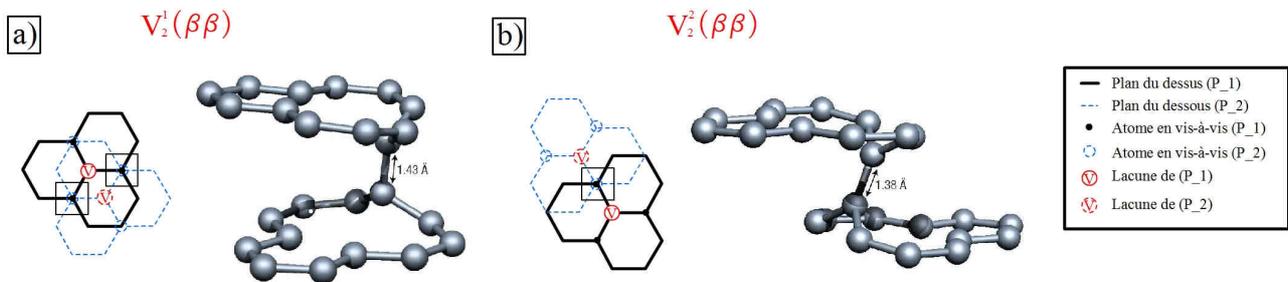
#### 2.4.2.2. Les défauts linéaires

Il est délicat de parler de ligne de dislocation dans le cas du graphite, puisqu'il ne peut exister de vecteur de Burgers perpendiculaire à une ligne de dislocation sans un champ de contrainte tridimensionnel. En réalité, dans le cas du graphite, le concept de dislocation est décrit par une bande semi-infinie de largeur égale à la norme d'un pseudo-vecteur de Burgers<sup>[39]</sup>. Ces défauts observés notamment par A. Hashimoto *et al.*<sup>[46]</sup>, J. Coraux *et al.*<sup>[68]</sup> et J. Lahiri *et al.*<sup>[69]</sup> sont le plus souvent associés à des joints de grains ou alors à des lignes de reconstruction de défauts évoqués précédemment, impliquant ou non des liaisons pendantes (**Figure 1.20**)<sup>[62]</sup>,<sup>[70]</sup>,<sup>[71]</sup>. Dans le premier cas, ces joints de grains sont formés à l'issue de la coalescence de plusieurs grains parallèles mais désorientés les uns par rapport aux autres selon un axe de rotation colinéaire à l'axe de croissance<sup>[70]</sup>.



**Figure 1.20 :** a) à c) Clichés STM d'un plan de graphène formé à la surface d'un cristal d'iridium(111) à 1120 K montrant deux défauts au niveau de la jonction des deux domaines de moiré (A et B) ; d) Schématisation du défaut observé ; e), f) et g) Structure atomique respectivement d'une dislocation (1, 0), (1, 1) et (1, 0) + (0, 1) ; h) et i) Schématisation respective de deux joints de grains à angle large et symétrique (LAGB : Large-Angle Grain Boundary)  $\theta = 21,8^\circ$  et  $\theta = 32,2^\circ$  ; j) Visualisation de la courbure d'un plan induit par la présence d'une dislocation (1, 0). (Tiré de J. Coraux *et al.*<sup>[68]</sup> a), b), c) et d) et de O. V. Yazyev *et al.*<sup>[70]</sup> e), f), g), h), i) et j)).

De plus, les défauts ponctuels pouvant exister sur plusieurs plans simultanément (notamment dans le cas de graphites fortement irradiés), les courbures de plans voisins induites par la présence et la migration de ces défauts peuvent se rencontrer et modifier localement le degrés d'hybridation des atomes de carbone, générant ainsi des liaisons covalentes alors plus fortes que les interactions électrostatiques de Van Der Waals<sup>[72]</sup>. La **Figure 1.21** montre deux exemples de reconstruction issue de deux types de double lacune inter-feuillet (chaque lacune appartenant à deux plans adjacents).



**Figure 1.21 :** Visualisation de deux exemples de double lacune inter-feuillet ; La notation  $\beta$  indique que la lacune est à l'aplomb du centre d'un hexagone. a) Cette reconstruction est 1,9 eV plus stable que deux lacunes isolées ( $E_f = 14,6$  eV) et la liaison formée présente une distance de 1,43 Å ; b) Cette reconstruction est 1,5 eV plus stable ( $E_f = 13,0$  eV) et la liaison créée est de 1,38 Å (calculs DFT (logiciel AIMPRO)). (Tiré de R. H. Telling<sup>[72]</sup>).

Bien que tous ces défauts aient une énergie de formation trop élevée pour exister hors équilibre, il existe cependant trois voies principales de génération : la croissance cristalline, l'irradiation énergétique et les traitements chimiques.

## 2.5. Récapitulatif

Le **Tableau 1.1** reprend dans les grandes lignes toutes les informations recueillies au cours de cette partie sur les caractéristiques structurales des phases carbonées ainsi que certaines propriétés physiques avant d'aborder les parties suivantes.

Phases	Carbynes (Annexe 1 Partie 1.2.)		Graphites		Diamants (Annexe 1 Partie 1.1.)		Fullerène (Annexe 1 Partie 1.3.)
	Phase $\alpha$	Phase $\beta$	h-graphite	r-graphite	c-diamant	h-diamant	$C_{60}$
<b>Symétrie (Groupe d'espace)</b>	Hexagonal ( $P3_{1,2}$ ) <sup>[73]</sup>	Hexagonal ( $P3_{1,2}$ ) <sup>[73]</sup>	Hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) <sup>[28]</sup>	Rhomboédrique ( $R_3m$ ) <sup>[28]</sup>	Cubique faces centrées ( $Fd_3m$ ) <sup>[5]</sup>	Hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) <sup>[5]</sup>	Cubique faces centrées ( $Fd_3m$ ) <sup>[74]</sup>
<b>Paramètres de maille (nm)</b>	a = 8,92 <sup>[73]</sup> c = 16,36 <sup>[73]</sup>	a = 8,24 <sup>[73]</sup> c = 7,68 <sup>[73]</sup>	a = 0,246 <sup>[28]</sup> c = 0,671 <sup>[28]</sup>	a = 0,246 <sup>[28]</sup> c = 1,006 <sup>[28]</sup>	a = 1,40 <sup>[5]</sup>	a = 0,252 <sup>[5]</sup> c = 0,412 <sup>[5]</sup>	a = 1,416 <sup>[74]</sup>
<b>Dimensionnalité physique</b>	1D <sup>[1]</sup>	1D <sup>[1]</sup>	2D <sup>[1]</sup>	2D <sup>[1]</sup>	3D <sup>[1]</sup>	3D <sup>[1]</sup>	0,1D <sup>[1]</sup>
<b>Hybridation</b>	$sp^1$ - $sp^1$ <sup>[4]</sup>	$sp^1$ - $sp^1$ <sup>[4]</sup>	$sp^2$ - $sp^2$ <sup>[4]</sup>	$sp^2$ - $sp^2$ <sup>[4]</sup>	$sp^3$ - $sp^3$ <sup>[4]</sup>	$sp^3$ - $sp^3$ <sup>[4]</sup>	$sp^{2+\epsilon}$ - $sp^{2+\epsilon}$ <sup>[1]</sup>
<b>Coordination (Z)</b>	2 <sup>[1]</sup>	2 <sup>[1]</sup>	3 <sup>[1]</sup>	3 <sup>[1]</sup>	4 <sup>[1]</sup>	4 <sup>[1]</sup>	3 <sup>[1]</sup>
<b><math>d_{C-C}</math> (Å)</b>	1,20-1,38 <sup>[4]</sup>	1,28 <sup>[4]</sup>	1,40 <sup>[5]</sup>	1,40 <sup>[5]</sup>	1,54 <sup>[5]</sup>	1,54 <sup>[5]</sup>	1,33 <sup>[1]</sup>
<b>Angle entre liaison</b>			120 <sup>o</sup> <sup>[5]</sup>	120 <sup>o</sup> <sup>[5]</sup>	109,47 <sup>o</sup> <sup>[5]</sup>	109,47 <sup>o</sup> <sup>[5]</sup>	
<b>Masse volumique (g·cm<sup>-3</sup>)</b>	2,68 <sup>[73]</sup>	3,13 <sup>[73]</sup>	2,26 <sup>[28]</sup>	2,26 <sup>[28]</sup>	3,51 <sup>[5]</sup>	3,51 <sup>[5]</sup>	1,68 <sup>[5]</sup>
<b>Excès d'énergie de cohésion <math>\Delta E_C = E_{C(\text{phase})} - E_{C(\text{ref})}</math> (eV·atome<sup>-1</sup>)<sup>[75], [76]</sup></b>	>1 <sup>[1]</sup>	>1 <sup>[1]</sup>	0 <sup>[1]</sup>	$\approx 0$ <sup>[1]</sup>	0,30 <sup>[1]</sup>	0,33 <sup>[1]</sup>	0,42 <sup>[74]</sup>
<b>Stabilité (à T et P ambiantes)</b>	Métastable	Métastable	Stable	Métastable	Métastable	Métastable	Métastable

**Tableau 1.1 : Récapitulatif des caractérisations structurales et physiques des différentes phases carbonées abordées calculées à partir de l'équation de Birch-Murnaghan<sup>[77], [78]</sup>. \*  $E_{C(\text{ref})} = 7.4 \text{ eV}\cdot\text{atome}^{-1}$  (énergie de sublimation du h-graphite).**

La modification complète ou partielle de l'hybridation de l'une de ces phases modifie indubitablement ses propriétés physico-chimiques (induction de courbure, modifications des liaisons C-C, apparition de liaisons pendantes...). Ainsi, comme il sera vu dans les deux parties suivantes, les matériaux carbonés ne présentent pas un caractère purement  $sp^2$  ou purement  $sp^3$  mais bien souvent un état d'hybridation intermédiaire et hétérogène.

### 3. Les phases carbonées de synthèse : les carbones polyaromatiques

#### 3.1. Pré-requis.

Avant d'aborder cette partie, il est nécessaire d'introduire certaines notions et terminologies ayant trait aux matériaux carbonés de synthèses ainsi que certaines définitions communes aux deux catégories de matériaux.

##### 3.1.1. La notion d'Unité Structurale de Base : USB

Les unités structurales de bases sont composées d'un empilement de petites molécules polyaromatiques (PAH : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). La condensation et l'agencement spatial de ces USB sont à l'origine de la formation des carbones polyaromatiques.

##### 3.1.2. Les longueurs de cohérence

L'étude des carbones par diffraction des rayons X initiée par B. E. Warren<sup>[41], [42]</sup> permet une caractérisation complète de l'état de cristallisation des matériaux carbonés en introduisant les notions de longueurs de cohérence :  $L_a$  et  $L_c$ . Le choix de cette dénomination prévaut sur l'utilisation de la notion de taille de cristallite dans la mesure où dans certains cas et notamment dans celui des matériaux turbostratiques, les réflexions à trois indices n'existent plus (diffraction à deux indices suite à la perte de l'organisation structurale selon la troisième direction)<sup>[7]</sup>.

Les longueurs de cohérence  $L_a$  et  $L_c$  caractérisent respectivement la cohérence dans le plan et perpendiculairement au plan graphénique (**Figure 1.22**). Bien que moins utilisée, il est possible de caractériser la cristallisation des phases carbonées grâce à la notion d'étendue de l'Orientation Moléculaire Locale (OML) prenant en compte le nombre de plans,  $N$ , la longueur du domaine d'orientation moléculaire locale,  $L_2$ , et  $L_1 \approx L_a$  (ces paramètres sont déterminés à l'aide d'images MET). Les domaines d'orientation moléculaire locale englobent un grand nombre d'USB correspondant aux domaines d'orientation similaire. Ils sont notamment visibles par spectroscopie électronique en transmission (exploration azimutale de l'espace réciproque en fond noir<sup>[43]</sup>) à la différence des longueurs de cohérence classiques qui sont directement déterminables par DRX grâce notamment aux relations de P. Scherrer ( $K = 0.9$ ) et B. E. Warren ( $K = 1.84$ ) (**Équation 1.2**)<sup>[42], [79]</sup>.

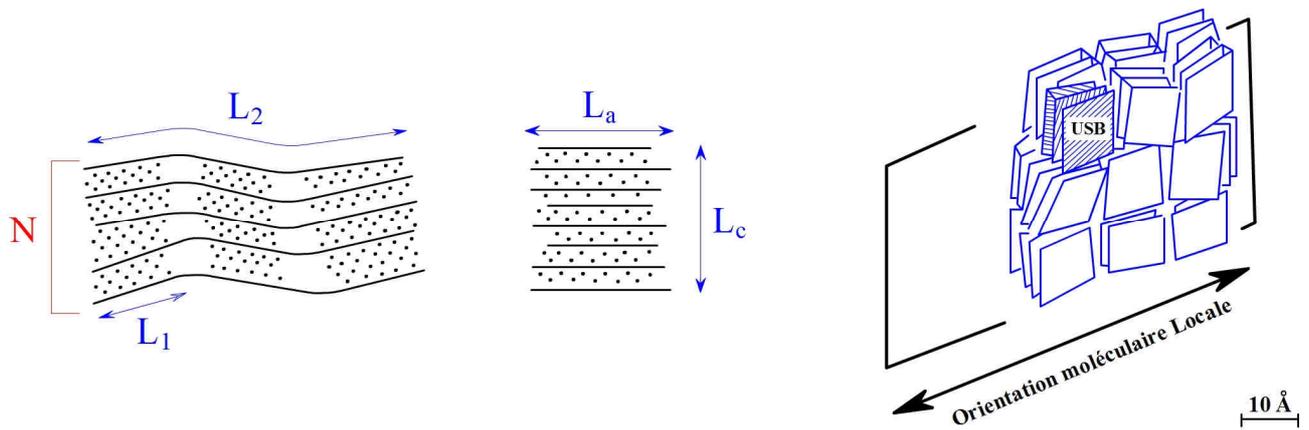


Figure 1.22 : Illustration des longueurs de cohérence dans un matériau carboné. (Adapté de X. Bourrat *et al.*<sup>[80]</sup> et Fillion<sup>[81]</sup>).

### Équation 1.2

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{où} \quad L = L_a \text{ ou } L_c \quad \text{et} \quad \beta \approx \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2}$$

avec :  $L = L_a$  ou  $L_c$ , longueur des domaines de cohérence ;

$\beta$ , largeur intrinsèque ;

$\beta_{\text{exp}}$ , largeur expérimentale ;

$\beta_{\text{inst}}$ , largeur instrumentale ;

$\varepsilon_0$ , l'ouverture angulaire de l'appareil ;

$\lambda$ , la longueur d'onde de la source émettrice ;

$\theta$ , l'angle de diffraction ;

$K$ , une constante ajustable.

L'étude, par G. K. Williamson et W. H. Hall<sup>[82]</sup>, de la forme des pics de diffraction met en évidence que l'élargissement des pics de diffraction dépend de la taille des cristallites mais également du taux de microdéformations internes. Cette observation permet une réécriture de l'**Équation 1.2** sous la forme suivante (**Équation 1.3**). Ainsi, le tracé de l'évolution  $\beta = 4 \cdot \tan(\theta_{hkl})$  permet de remonter respectivement à l'influence de la taille des domaines cohérents (ordonnée à l'origine) ainsi qu'au taux de microdéformation contenus dans le matériau (coefficient directeur) sur l'élargissement des pics de diffraction.

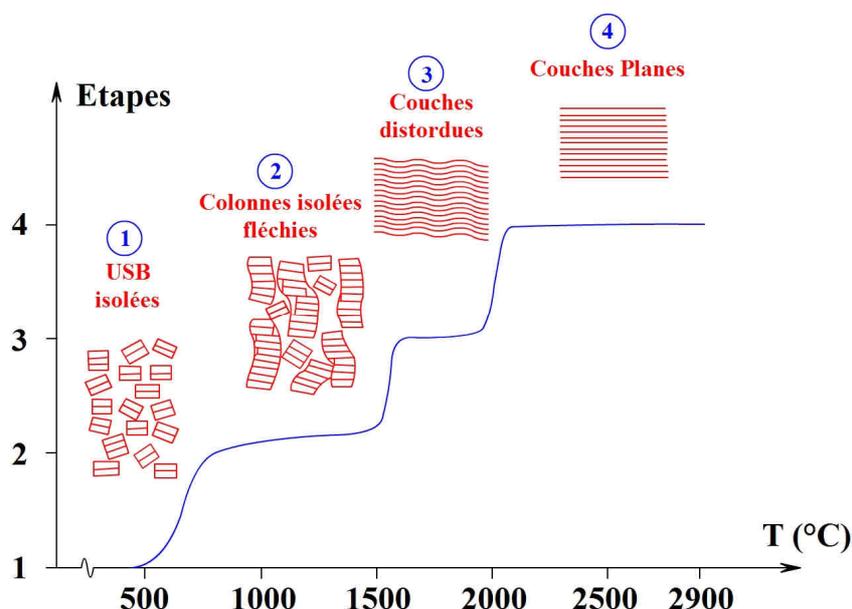
### Équation 1.3

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\theta_{hkl})} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \tan(\theta_{hkl}) \quad \text{où} \quad L = L_a \text{ ou } L_c \quad \text{et} \quad \beta \approx \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2}$$

avec :  $\varepsilon$ , le taux de microdéformations.

### 3.1.3. Les traitements thermiques

D'une manière générale et suivant la température, il est possible de distinguer cinq étapes de cristallisation progressive vers une structure purement graphite. Ces traitements thermiques appliqués au cours ou après élaboration vont permettre, quand cela est possible, d'accroître les longueurs de cohérence  $L_a$  et  $L_c$  tout en diminuant la distance inter-feuillet  $d_{002}$  vers la valeur minimale obtenue pour un h-graphite pur. Cependant, ces processus conduisant aux matériaux graphitiques ne sont pas tout le temps permis et dépendent des conditions d'élaboration ainsi que du précurseur choisi. En effet, l'environnement stérique des petites unités structurales (PAH, USB, colonnes...) ainsi que leurs liaisons périphériques et la formation de la porosité qui en résulte vont jouer un rôle très important sur leur capacité à s'organiser et à compenser les différents défauts. Cette observation permet alors de distinguer les carbones polyaromatiques non-graphitables et graphitables. L'organisation structurale engendrée par l'application de traitements thermiques est schématisée par l'intermédiaire de la **Figure 1.23**.



**Figure 1.23 :** Les différents stades d'organisation structurale de carbones graphitables en fonction de la température de traitement thermique. (Adapté de A. Oberlin<sup>[92]</sup>).

L'étude de la graphitisation et plus généralement de l'ensemble des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors des différents traitements thermiques conduisant à la structuration graphitique d'un carbone a débuté aux alentours de 1950 par les travaux de R. E. Franklin<sup>[93], [83], [84]</sup> et J. Maire et J. Méring<sup>[91], [85]</sup>, puis par ceux de D. B. Fischbach<sup>[86]</sup>. Il semble également important de citer l'article de synthèse de A. Pacault<sup>[87]</sup> dans le début des années 1970 ainsi que ceux de A. Oberlin, P. Delhaès et M. Monthieux déjà très largement cités.

### 3.1.3.1. La pyrolyse

Le processus de pyrolyse apparaît en dessous de 700°C. Cette décomposition thermique de polymère ou encore de brais de houille ou de pétrole permet l'élimination des groupements fonctionnels tels que les fonctions oxygénées, hydrogénées, azotées ou encore soufrées. Les liaisons C-H et C-C aliphatiques se rompent également pour former des radicaux libres (liaisons pendantes). En fin de pyrolyse, ces radicaux commencent à s'assembler pour former de petites molécules polyaromatiques (PAH) de type cumulène<sup>[1], [88]</sup>.

### 3.1.3.2. La carbonisation

A la suite de la pyrolyse et si l'élévation de la température se poursuit, le matériau entre dans la phase de carbonisation qui peut se décomposer en deux parties<sup>[1], [43]</sup> :

- Entre 700 et 1000°C, les PAH s'assemblent latéralement et s'empilent afin de former des USB. Le poids moléculaire moyen du milieu diminue au profit des USB pour former un sol s'apparentant à une formulation micellaire. C'est la carbonisation primaire (**Figure 1.23** Etape 1)
- Au-delà et jusqu'à 1500°C, quand le précurseur le permet, la carbonisation secondaire rentre alors en jeu. Cette étape est marquée par l'empilement des USB pour former des structures colonnaires. La présence de défauts à la périphérie des USB (hétéroatomes résiduels, liaisons pendantes...) implique qu'ils s'assemblent préférentiellement face à face pour des raisons énergétiques<sup>[89]</sup>. Les orientations moléculaires locales (OML) relativement anisotropes apparaissent alors, dessinant une certaine porosité intrinsèquement liée à la nature du précurseur. La désorientation entre les USB au sein des colonnes est faible alors qu'elle est relativement forte entre les différentes colonnes (**Figure 1.23** Etape 2).

### 3.1.3.3. La graphitisation

#### 3.1.3.3.1. Mécanisme

A ce stade du traitement thermique, les colonnes d'USB constituent les parois des différents pores. L'intervalle de température entre la fin de la carbonisation secondaire et la graphitisation proprement dite (vers 2000°C) est le siège de la coalescence des colonnes d'USB. Cette coalescence conduit à la formation des carbones dit turbostratiques. Des couches de graphène distordues apparaissent, présentant à la jonction entre chaque domaine plan des défauts structuraux (**Figure 1.23** Etape 3)<sup>[1], [43]</sup>.

Enfin, entre 2000 et 3000°C, les défauts structuraux délimitant les domaines plans disparaissent, les courbures locales sont éliminées et la structure devient davantage plane. En réalité, les défauts structuraux migrent vers les bords des cristallites (joints de grain) et coalescent pour former, par exemple, les lignes de dislocations évoquées précédemment. En outre, la distance  $d_{002}$  diminue pour tendre vers celle du h-graphite

(**Figure 1.23** Etape 4). Cette augmentation du degré de graphitisation entraîne avec elle une augmentation globale de l'anisotropie.

### 3.1.3.3.2. Facteurs de graphitisation

L'état de graphitisation des carbones peut également être décrit par deux autres paramètres que sont le facteur P décrit par B. E. Warren<sup>[90]</sup> et le facteur g introduit par J. Méring *et al.*<sup>[91]</sup>. Le premier paramètre représente la probabilité de trouver une paire de plans graphéniques ordonnés comme dans le graphite tandis que le second traduit le taux de graphitisation (ou de couches transformées) d'un matériau carboné en fonction de la valeur de  $d_{002}$ . Toutefois, l'utilisation de ce deuxième facteur, davantage arbitraire, nécessite la validation de certaines hypothèses et impose la considération, au sein d'un matériau carboné, des deux états de la « couche carbonée élémentaire » suivants :

- $\alpha$  : non-graphité avec une distance de Van Der Waals moyenne de 3,44 Å ;
- $\beta$  : graphité avec une épaisseur moyenne de 3,354 Å.

Cette notation nécessite également de prendre en compte la présence de défauts dits de torsion (T) issus de l'association  $\alpha\alpha$  et  $\alpha\beta$  (quantifiables grâce à l'étude de la bande 11)<sup>[91]</sup>. En outre, la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  est considérée toujours par J. Méring *et al.*<sup>[91]</sup>, comme un phénomène soudain et aléatoire qui ne semble pas toucher l'ensemble de la structure de la couche, mais davantage son état de surface. A partir de l'ensemble de ces considérations, il est possible d'aboutir à la relation simplifiée suivante qui traduit alors l'évolution de la fraction de plans, g, ayant subi la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  en fonction de la distance inter-feuillet,  $d_{002}$  (**Équation 1.4**).

#### Équation 1.4

$$d_{002} = g \cdot 3.354 + (1 - g) \cdot 3.44 \Leftrightarrow g = \frac{3.44 - d_{002}}{3.44 - 3.354}$$

avec :  $d_{002}$ , la distance inter-feuillet moyenne mesurée expérimentalement  
 $g$ , le taux de couches transformées

Cette évolution a d'ailleurs été illustrée expérimentalement par les travaux de A. Oberlin lors de la caractérisation de la carbonisation et de la graphitisation de certains matériaux carbonés graphitisables (**Figure 1.24**)<sup>[92]</sup>.

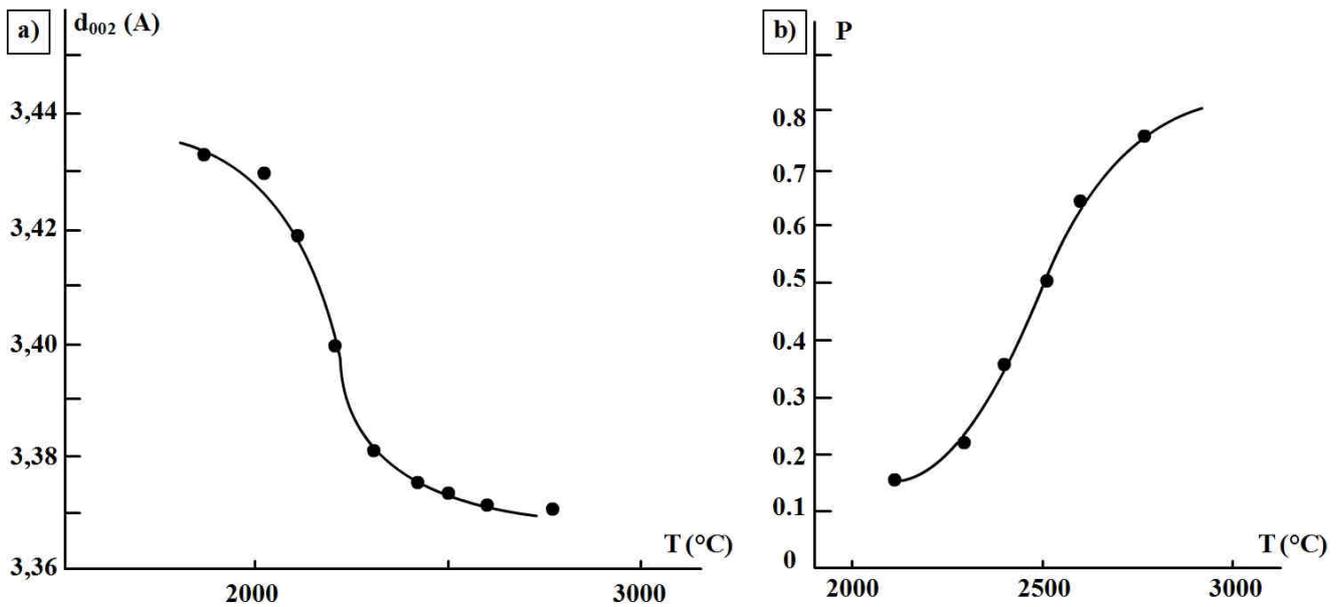


Figure 1.24 : Illustration de la modification structurale dans un carbone graphitable au cours d'un traitement thermique sous atmosphère inerte en fonction des deux paramètres considérés. (Adapté de A. Oberlin<sup>[92], [43]</sup>).

Par ailleurs, en considérant que les défauts T soient localisés dans tous les intervalles qui ne sont pas formés par des empilements ββ, il devient possible de relier la probabilité, P<sub>n</sub>, de trouver un plan organisé avec le n<sup>ième</sup> plan suivant au taux surfacique, g, de transformation α→β de la manière suivante (**Équation 1.5**).

**Équation 1.5**

$$P_n = g^{2n} \quad \text{avec } P_n = P_1^n = (1 - p)^n$$

avec : P<sub>n</sub>, la probabilité qu'une couche et sa n<sup>ième</sup> voisine soient ordonnées comme dans le graphite  
 g, le taux de couches transformées  
 p, le taux de défauts de torsion T

Enfin, en prenant en première approximation P<sub>1</sub> = g<sup>2</sup>, l'association des deux relations précédentes (**Équation 1.4** et **Équation 1.5**) conduit à l'**Équation 1.6** qui donne directement le taux de défaut de torsion en fonction de la valeur moyenne de la distance inter-feuillets<sup>[43], [91]</sup>. Il est à noter que cette relation est en léger désaccord avec celle établie par R. E. Franklin quelques années plus tôt qui prévoyait une évolution linéaire de d<sub>002</sub> en fonction de (1 - p<sup>2</sup>)<sup>[93]</sup>.

**Équation 1.6**

$$d_{002} = 3.44 - 0.086 \cdot \sqrt{1 - p}$$

## 3.1.3.3.3. Paramètres influençant la graphitisation.

Le processus de graphitisation qui regroupe les étapes 3 et 4 (**Figure 1.23**) peut ne pas se produire pour diverses raisons directement imputables à l'état physique du précurseur, la quantité et la nature des hétéroatomes qu'il contient mais également sa prédisposition à générer un ordre orientationnel à longue distance dès le début du traitement thermique. A la fin de la carbonisation secondaire, la quantité des distorsions alors présentes dans les différents domaines anisotropes est à l'origine de leur mobilité relative. Cette constatation implique que plus les domaines anisotropes sont importants, plus ils présentent de distorsions, ce qui leur confère une grande mobilité, leur permettant ainsi de repousser vers les joints de grains les différents défauts structuraux qu'ils contiennent.

Pour un carbone non-graphitable, ces domaines anisotropes sont petits et ne contiennent que très peu de distorsions. Leur mobilité est alors réduite, expliquant l'incapacité à la coalescence des colonnes d'USB. Le blocage des réarrangements est très rapide et force les petits cristallites à adopter une structuration turbostratique.

En outre, l'expérience montre que l'utilisation de précurseurs liquides contenant principalement de l'hydrogène comme hétéroatome et ayant une organisation à longue distance est favorable à la formation de carbones graphitables comme par exemple les brais mésophasiques. A l'inverse, la présence d'oxygène et/ou de soufre comme hétéroatomes favorise le développement de carbones non-graphitables (cas des carbones vitreux). La **Figure 1.25** reprend les travaux de F. G. Emmerich<sup>[94]</sup> sur le suivi de l'évolution des longueurs de cohérence au sein de matériaux graphitiques et non graphitiques.

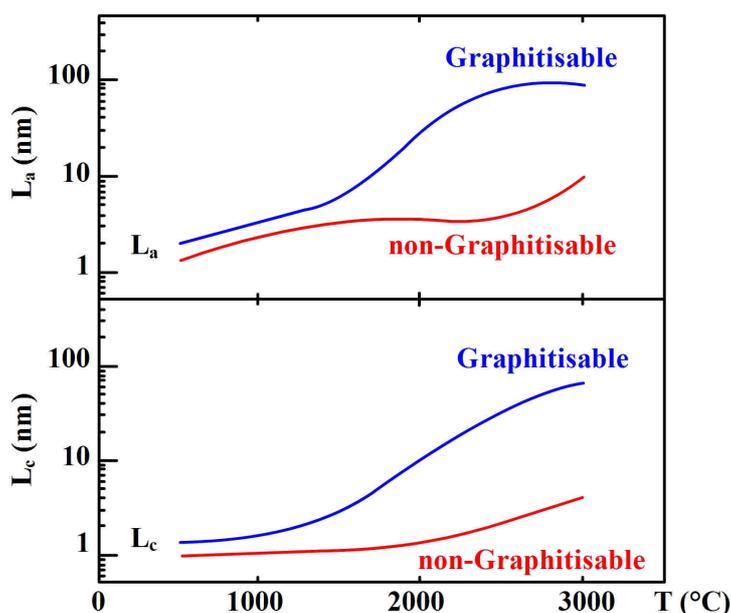
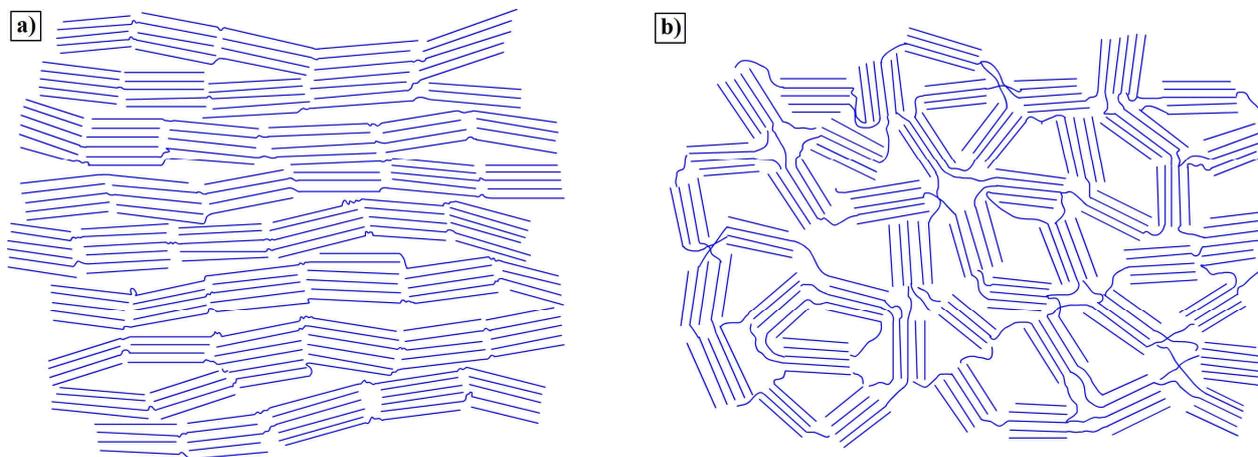


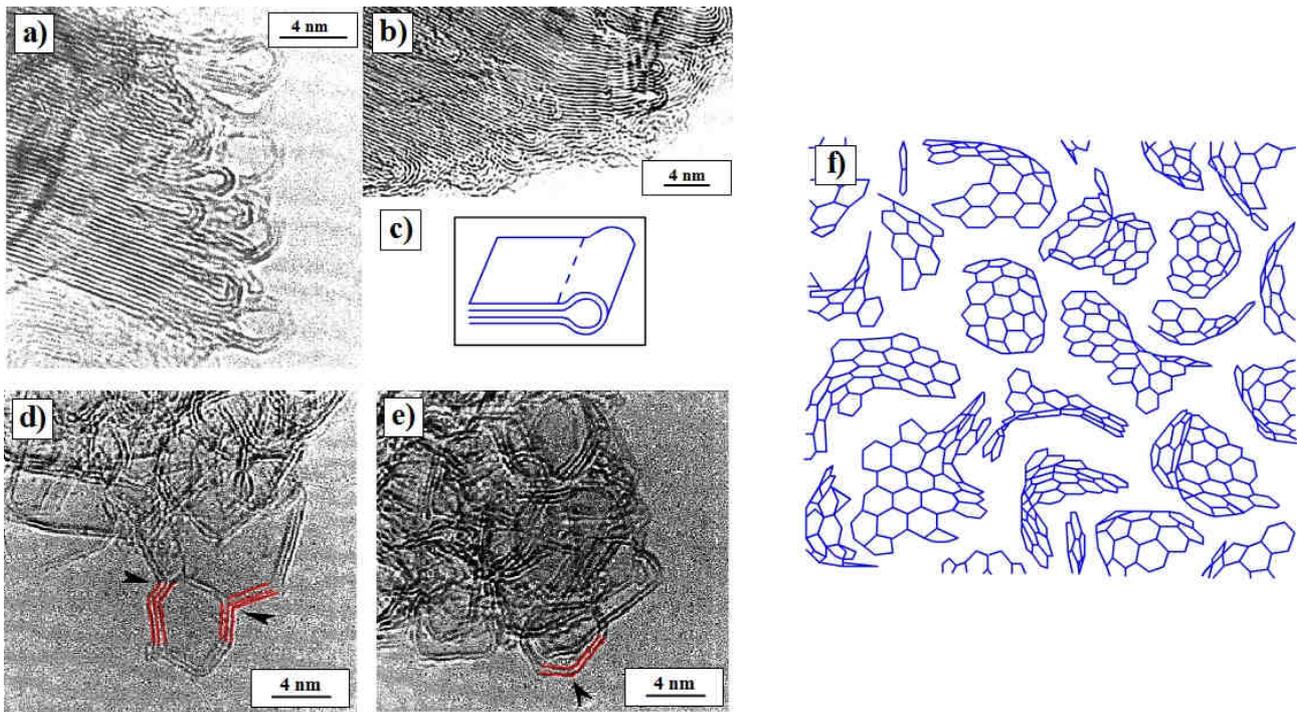
Figure 1.25 : Evolution des longueurs de cohérence pour un carbone graphitisable et non-graphitisable en fonction de la température du traitement thermique. (Adapté de F. G. Emmerich<sup>[94]</sup>).

La **Figure 1.26** présente schématiquement un carbone graphitisable où les domaines anisotropes sont étendus et reliés entre eux par des liaisons relativement faibles (**Figure 1.26 a**)), et un carbone non-graphitisable dans lequel les domaines anisotropes sont petits, orientés aléatoirement et présentant une gêne stérique périphérique très importante (**Figure 1.26 b**)).



**Figure 1.26** : Schématisation d'un carbone graphitique (a) et non graphitique (b). (Adapté de R. E. Franklin<sup>[84]</sup>).

Ces considérations qualitatives ne donnent cependant aucun renseignement sur l'état du carbone à la jonction des domaines anisotropes. D'ailleurs ces modèles sont restés longtemps tels quels sans apport de complément sur la force et la nature de ces jonctions. Depuis la découverte des structures graphéniques courbes comportant des cycles hepta- et pentagonaux relativement stables, certains auteurs ont envisagé leur présence d'abord sous forme de petits fragments courbes puis sous forme fullerénique au niveau des jonctions entre les différents domaines anisotropes<sup>[95], [96], [97]</sup>. Des éléments de réponses sont notamment apportés par P. J. F. Harris<sup>[95]</sup> à la fin des années 1990 alors qu'il étudiait la graphitisation de PVC jusqu'à 2600°C. Il constate effectivement la présence de structures graphéniques courbes (positives et négatives) et facettées s'apparentant à des fullerènes (**Figure 1.27**). Il suggère de plus que ces structures sont présentes dès le début au sein du matériau et qu'elles perdurent à la suite des traitements thermiques. Cette hypothèse est confirmée par l'équipe japonaise de E. Osawa<sup>[98]</sup> grâce à leur travaux sur différents charbons (*charcoal*). Désormais, le nouveau modèle proposé pour les matériaux non-graphitisables, prend en compte ces observations et considère alors un réseau hexagonal dans lequel il existerait des fragments courbes de plans graphéniques constitués de cycles penta- et heptagonaux ainsi que quelques ppm de fullerène (0.1 ppm pour les charbons étudiés<sup>[98]</sup>)<sup>[97]</sup>.



**Figure 1.27 :** a) et b) Clichés MET de deux types de carbones préparés dans des conditions différentes a) par dépôt par arc et b) par pyrolyse d'acenaphthylene) et présentant des paquets de plans repliés sur eux-mêmes à leur extrémité ; c) Schématisation des observations MET ; d) Cliché MET d'un carbone présentant des structures à courbure négative ; e) Cliché MET d'un carbone présentant des structures fermées à courbures positives ; f) Illustration des fragments de carbone courbe existant entre les USB et limitant l'aptitude à la graphitisation. (Adapté de P. J. F. Harris<sup>[96]</sup>).

L'aptitude à la graphitisation est un paramètre important dans l'industrie puisqu'il conditionne les propriétés physico-chimiques du matériau in fine. En outre, cette aptitude semble dépendre davantage de l'état structural initial du carbone que des différents traitements thermiques<sup>[84]</sup>.

Toutes ces observations sont capitales et permettent d'expliquer par exemple, pourquoi tous les pyrocarbones (PyC) n'ont pas la même aptitude à la graphitisation. Cette observation est détaillée par la suite.

### 3.2. Les procédés d'élaboration

Bien que les phases carbonées naturelles revêtent de nombreuses propriétés intéressantes pour l'industrie, elles sont relativement délicates à mettre en forme et ne peuvent bien souvent pas être utilisées telles quelles. De plus, leur faible proportion à la surface de la terre n'en permet pas une utilisation industrielle à l'inverse des phases carbonées issues des diverses décompositions organiques et autres distillations naturelles (charbon, pétrole, gaz...)<sup>[43]</sup>. Ces matériaux naturels contiennent une part variable de molécules polyaromatiques qui croît avec les gradients géothermiques. C'est donc en maîtrisant les techniques d'aromatization de ces substances (craquage et condensation), qu'il est possible de synthétiser des phases carbonées cristallines proches du diamant et du graphite. Toutefois, dans le cadre de cette étude, seule l'évolution vers la phase graphite est prise en compte. La graphitisation n'est pas un procédé simple qui dépend de nombreux facteurs comme la nature des précurseurs (solide, liquide, gazeux) ou encore de la voie de synthèse choisie (physique ou chimique).

Cette partie bibliographique sur les carbones polyaromatiques de synthèse et leur évolution n'a pour unique but que de mettre en lumière la présence de défauts au sein des matériaux carbonés de synthèse, à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques et notamment réactives. Parmi toutes ces notions, sont rappelées succinctement les voies d'élaboration des carbones polyaromatiques ainsi que leurs voies d'évolution. La compréhension des phénomènes mis en jeu lors des différentes voies d'élaboration servira alors à répondre à la problématique posée : « Quelle est la relation entre les défauts en présence et la réactivité ? ».

### 3.2.1. Les voies physiques

La majorité des matériaux élaborés par cette voie sont issus de graphite polycristallin se trouvant soit à l'état solide ou vapeur. Le passage par la phase vapeur de carbone pur est rendu possible par l'utilisation de chaleur, d'un bombardement de particules hautement énergétiques (photon, ions...), d'arc électrique ou encore de faisceau laser pulsé<sup>[1]</sup>. Ces vapeurs sont alors condensées pour aboutir à divers matériaux le plus souvent mélangés. Cette technique n'est pas sélective et nécessite une très bonne maîtrise des paramètres expérimentaux comme la durée de vie des agrégats qui conditionnent la formation de polyynes, de polycumulènes puis de corannulène, de fullerènes ainsi que de nano tubes simples et multi-parois mais également de particules graphitiques. Toutes ces structures font intervenir la notion de liaisons pendantes, très réactives vis-à-vis d'autres éléments comme l'hydrogène, l'oxygène ou encore l'azote et le soufre. Toutefois, le nombre de ces liaisons périphériques moins stables que les liaisons carbone-carbone au sein du matériau peut être considérablement réduit par élévation de la température.

Le passage par l'état gazeux n'étant pas forcément nécessaire, il est possible d'avoir recours à l'irradiation intense de neutrons énergétiques, introduisant de nombreux défauts ponctuels ou encore à l'utilisation d'énergie mécanique afin de synthétiser certains matériaux carbonés<sup>[1]</sup>. Parmi ces méthodes, il est possible de citer l'exfoliation par intercalation d'acide entre les plans de graphène. Ce procédé est suivi d'un choc thermique afin d'élaborer des nanotubes de carbone<sup>[99]</sup> ou d'ondes de choc pour favoriser le développement de phase diamant<sup>[100]</sup>.

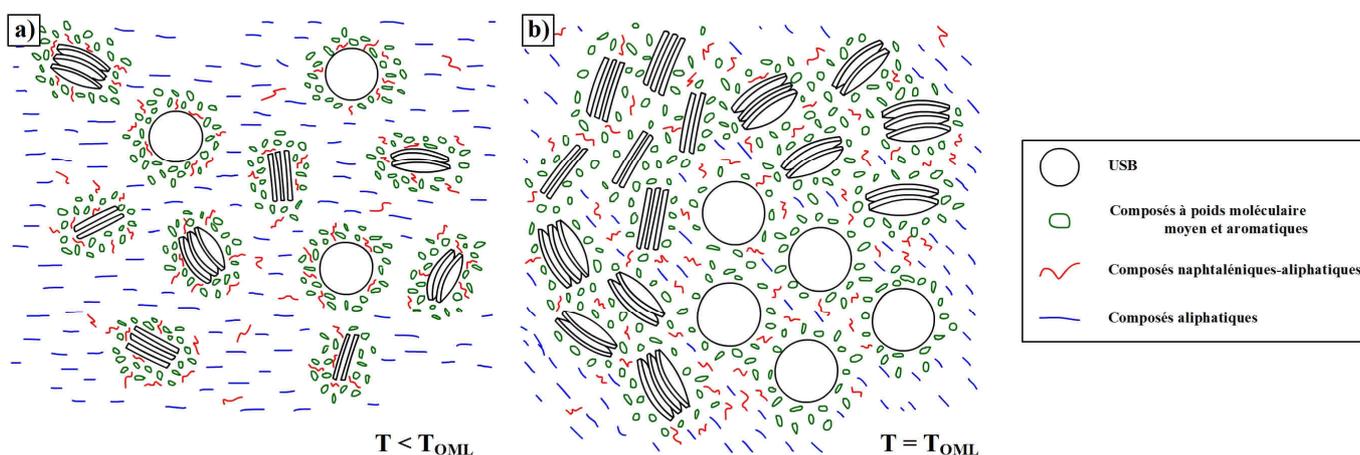
### 3.2.2. Les voies chimiques

A la différence de la voie physique, la principale source d'énergie utilisée dans cette voie correspond à un apport plus ou moins important de chaleur. De plus, la nature du précurseur qui peut correspondre aux trois états fondamentaux, est déterminante dans la nature du carbone non-cristallin obtenu in fine<sup>[1]</sup>. C'est de ces deux paramètres principaux que dépendra la durée des phases de nucléation et de croissance.

- Précurseurs gazeux : D'une manière relativement simpliste, la quantité de chaleur apportée au système (au alentour de 1000°C pour les dépôts chimiques en phase gazeuse classique : CVD) permet la décomposition des hydrocarbures (aliphatique ou cyclique) à l'origine des réactions chimiques de type radicalaire formant de petites structures poly-aromatiques (PAH). La combinaison de ces petites molécules aboutit très rapidement au développement d'unités

structurales de bases (USB)<sup>[101]</sup>. Les matériaux issus de ces précurseurs sont amorphes et hydrogénés (famille a-C:H). L'hydrogénation est variable suivant la nature du précurseur qui joue également un rôle important dans le ratio de carbones tétra- et tri-coordonnés. Enfin, ces matériaux sont le plus souvent graphitisables ;

- Précurseurs liquides : Ces précurseurs sont le plus souvent des résidus de pétroles (brais), d'huile lourde ou encore de goudron. Ils sont introduits généralement dans des textures fibreuses par diverses techniques (imprégnations notamment)<sup>[88]</sup>. Avec la température croissante, les molécules aromatiques vont pouvoir s'associer face à face pour former des USB. Ce système dispersé isotrope est assimilable à un sol dans lequel les USB ainsi que leur cortège (molécules plus petites) jouent le rôle de micelles en suspension aléatoire dans un liquide plus léger (**Figure 1.28 a**)<sup>[102], [43]</sup>. Cette démixtion de la phase liquide permet parfois le développement d'un ordre à longue distance (mésophase carbonée analogue aux cristaux liquides). La concentration en USB continuant avec l'élévation de la température, les interactions entre les USB deviennent conséquentes. Elles forment alors par coalescence des colonnes anisotropes, aboutissant à une orientation moléculaire locale (OML). Tant que la plasticité du milieu le permet, les différentes colonnes d'USB essaient de s'arranger les unes par rapport aux autres afin d'accommoder autant que faire se peut les différences d'orientation, aboutissant au développement de la macroporosité ( $T = T_{OML}$ ) (**Figure 1.28 b**). Au-delà de cette température, jusqu'à la température de début de carbonisation secondaire, le matériau acquiert son anisotropie et sa porosité quasi définitives. Les domaines anisotropes sont alors de l'ordre d'une centaine de nanomètres<sup>[1], [88]</sup>. Enfin, quand le matériau le permet, les phases de graphitisation ont lieu, le structurant davantage ;

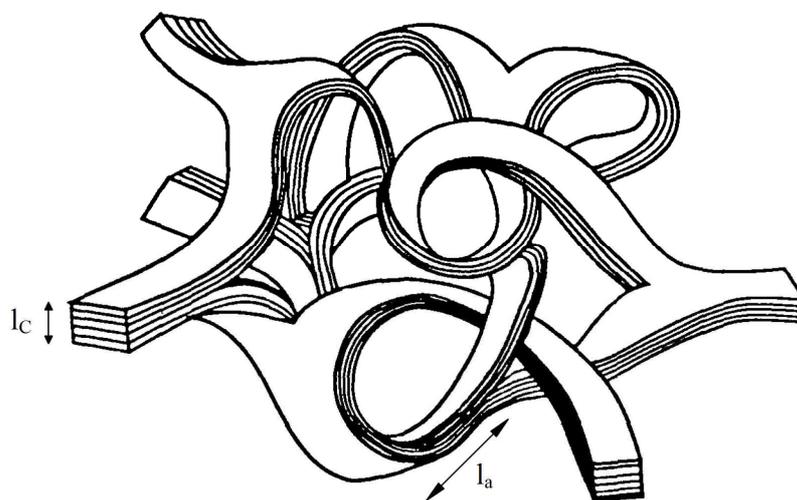


**Figure 1.28 : Illustration schématique de l'évolution texturale d'un précurseur carboné en fonction de la température : a) Structure micellaire isolée isotrope ; b) Développement de l'anisotropie par consommation du milieu dispersant léger. (Adapté de J. Ph. Pfeiffer *et al.*<sup>[102]</sup> et M. Monthieux<sup>[43]</sup>).**

- Précurseurs solides : Le plus souvent ce sont des polymères naturels ou artificiels mais peuvent également être des composés organiques. Ces précurseurs restent à l'état solide tout au long du processus thermique qui bien souvent s'arrête à une simple pyrolyse, puisque ces matériaux sont bien souvent très difficilement graphitisables. Les résidus carbonés non-cristallins ainsi obtenus

présentent un aspect vitrifié important avec un diamètre moyen des USB (distances  $L_a$ ) d'au plus 3 nm (**Figure 1.29**). La structuration aléatoire présente des carbones hybridés  $sp^2$  mais également  $sp^3$ . Il est à noter que la densité des carbones vitreux est entre deux et trois fois moins importante que celle du graphite naturel<sup>[3]</sup>. Ces carbones vitreux présentent de plus une très bonne inertie chimique, notamment vis-à-vis de la corrosion<sup>[103]</sup>. Enfin, afin d'aboutir aux carbones vitreux, les précurseurs doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- La molécule ou le polymère doit présenter une structuration tridimensionnelle avec un enchevêtrement des chaînes ;
- La carbonisation doit se faire à l'état solide sans formation de mésophase et doit conduire à la formation de charbon (char) qui n'est pas graphitable ;
- Le poids moléculaire ainsi que le degré d'aromaticité (nombres de cycles benzéniques) doivent être les plus hauts possibles afin d'assurer un bon rendement de carbonisation.



**Figure 1.29 : Illustration d'un modèle de carbone vitreux proposé par G. M. Jenkins<sup>[104]</sup>.**

### 3.2.3. Cas pratique du Pyrocarbone (PyC)

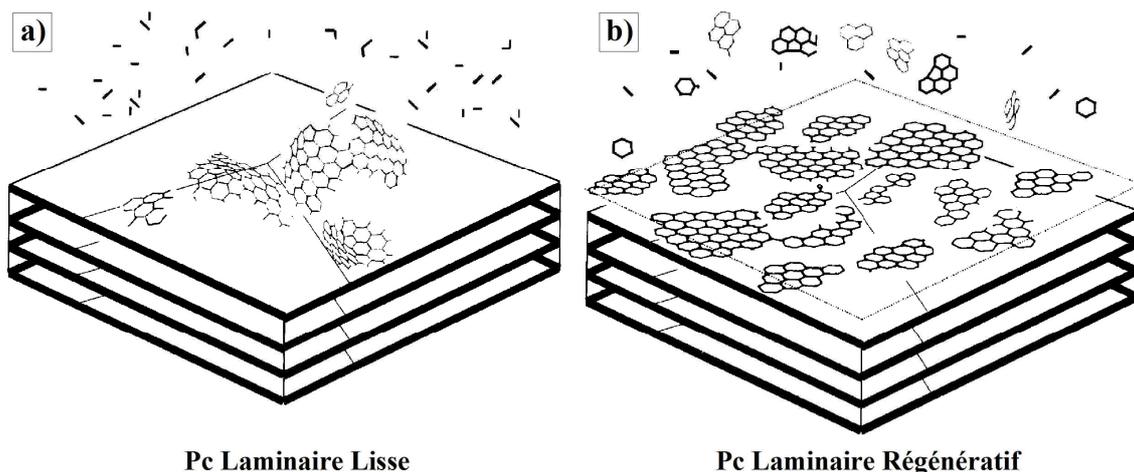
Les élaborations en phase liquide ou solide ne sont pas les seules à générer des carbones offrant une faible aptitude à la graphitisation. L'élaboration en phase gazeuse peut également être à l'origine d'un tel phénomène, c'est notamment le cas des pyrocarbones. Les travaux de thèse de J.-M. Vallerot<sup>[7]</sup> font état de cinq PyC différenciables par leur degré d'anisotropie<sup>[105], [106] [107]</sup>. Ainsi, avec la chute de l'anisotropie, on retrouve :

- Le PyC Laminaire Rugueux : ce PyC fortement hybridé  $sp^2$  présente une teneur en hydrogène (environ 4,4 % at.<sup>[81]</sup>). Il affiche également une forte masse volumique proche de celle du graphite (environ  $2,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ainsi qu'une forte anisotropie (Mesure de l'angle d'extinction à 550 nm  $A_{e550\text{nm}} = 16^{\circ[7]}$ ) ;
- Le PyC Laminaire Régénératif : il présente une masse volumique de  $2,09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour une teneur en hydrogène d'environ 6,7 % at.<sup>[108]</sup>. Son anisotropie est relativement élevée ( $A_{e550\text{nm}} = 17^{\circ[7]}$ ) ;

- Le PyC Laminaire Lisse : sa masse volumique est comprise entre 1,8 et 1,95 g·cm<sup>-3</sup>. Son anisotropie et sa teneur en hydrogène sont également plus faibles ( $A_{e_{550nm}} = 8^{o[7]}$ , 2,1 % at. <sup>[108]</sup>);
- Le PyC Laminaire Sombre : c'est le pyrocarbone présentant la plus faible anisotropie ( $A_{e_{550nm}} = 5^{o[7]}$ );
- Le PyC isotrope : ce dernier PyC est optiquement isotrope (absence de croix de Malte en microscopie optique en lumière polarisée)<sup>[109]</sup>.

Il est à noter que le taux d'hydrogène est représentatif d'un matériau à un instant donné et dépend de l'histoire thermique qu'il a subie. Par ailleurs, la notion de porosité est alors à prendre en compte de même que la diffusion de cette espèce.

Outre leurs différences physico-chimiques, tous ces pyrocarbones n'ont pas la même aptitude à la graphitisation et il est notoire qu'un PyC Laminaire Rugueux ou Régénératif est graphitable alors qu'un PyC Laminaire Lisse ne l'est pas<sup>[107]</sup>. Cette distinction trouve son origine lors de l'élaboration et plus particulièrement dans le temps de séjour de la phase gazeuse durant le procédé d'infiltration<sup>[105]</sup>. Ainsi, avec l'augmentation de ce temps caractéristique, il est possible de passer d'un Pyrocarbone Laminaire Lisse présentant une piètre organisation structurale à un Pyrocarbone Laminaire Régénératif ou Rugueux beaucoup mieux organisé. D'un point de vue purement structural, X. Bourrat *et al.*<sup>[110]</sup> ont mis en évidence la présence de petits fragments courbes pentagonaux voire fulleréniques au sein du Pyrocarbone Laminaire Lisse (**Figure 1.30 a**)). Ces fragments absents de la structuration du pyrocarbone Régénératif (**Figure 1.30 b**)) expliqueraient alors la médiocre aptitude à la graphitisation du Pyrocarbone Laminaire Lisse, rejoignant ainsi les dires de P. J. F. Harris sur l'explication des phénomènes responsables de la baisse de cette aptitude.



**Figure 1.30 : Schématisation des deux mécanismes de dépôt de PyC à la surface d'un HOPG. a) Dépôt d'un Pyrocarbone Laminaire Lisse par chimisorption de petites espèces au niveau des sites actifs du substrat. Visualisation des petits fragments courbes ; b) Dépôt d'un pyrocarbone Régénératif par physisorption/réaction de petits fragments polyaromatiques. (Tiré de X. Bourrat *et al.*<sup>[110]</sup>).**

Ce cas concret met en avant l'importance de la caractérisation structurale des matériaux carbonés lors de l'étude de leurs propriétés physico-chimiques et notamment réactionnelles.

## 4. Réactivité chimique du carbone

### 4.1. Un rapide retour en arrière

Les approches structurales développées dans les deux parties précédentes permettent désormais d'aborder la problématique principale de cette étude visant à caractériser le lien existant entre la structuration et la réactivité des matériaux carbonés afin de prévoir et d'anticiper leur dégradation. Parmi toutes les propriétés physico-chimiques perturbées par l'état de cristallisation, il en est une qui soulève de nombreuses questions : la réactivité chimique générale. Or, si la présence de phase rhomboédrique au sein du h-graphite affecte peu les énergies et les longueurs des liaisons C-C, c'est la présence de lacunes et de liaisons pendantes qui affecte localement l'hybridation des atomes de carbone et par voie de conséquence, le comportement thermo-chimique macroscopique. En effet, en modifiant l'agencement des atomes de carbones, ces défauts favorisent la formation de courbures à la surface des plans graphéniques, perturbant ainsi localement le cortège électronique des atomes et donc la réactivité locale.

Comme mentionné précédemment, l'élaboration de composites C/C met en jeu de nombreux précurseurs qui n'ont pas tous la même aptitude à la graphitisation et par voie de conséquence la même réactivité. L'état des lieux réalisé par L. Bonnetain et G. Hoynant<sup>[111]</sup> dans les années 1965 pour le GFEC (Groupement Français d'Etude des Carbones) révèle que cette problématique est déjà au cœur de nombreuses études dans la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle. A ce titre, ils citent les travaux de thèse de J. Serpinet<sup>[112]</sup> sur l'influence de la surface spécifique BET sur la réactivité des carbones, les travaux de P. L. Walker Jr *et al.*<sup>[113]</sup> sur l'étude par diffraction des rayons X de l'évolution de l'oxydation de carbones partiellement graphitisés ou encore les travaux de E. Wicke et H. H. Kopper<sup>[114]</sup> sur le suivi de l'oxydation de différents carbones ayant des degrés de graphitisation différents. Ces travaux aboutissent à la conclusion selon laquelle la réactivité du carbone est d'autant plus importante que son degré de graphitisation est faible. Cependant, bien que commune à ces auteurs (notamment P. L. Walker *et al.* et E. Wicke et H. H. Kopper), cette conclusion n'est pas issue du même raisonnement. Et alors que P. L. Walker attribue cette chute de réactivité à la baisse conjointe du facteur pré-exponentielle et de l'énergie d'activation, E. Wicke penche davantage pour le développement d'une surface spécifique croissante avec la baisse du degré de graphitisation qui n'aurait alors aucun impact notable sur les paramètres cinétiques<sup>[22]</sup>. De nombreux travaux ont été réalisés sur cette thématique parmi lesquels ceux de P. L. Walker *et al.*<sup>[115], [116], [117], [118]</sup> et certains travaux de synthèse réalisés par I. Smith<sup>[119]</sup> et R. T. Yang<sup>[120]</sup> semblent incontournables.

Si les premières études se basaient sur la transposition des résultats issus de la chimie organique, à l'heure actuelle la prise en compte des notions de surface et de sites actifs mais également de l'importance de la délocalisation des charges électroniques à la surface des plans graphéniques sur la réactivité chimique semble inévitable<sup>[121], [122]</sup>. Ainsi, alors que Boehm<sup>[123]</sup> étudiait les propriétés physico-chimiques des surfaces carbonées (acido-basicité, vibrationnelle...) pour en identifier les groupements spécifiques, le groupe de P. L. Walker<sup>[116]</sup>

s'orientait davantage sur le développement des notions de sites actifs et de surfaces actives d'abord pour les carbones graphitisés puis pour d'autres types de carbone (Active Surface Area (ASA) déterminés à l'aide des isothermes d'adsorption de certains gaz : Méthode B.E.T. par exemple). Aujourd'hui, le degré de graphitisation ainsi que la polarité surfacique du matériau sont également pris en compte<sup>[124]</sup>. Bien que valables dans leurs domaines d'applications respectifs (température notamment), il semble indispensable de considérer toutes ces approches dans leur ensemble afin de pouvoir caractériser complètement la nature des matériaux carbonés et de ce fait leur réactivité. La partie développée ici traite donc de ces différents aspects tout en essayant d'être le plus succinct mais complet possible.

## 4.2. Les réactions hétérogènes solide-gaz

### 4.2.1. Généralités

Lorsqu'un gaz réagit avec un solide, les molécules de gaz doivent pouvoir atteindre la surface solide et des phénomènes de transport sont alors à considérer en plus des phénomènes d'adsorption-désorption. Par ailleurs, l'écoulement d'un gaz autour d'une surface induit la formation d'un gradient de vitesse. L'annulation de cette vitesse au contact de la surface engendre alors la formation d'une couche limite qui introduit une résistance au transfert de matière. Cette couche limite dépend des conditions d'écoulement du fluide ainsi que de la texturation du solide qui limitera ou non l'accès du fluide au solide. L'épaisseur de la couche limite et donc la distribution des vitesses dépend entre autre de la viscosité du fluide qui est fonction de la température. Ce facteur joue alors un rôle déterminant dans les phénomènes de transfert puisque, dès lors qu'elle augmente, la vitesse d'oxydation croît, pouvant rendre la diffusion au sein de la couche limite le facteur limitant du processus d'oxydation. Dans ce cas de figure, la cinétique d'oxydation ne dépend plus à proprement parler de l'acte chimique mais de la vitesse de l'écoulement.

La représentation logarithmique générale de la vitesse d'oxydation en fonction de  $1/T$  (représentation classique d'Arrhenius) met alors en évidence la formation de trois domaines d'évolution bien distincts. Ces régimes cinétiques peuvent être décrits de la manière suivante<sup>[127], [125]</sup> :

- A basse température, la cinétique d'oxydation est limitée par la réaction. Le régime est qualifié de réactif. En d'autres termes, c'est la réaction chimique à la surface du solide qui est limitante. L'énergie d'activation apparente est égale à l'énergie d'activation de la réaction chimique se produisant à la surface du substrat (**Figure 1.31 a**) ;
- A haute température, la cinétique d'oxydation est limitée par le transport de matière au sein de la couche limite. C'est le phénomène de diffusion qui est limitant. L'énergie d'activation apparente tend alors vers zéro (**Figure 1.31 c**) ;
- Pour des températures intermédiaires, le régime est dit mixte. Les deux phénomènes contrôlent alors la cinétique. L'énergie d'activation apparente est alors égale à la moitié de l'énergie d'activation de la réaction chimique se produisant à la surface du substrat (**Figure 1.31 b**).

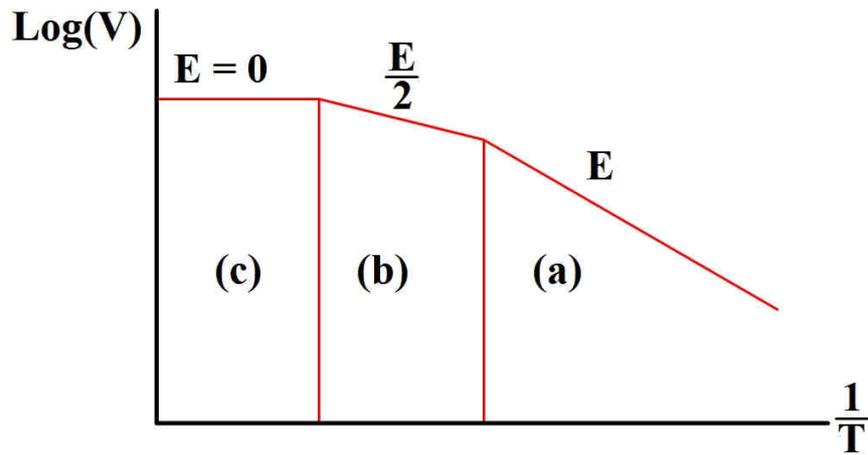


Figure 1.31 : Evolution de l'énergie apparente d'activation (Adapté de L. Bonnetain et G. Hoynant<sup>[22]</sup>).

Il semble donc judicieux de chercher à étudier l'oxydation dans un domaine de températures où la limitation par la diffusion est nulle. Dans ces conditions, il devient alors possible de quantifier avec davantage d'exactitude l'énergie d'activation de la réaction chimique se produisant à la surface du substrat.

#### 4.2.2. Les réactions hétérogènes appliquées à l'oxydation du carbone : Cas de $O_2$

Pour des raisons pratiques, cette section traite uniquement de l'oxydation sous oxygène pur et sec. En ce qui concerne les réactions d'oxydation sous  $CO_2$  et  $H_2O$ , elles sont détaillées dans l'**Annexe 1 Partie 2.**

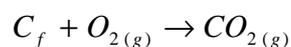
##### 4.2.2.1. Aspects qualitatifs

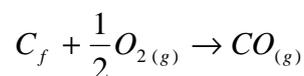
D'une manière générale, l'oxydation est une réaction hétérogène gaz-solide qui fait appel à différents états intermédiaires, correspondant notamment à la formation et à la dégradation de complexes de surfaces faisant intervenir les hétéroatomes présents dans la phase gazeuse (oxygène, hydrogène, azote, soufre...).

C'est grâce en partie aux travaux de synthèses précédemment cités qu'il est aujourd'hui possible de comprendre certains mécanismes ainsi que les réactions mises en jeu lors du processus de gazéification des carbones.

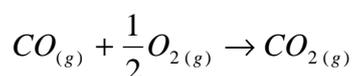
Les matériaux carbonés soumis à une atmosphère oxydante (en particulier l'oxygène) et sous certaines conditions de pression et de température, sont susceptibles d'être gazéifiés selon les deux équation-bilans suivantes (**Équation 1.7** et **Équation 1.8**)<sup>[126]</sup> :

#### Équation 1.7



**Équation 1.8**

Suivant la température et la pression partielle, l'oxydation du carbone sous air sec par exemple, conduit à la formation de CO et de CO<sub>2</sub> selon les **Équation 1.7** et **Équation 1.8**, dont le rapport augmente avec l'élévation de la température de la réaction<sup>[127], [116]</sup>. De plus, suivant les conditions d'oxydation, des réactions secondaires mettant en jeu les produits primaires peuvent intervenir (**Équation A1.6**), modifiant la valeur du rapport CO/CO<sub>2</sub> et rendant ainsi plus difficile l'étude des lois cinétiques et la compréhension des mécanismes d'oxydation.

**Équation 1.9**

## 4.2.2.2. Facteurs influençant la cinétique d'oxydation

Outre la température, il faut également prendre en compte l'influence de la nature et de la pression partielle de la phase oxydante sur la modification des cinétiques<sup>[126]</sup> ainsi que de certaines propriétés intrinsèques aux matériaux comme notamment les trois paramètres suivants :

- La structure et la nature des phases carbonées en présence ;
- La texture qui prend en compte les notions de porosité qui joue un rôle important lors de la réaction hétérogène solide-gaz (diffusion et accessibilité des gaz oxydants) et de sites actifs (présence et quantité de bords de plan accessibles aux molécules de gaz oxydant) ;
- La présence d'impuretés pouvant catalyser ou inhiber la réaction d'oxydation.

L. R. Radovic et P. L. Walker<sup>[116]</sup> précisent également que la nature du gaz oxydant et notamment le taux d'humidité seraient à l'origine d'une inhibition plus ou moins prononcée des sites actifs. Cette hypothèse est en partie confirmée par les travaux de L. Avril et F. Rebillat<sup>[128]</sup> qui mettent en évidence une perte de masse plus importante lors de l'oxydation sous air sec (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O : 80/20/0) que sous air humide (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O : 90/0/10), et ce, sur des fibres ex-PAN et ex-Cellulose.

## 4.2.2.3. Expression de la cinétique de gazéification

En première approximation, la loi cinétique régissant l'oxydation du carbone sous air sec à vitesse de gaz constante (à l'échelle macroscopique) peut être exprimée à l'aide de la relation d'Arrhenius suivante<sup>[22]</sup> :

## Équation 1.10

$$V = k \cdot P_{O_2}^n = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \cdot P_{O_2}^n$$

avec :  $V$ , la vitesse de perte de masse ;

$k$ , la constante cinétique (unité  $[V]/[P_{O_2}^n]$ ) ;

$P_{O_2}$ , la pression partielle en oxygène en Pa ;

$n$ , l'ordre partiel associé à la pression en oxygène ;

$k_0$ , le facteur pré-exponentiel (unité  $[V]$ ) ;

$E_a$ , l'énergie d'activation en  $J \cdot mol^{-1}$  ;

$R$ , la constante des gaz parfaits en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$  ;

$T$ , la température en K.

Cependant, bien que de nombreux auteurs comme N. R. Laine et P. L. Walker<sup>[116]</sup>, L. Bonnetain *et al.*<sup>[22]</sup>, R. T. Yang<sup>[23]</sup> ou encore I. W. Smith *et al.*<sup>[126]</sup> s'accordent sur les réactions mises en jeu lors de l'oxydation sous air sec, ils diffèrent cependant sur la valeur de l'ordre cinétique de la réaction d'oxydation qui oscille entre de 0,5 et 1. La divergence de ces auteurs n'est pas anodine et reflète en partie la différence de texturation des carbones étudiés (degré de graphitisation, gênes stériques, degré d'hybridation global et local...) comme en témoigne le graphique de la **Figure 1.32** issu du travail de synthèse de I. W. Smith<sup>[4]</sup>.

En ce qui concerne l'énergie d'activation apparente de la réaction d'oxydation des carbones, sa variation est conséquente et s'étale entre 167 et 259  $kJ \cdot mol^{-1}$ <sup>[22]</sup>. Toutefois, dans son étude, I. W. Smith considère, quant à lui, que cette plage d'énergies d'activation s'étale plutôt entre 126 et 290  $kJ \cdot mol^{-1}$ <sup>[4]</sup>. Ce paramètre énergétique peut enfin être inférieur à 100  $kJ \cdot mol^{-1}$  dans le cas de matériaux carbonés quasi-isotropes ou vitreux (cas des mousses de carbones 82  $kJ \cdot mol^{-1}$ ). La grande disparité structurale des matériaux carbonés explique à elle seule l'importante variation de l'énergie d'activation.

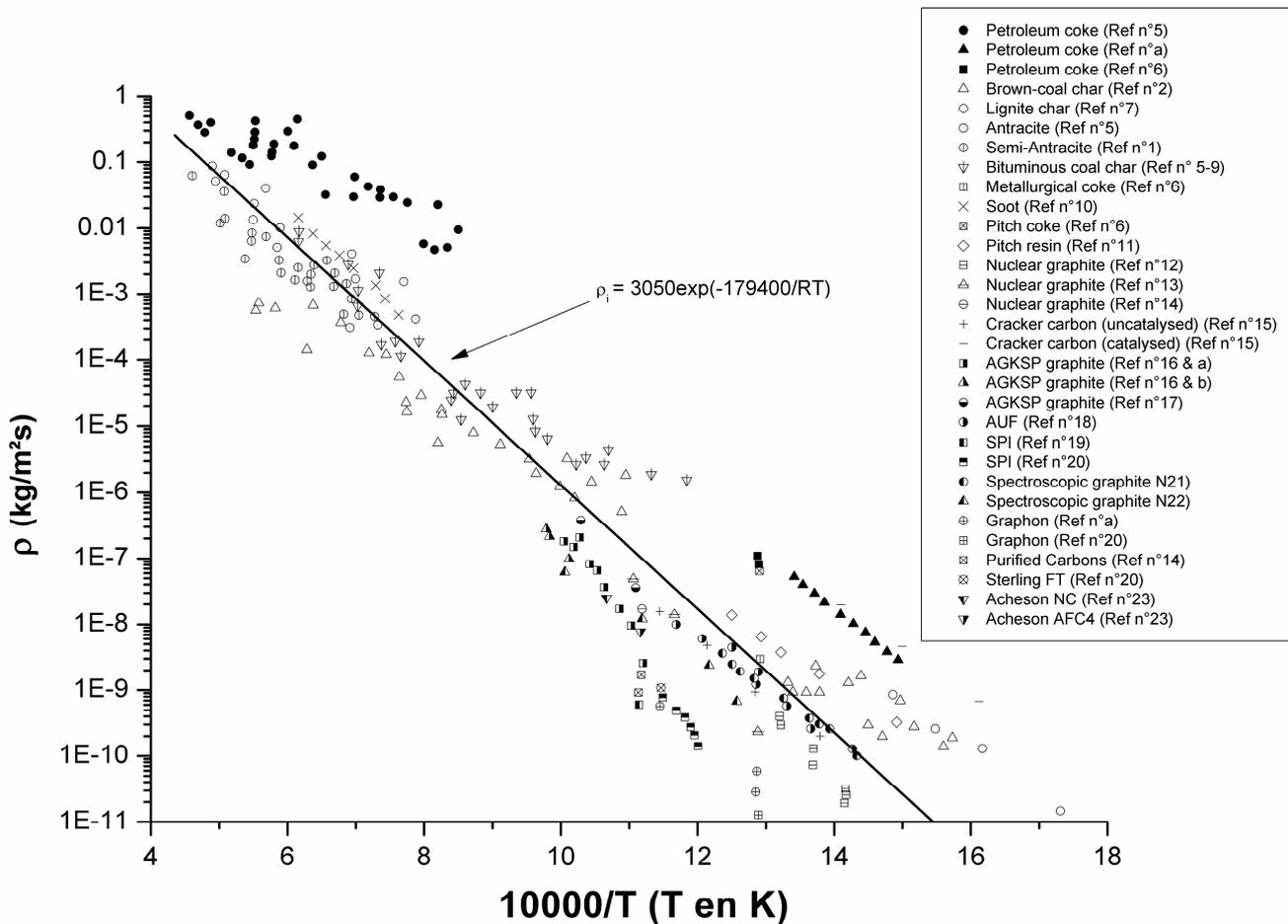


Figure 1.32 : Réactivité intrinsèque de différents carbones oxydés sous une pression partielle en oxygène de 101 kPa. (Repris de I. W. Smith<sup>[4]</sup>). Les références des différents matériaux correspondent aux références utilisées par I. Smith.

Les valeurs d'ordre partiel associé à l'oxygène traduisent un phénomène d'adsorption dissociatif (mécanisme détaillé dans la **Partie 4.3**), puisque pour un ordre réactionnel nul, l'oxydation est contrôlée par la désorption alors que pour un ordre unité, elle est contrôlée soit par l'adsorption, soit par la diffusion, soit encore par la réaction de surface avec un faible taux de recouvrement d'oxygène<sup>[126]</sup>.

### 4.3. Chimisorption de la phase oxydante

Le processus d'oxydation des carbones repose sur les étapes suivantes<sup>[126]</sup> :

- La diffusion des espèces gazeuses dans la couche limite entourant le solide : Transfert externe (**Figure 1.33** Etape 1) ;
- Le transfert interne des réactifs gazeux au sein des pores du solide (**Figure 1.33** Etape 2) ;
- L'adsorption des réactifs gazeux à la surface du solide (chimisorption éventuellement dissociative) (**Figure 1.33** Etape 3) ;
- La migration à l'état adsorbé des espèces oxydantes (**Figure 1.33** Etape 4') ;
- La réaction chimique en phase adsorbée proprement dite et formation de produit de réactions (**Figure 1.33** Etape 4) ;

- La désorption des produits de réactions suivant un mécanisme inverse à l'adsorption (Figure 1.33 Etapes 5, 6 et 7) ;

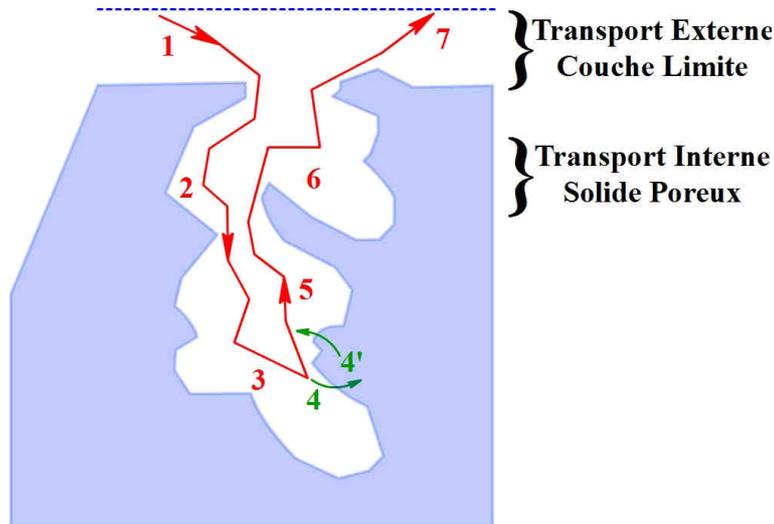


Figure 1.33 : Schématisation de la réaction hétérogène selon E. Duvivier<sup>[126]</sup> : Etapes 1 et 7, transport externe ; Etapes 2 et 6, Transport interne ; Etape 3 et 5, adsorption/désorption ; Etape 4, réaction avec le substrat.

La chimisorption, à la différence de la physisorption, fait intervenir des liaisons relativement fortes entre les molécules adsorbées et le substrat (Figure 1.34). Cette représentation de Lennard-Jones (potentiel interatomique =  $f(\text{distance})$ ) met en avant l'existence possible des molécules chimisorbées à la surface du substrat (présence de puits profonds de potentiel à courte distance). De plus, cette chimisorption peut éventuellement être dissociative. A ce titre, dans le cas de l'oxydation des carbones, de nombreux auteurs s'accordent sur l'existence d'une étape de chimisorption dissociative.

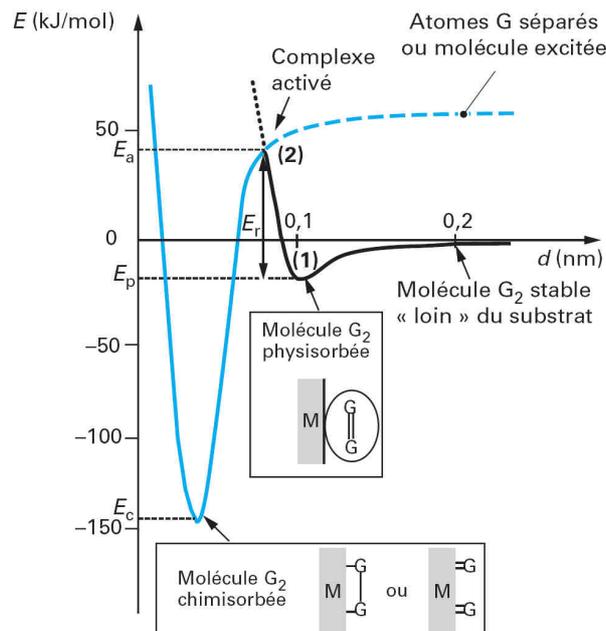


Figure 1.34 : Etat énergétique du système Surface/Molécule adsorbée en fonction de la distance séparant la molécule au substrat : Diagramme de potentiels interatomiques (Schéma de Lennard-Jones). (Extrait de P. Lefort et S. Valette<sup>[129]</sup>).

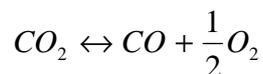
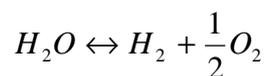
#### 4.3.1. Approche théorique

Il ne faut pas perdre de vue le fait que la chimisorption n'est possible que si les atomes d'extrême surface présentent des électrons de valence libres capables de générer des liaisons fortes avec les molécules de gaz. De plus, d'après les travaux de J. E. Ingram et E. G. Austen<sup>[130]</sup> et F. H. Winslow *et al.*<sup>[131]</sup>, la présence de ces électrons de valence libres semble être une fonction complexe du traitement thermique qui dépend du nombre et de la nature des imperfections du réseau<sup>[26]</sup>. Ces imperfections de structure et/ou d'agencement des motifs élémentaires sont à relier à l'hybridation des carbones au sein des matériaux étudiés. Or, l'hybridation des atomes contrôle leur réactivité, expliquant ainsi pourquoi le diamant, dont les atomes sont principalement hybridés  $sp^3$ , est beaucoup moins réactif que le graphite dont l'hybridation globale est davantage  $sp^2$ . De plus, dans le cas des matériaux graphitiques, il existe également une différenciation entre l'hybridation des atomes basaux, zigzag et bateau (**Figure 1.10**) puisqu'ils n'engagent pas le même nombre d'électrons avec le reste du système, induisant vraisemblablement une différence de réactivité à l'échelle d'un plan graphitique. Les travaux de J. M. Thomas<sup>[132]</sup> révèlent ainsi que les atomes de bordure en configuration zigzag semblent plus réactifs que ceux de la face bateau pour une température inférieure à 1000°C (mise en évidence sous MET par la disparition des plans (101) après oxydation en dessous de 1000°C).

L'introduction de défauts, accompagnés ou non de liaisons pendantes, au même titre que la présence variable de bords de plan, semblent donc être à l'origine d'une augmentation locale de la réactivité du système vis-à-vis de nombreuses espèces chimiques. Cette augmentation locale de réactivité est en réalité due à une modification locale de la densité des électrons  $\pi$ <sup>[46], [133], [134]</sup>. En d'autres termes, la présence de différents sites réactifs semble être directement liée aux différents types d'arrangement des atomes de carbone à la surface de ces matériaux (agencement spatial des atomes). L'existence de plusieurs distances C-C au niveau de la surface du matériau explique pourquoi les complexes actifs formés par l'approche d'une molécule d'O<sub>2</sub> au niveau de deux atomes de carbone appartenant à la surface ne revêtent pas les mêmes potentiels énergétiques. Cette différence de potentiel dépend en effet, de l'éloignement des atomes de carbones les uns par rapport aux autres, favorisant ou non la dissociation de la molécule d'O<sub>2</sub>.

#### 4.3.2. Dissociation de la phase oxydante lors de la chimisorption

Cette notion de dissociation de la phase gazeuse se caractérise par l'**Équation 1.8** dans le cas de l'oxydation sous oxygène pur et sec mais également par l'**Équation 1.11** dans le cas de l'oxydation sous CO<sub>2</sub> et par l'**Équation 1.12** dans celui de l'oxydation sous H<sub>2</sub>O. Dans ces deux dernières équations, les molécules d'eau et de dioxyde de carbone peuvent être dissociées et ainsi former des molécules de dioxygène complexifiant les réactions d'oxydation. En effet, la conséquence directe de cette observation est qu'à partir d'une certaine température, il faut prendre en compte la formation de molécules d'oxygène dans les différents mécanismes d'oxydation, et la question se pose alors sur la nature exacte de l'élément oxydant.

**Équation 1.11****Équation 1.12**

La chimisorption dissociative est un mécanisme postulé par de nombreux auteurs comme R. O. Lussow *et al.*<sup>[117]</sup>, P. J. Hart *et al.*<sup>[38]</sup> lors de l'étude de l'adsorption de l'oxygène ou encore R. C. Bansal *et al.*<sup>[135]</sup> sur l'adsorption d'hydrogène.

La chimisorption d'une espèce gazeuse peut suivre une loi de type Elovich (**Équation 1.13**) qui traduit l'évolution énergétique de la chimisorption en fonction du recouvrement de la surface<sup>[136]</sup>.

**Équation 1.13**

$$-R_{O_2} = \frac{dq}{dt} = b \cdot e^{(-aq)} \Rightarrow q = \frac{1}{a} \ln(1 + a \cdot b \cdot t)$$

avec :  $R_{O_2}$ , la vitesse de consommation de l'oxygène ;

$q$ , la quantité d'oxygène chimisorbé au temps  $t$  ;

$a$  et  $b$ , deux constantes.

Au cours de l'oxydation, des molécules de la phase gazeuse sont adsorbées sur la surface carbonée pour y former des complexes de surface. Au fur et à mesure que ces complexes se forment, le nombre de sites actifs disponibles diminue. Ainsi, en considérant que la réaction est du premier ordre par rapport à la pression partielle en oxygène et que l'écart par rapport à cette loi est du à la quantité de sites de chimisorption disponibles, alors la vitesse de consommation d'oxygène peut être décrite de la manière suivante :

**Équation 1.14**

$$-R_{O_2} = k_{O_2} \cdot P_{O_2} \cdot f(AAS)$$

avec :  $f(AAS)$ , une fonction traduisant l'évolution du nombre de sites actifs disponibles ;

$R_{O_2}$ , la vitesse de consommation de l'oxygène ;

$k_{O_2}$ , la constante de vitesse de la chimisorption ;

$P_{O_2}$ , la pression partielle en oxygène

Cette relation correspond en réalité à la vitesse spécifique de chimisorption de l'oxygène à la surface du carbone. Elle est alors décroissante avec l'augmentation de la fraction de surface recouverte (**Équation 1.15**).

**Équation 1.15**

$$V_a = \frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot (1 - \theta)$$

avec :  $V_a$ , la vitesse d'adsorption de l'oxygène ;

$k_a = k_{O_2}$ , la vitesse de consommation de l'oxygène ;

$\theta$ , la fraction de la surface recouverte au temps t.

La description de la fonction  $f(AAS)$  passe alors par la connaissance de l'interaction entre les molécules d'oxygène et la surface carbonée. D'après B. M. W. Trapnell<sup>[137]</sup>, ces interactions peuvent être décrites à l'aide des trois cas de figure suivants :

- L'adsorption moléculaire dans laquelle une molécule d'O<sub>2</sub> réagit simplement avec un site actif. La fonction  $f(AAS)$  peut alors être définie de la manière suivante (**Équation 1.16**) où  $TAS$  représente le nombre total de sites actifs disponibles pour un recouvrement nul de la surface et où  $TAS(1 - \theta)$  correspond à la proportion de sites actifs disponibles ;

**Équation 1.16**

$$f(AAS) = TAS(1 - \theta)$$

- L'adsorption dissociative de O<sub>2</sub> sur deux sites actifs adjacents formant deux oxydes immobiles. Dans ce cas, la fonction  $f(AAS)$  peut être décrite de la manière suivante (**Équation 1.17**). Ici, le terme  $(1-\theta) \cdot \frac{Z}{Z-\theta}$  (avec  $Z$  = le nombre de plus proches voisins) correspond à la probabilité que deux sites adjacents soient vacants. Par conséquent,  $f(AAS)$  est donc fonction de la probabilité que deux sites adjacents soient disponibles en même temps ;

**Équation 1.17**

$$f(AAS) = TAS(1-\theta) \cdot \frac{Z}{Z-\theta}(1-\theta) = TAS \frac{Z}{Z-\theta}(1-\theta)^2$$

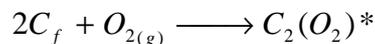
- L'adsorption dissociative de O<sub>2</sub> sur deux sites actifs adjacents formant deux oxydes mobiles.  $f(AAS)$  est ici aussi fonction de la probabilité que deux sites adjacents soient disponibles en même temps (**Équation 1.18**).

**Équation 1.18**

$$f(AAS) = TAS(1-\theta) \cdot (1-\theta) = TAS(1-\theta)^2$$

D'après leurs résultats, ces auteurs suggèrent que le mécanisme d'interaction entre O<sub>2</sub> et les sites actifs entre 450 et 625°C corresponde au troisième cas de figure. Ainsi, les molécules d'oxygène réagissent avec la surface du carbone pour former un état transitoire mobile au niveau de deux sites actifs adjacents (**Équation 1.19**) :

**Équation 1.19**



Cette molécule d'oxygène de surface se dissocie ensuite pour former deux complexes également mobiles selon l'**Équation 1.20**.

**Équation 1.20**



Plus récemment, P. J. Hart *et al.*<sup>[38]</sup> ont évalué l'énergie d'activation de cette chimisorption à 31 kJ·mol<sup>-1</sup> (7,4 kcal·mol<sup>-1</sup>). Toutefois, l'interprétation de l'oxydation du carbone n'est pas aussi simple et il faut prendre en compte d'autres considérations comme par exemple<sup>[22]</sup> :

- Le fait que les atomes de carbone très réactifs sur lesquels l'oxygène est initialement chimisorbé sont remplacés, au fur et à mesure de l'oxydation, par des atomes davantage liés au réseau graphénique et donc plus stables, réduisant ainsi la vitesse d'oxydation ;
- Le fait que l'oxydation accroît la surface accessible à la chimisorption, augmentant la vitesse d'oxydation.

#### 4.3.3. Site actif ou sites actifs ?

L'évolution de la chimisorption suivant une loi de type Elovich (**Équation 1.13**) peut également traduire le fait que plusieurs types de sites actifs présentant des énergies d'activation différentes soient présents à la surface réactive<sup>[136]</sup>. La détermination des sites d'adsorption est généralement basée sur l'adsorption de différents gaz à la surface de matériaux carbonés, conduisant à la détermination de ces lois comportementales de type Elovich<sup>[135]</sup> et permettant de remonter au nombre de sites actifs correspondant aux différents plateaux de saturation. La littérature met en évidence trois méthodes pour quantifier les surfaces actives<sup>[117]</sup>. La première développée par D. Graham<sup>[138]</sup> et D. W. L. Griffiths<sup>[139]</sup>, utilise la fin de l'isotherme d'adsorption de l'azote à 78K. La seconde, élaborée par F. H. Healy<sup>[140]</sup>, repose sur l'adsorption d'eau par des matériaux très graphitisés et contenant des oxydes de surface. Il suppose en outre, que l'eau ne peut être adsorbée que sur la fraction de la surface recouverte par l'oxygène. Enfin, la troisième méthode développée par N. R. Laine *et al.*<sup>[116]</sup> repose, quant à elle, sur la chimisorption de l'oxygène par des substrats carbonés à 300°C pendant 24h. Cette dernière technique a d'ailleurs été reprise par l'équipe de C. Vix-Guterl (chimisorption d'oxygène à 300°C sous 66Pa pendant 10h, sur un matériau préalablement nettoyé sous vide à 950°C)<sup>[146]</sup>. Toutes ces observations confirment le fait qu'il existe différents sites d'adsorption présentant des énergies d'activation différentes.

P. J. Hart *et al.*<sup>[38]</sup> après avoir mis en évidence la présence de deux types de sites d'adsorption, cherchent à confirmer l'hypothèse d'une chimisorption dissociative, à l'aide de traceurs isotopiques. Ainsi, en supposant que l'étape de dissociation participe à la limitation du phénomène d'adsorption, l'oxygène O<sub>2</sub><sup>16-16</sup> doit être adsorbé plus rapidement que l'oxygène O<sub>2</sub><sup>18-18</sup>. Cependant, bien que l'effet d'une cinétique isotopique ne soit pas établi pour des réactions hétérogènes gaz-solide, ils émettent l'hypothèse qu'il est possible d'appliquer la température limite de la réaction en phase gazeuse au processus où l'adsorption joue le rôle d'étape limitante. Ce modèle prévoit un effet isotopique de 6,3% et l'expérimentation faite sur un carbone pré-oxydé jusqu'à une perte de masse de 15,2% à l'aide d'un mélange isotopique inconnu à 200°C, conduit à un effet isotopique de 5,3 ± 1% (sur les sites d'adsorption lente)<sup>[135]</sup>. Cette observation confirme l'hypothèse d'un mécanisme d'adsorption dissociatif qui prend part dans la limitation de la cinétique. Ces auteurs ne tirent aucune conclusion sur l'effet isotopique au niveau des seconds sites d'adsorption mis en évidence lors de cette étude (sites d'adsorption rapide) à cause principalement de l'incertitude de la mesure.

Les observations réalisées par P. J. Hart *et al.* ne sont pas uniques. Très rapidement l'existence de plusieurs sites de chimisorption ont été mis en évidence par différents auteurs :

- K. Rideal et M. W. Wright<sup>[141]</sup> suggèrent qu'il existe trois types de sites actifs réagissant de manières différentes ;
- F. J. Long et K. W. Sykes<sup>[142]</sup> considèrent, d'après leurs études sur des matériaux identiques à ceux utilisés par les précédents, qu'il existe deux types de sites actifs. Les premiers participent lors de la réaction avec la vapeur d'eau et les autres réagissent avec le dioxyde de carbone ;
- H. A. Taylor *et al.*<sup>[143]</sup> ont travaillé sur la chimisorption de différents gaz sur différentes surfaces. Ils observent des comportements de type Elovich avec des changements de pentes brutaux qu'ils attribuent à la présence de différents types de sites adsorbants ;
- P. L. Walker *et al.*<sup>[135], [144]</sup> (Chimisorption de l'oxygène entre 100 et 575°C) mettent en évidence l'implication de plusieurs sites d'adsorption. La première étude porte sur la chimisorption de l'oxygène ( $7 \cdot 10^{-6}$  et  $7,6 \cdot 10^2$  Torr) entre  $-78$  et  $160^\circ\text{C}$  sur des matériaux carbonés présentant différents degrés de pré-oxydation. Elle aboutit à la détermination de 5 sites actifs de nature différente. La seconde étude, quant à elle, porte sur le même type de matériau (carbone graphitique) et met en évidence la présence de seulement quatre sites actifs d'adsorption de l'hydrogène. La différence en termes de nombre de sites actifs tient au fait que les cinétiques d'adsorption de l'hydrogène sont plus faibles que celles de l'oxygène. Ainsi, le cinquième type de site actif pour l'oxygène ne peut être observé que si la température d'essai de chimisorption est importante (vers  $700^\circ\text{C}$ ). Or, à ces températures, les réactions carbone-hydrogène sont trop rapides pour être convenablement mesurées (**Tableau 1.2** et **Figure 1.35**).

Site	Expérimental		Théorique <sup>[145]</sup>	
	$E$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	Distance C-C (Å)	$E$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	
I	5,7	3,62	9	
II	8,3	3,35	11	
III	18,4	2,84	19	
IV	30,4	2,46	28	
V	-	1,42	50	

**Tableau 1.2 : Comparaison entre les énergies d'activation théoriques et expérimentales obtenues pour la chimisorption de H<sub>2</sub> sur du graphite. (Tiré de R. C. Bansal *et al.*<sup>[135]</sup>).**

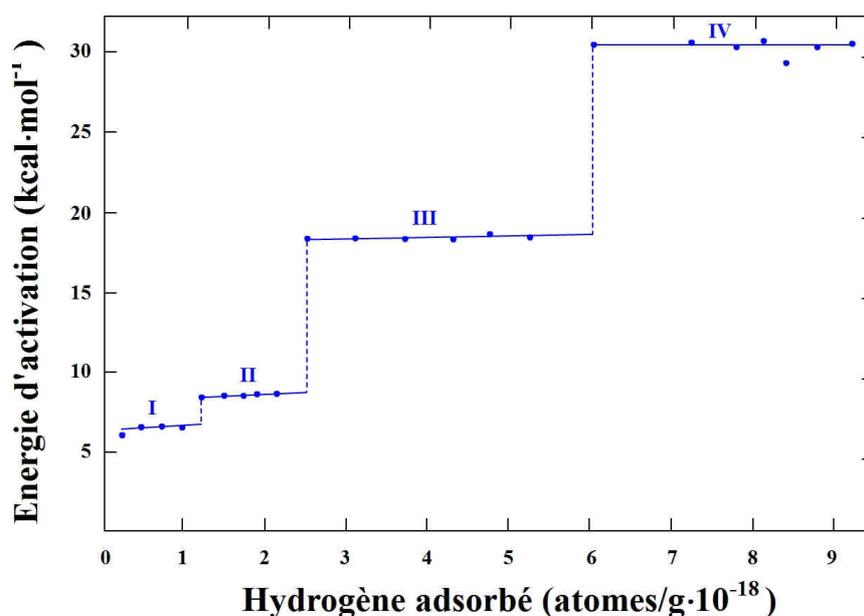


Figure 1.35 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction de la quantité d'hydrogène chimisorbée à la surface d'un graphite (Tiré de R. C. Bansal *et al.* [135]).

Le **Tableau 1.2** présente une comparaison entre les résultats obtenus à partir des calculs de mécanique quantique réalisés par A. Sherman et H. Eyring<sup>[145]</sup> et les résultats expérimentaux de Walker *et al.*<sup>[135]</sup>. Les distances de 2,46 Å correspondent aux distances caractéristiques des atomes présents sur les faces  $\{10\bar{1}1\}$  (face zigzag), les distances de 1,42 Å et de 2,84 Å correspondent, quant à elles, aux distances caractéristiques des atomes de carbone présents sur les faces  $\{11\bar{2}1\}$  (face armchair). Enfin, les distances de 3,62 Å et de 3,35 Å sont attribuables aux distances caractéristiques inter-feuillet (insertion d'atomes de carbone). La correspondance entre la théorie et l'expérimental est relativement bonne ; ceci confirme le concept selon lequel les espacements entre les atomes de carbone agissent de manière discrète sur la nature des sites actifs où les phénomènes d'adsorption peuvent avoir lieu. Plus généralement, la présence de plusieurs distances interatomiques agit sur les cinétiques d'adsorption des différents gaz.

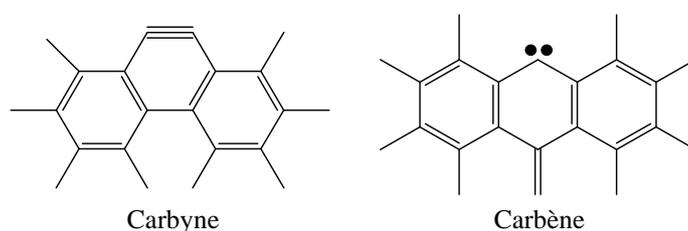
Les défauts structuraux décrits précédemment (les lacunes, les dislocations, la présence d'hétéroatomes...) constituent les sites actifs qui sont alors plus réactifs que les sites basaux. La réactivité du carbone est alors à corrélérer à son degré de cristallisation. Ainsi, plus l'ordre structural du carbone est faible, plus la teneur en sites actifs est élevée, augmentant par conséquent sa réactivité<sup>[146]</sup>.

#### 4.3.4. Localisation de la chimisorption : sites actifs et réactifs

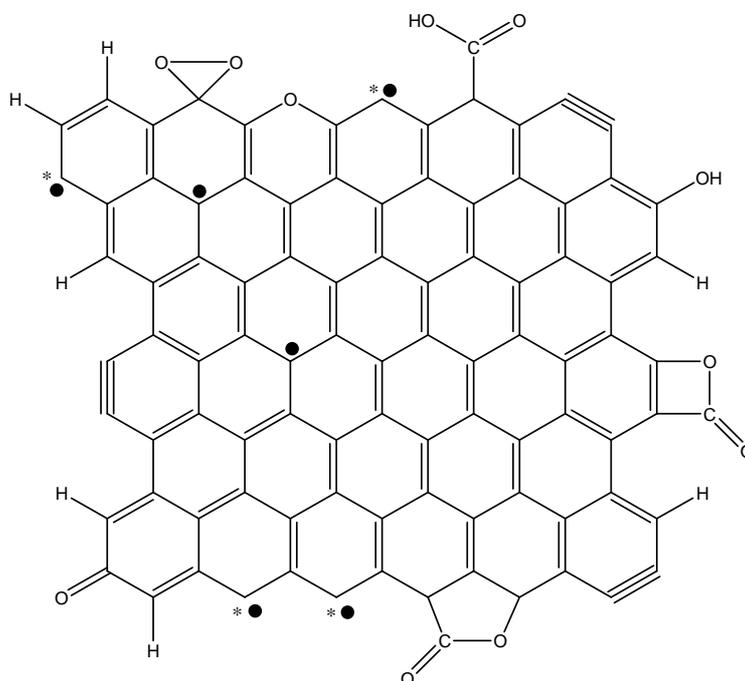
D'après L. R. Radovic et P. L. Walker<sup>[147]</sup>, la chimisorption ne se produit que sur une très faible portion de la surface du matériau. Ainsi, à 200°C, la chimisorption d'O<sub>2</sub> représente moins de 6 % de la surface totale, celles de H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O 4%, celle de CH<sub>2</sub> à peine 2 % et celle de N<sub>2</sub> presque 0,4 %. Les proportions de He et Ar chimisorbés sont, quant à elles, nulles<sup>[26]</sup>. Les travaux de J. Lahaye<sup>[148]</sup> sur la chimie de surface des carbones confirment ces observations. En effet, partant de la même hypothèse selon laquelle la chimisorption est dissociative à la surface des plans graphéniques et qu'un atome de carbone occupe une surface de 8,3Å<sup>2</sup>, il

détermine que la quantité d'oxygène chimisorbé à 300°C couvre 2,8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> soit environ 2,6 % de la surface totale. Une détermination similaire réalisée par R. C. Bansal *et al.*<sup>[135]</sup> sur l'adsorption d'hydrogène révèle que le maximum de recouvrement (par l'hydrogène) avoisine les 1,3 % de la surface totale.

L. R. Radovic<sup>[149]</sup> fait une distinction entre les deux terminologies et considère que les sites actifs correspondent aux atomes sur lesquels sont chimisorbées les molécules gazeuses alors que les sites réactifs sont ceux qui participent directement à la formation des produits. Ainsi, pour cet auteur, les atomes réactifs correspondent aux atomes de carbone de bords de plan de type carbène et carbyne sur lesquels viennent se fixer les atomes d'oxygène (**Figure 1.36**). Il précise également que la délocalisation électronique à la surface des plans graphéniques est directement liée à la taille, la forme et la connectivité des plans graphéniques mais aussi à la présence et l'abondance des fonctions de terminaison en présence. Les paires carbène-carbynes sont pour cet auteur d'une importance capitale dans la réactivité des carbones (**Figure 1.37**)<sup>[122]</sup>.



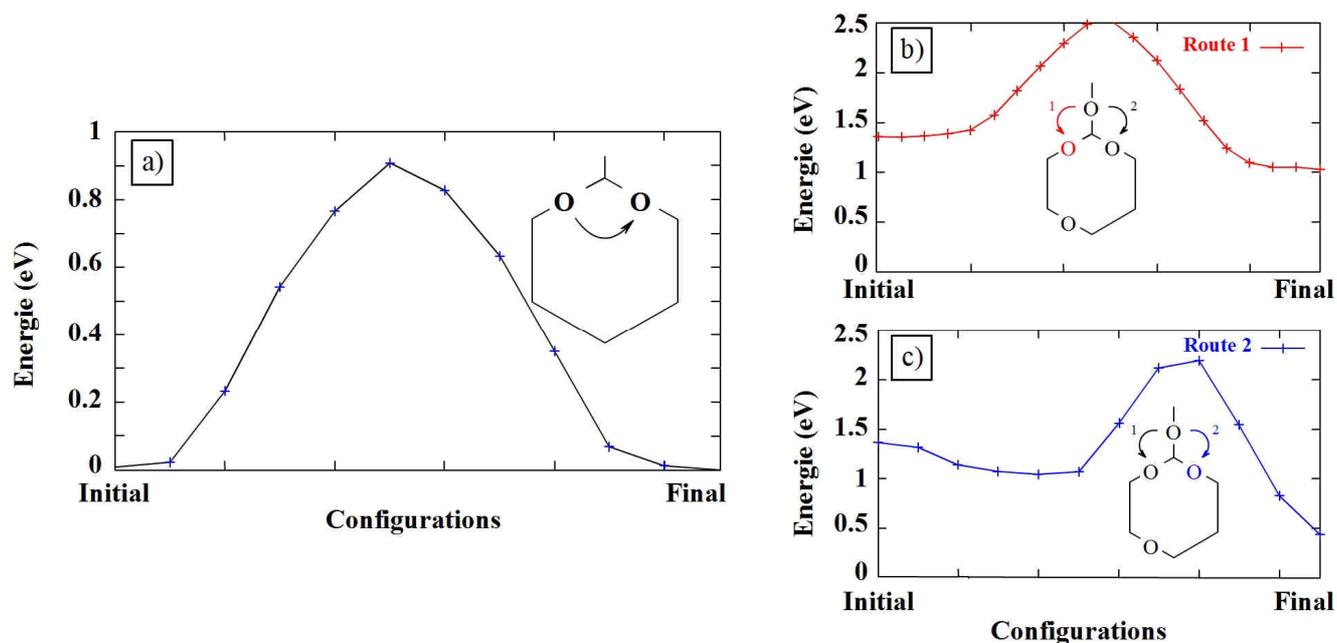
**Figure 1.36 : Illustration des fonctions carbynes et carbène. (Adapté de L. R. Radovic et B. Bockrath<sup>[122]</sup>).**



**Figure 1.37 : Représentation schématique des principaux sites actifs présents à la surface d'un plan graphénique. On y retrouve les paires d'électrons  $\sigma$  (\*) et  $\pi$  (•) au niveau des sites zigzag et la présence des triples liaisons carbyne au niveau des sites bateau. (Adapté de L. R. Radovic et B. Bockrath<sup>[122]</sup>).**

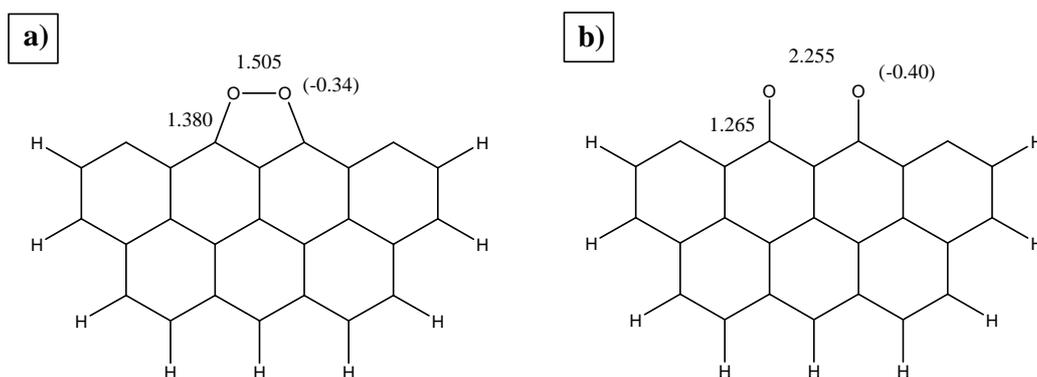
Enfin, la formation des sites réactifs semble pouvoir se faire selon deux mécanismes décrits par A. Montoya *et al.*<sup>[150]</sup> qui reposent toujours sur le principe décrit précédemment de la chimisorption dissociative :

- Le premier, qui est le plus répandu dans la littérature, débute par l'adsorption d'une molécule d'oxygène sur des atomes basaux très riches en électrons. Cette molécule se dissocie ensuite en deux atomes d'oxygène qui forment alors des structures époxydes à l'aplomb des liaisons C-C des cycles benzéniques<sup>[151]</sup>. Cette structure époxyde est la plus stable énergétiquement (**Figure 1.38 a**)<sup>[151], [152]</sup>. Les fonctions époxydes vont soit s'agencer les unes par rapport aux autres en respectant un minimum énergétique correspondant à des pontages en para des cycles benzéniques (**Figure 1.38 b**)<sup>[153], [149]</sup>, soit migrer vers les différents défauts et autres sites de bords<sup>[154]</sup>. La première approche permet d'expliquer les lignes d'oxydation observées lors de l'oxydation de HOPG fraîchement clivé par S. G. Chen *et al.*<sup>[153]</sup>. A. Incze *et al.*<sup>[155]</sup> décrivent également ce mécanisme et considèrent les atomes basaux comme des réservoirs d'oxydation des bords de plans et les atomes de bords comme des sites réactifs. J.-L. Li *et al.*<sup>[138]</sup> indiquent également que la présence de ligne de fonctions époxydes (en para) favorise l'ouverture des liaisons C-C afin de former des groupements éthers alors plus stables<sup>[156]</sup> ;



**Figure 1.38 : Barrière énergétique pour la migration d'une fonction époxyde à la surface d'un plan graphénique. La barrière énergétique est d'environ 0.9 eV (20 kcal·mol<sup>-1</sup>) a). Chemins énergétiques pour la migration en méta (barrière de 1,1 eV b) ou en para (barrière de 0.83 eV c) d'une fonction époxyde vers un benzène déjà fonctionnalisé (Calcul DFT C<sub>54</sub>H<sub>18</sub>). (Tiré de J.-L. Li *et al.*<sup>[153]</sup>).**

- Le second mécanisme, semble-t-il moins fréquent, repose, quant à lui, sur la chimisorption dissociative d'une molécule d'oxygène directement sur les sites de bords. Dans ce mécanisme, l'approche d'une molécule d'oxygène vers deux atomes de carbone adjacents conduit à la formation d'un hétérocycle à 5 atomes avec une exothermicité de 112 kcal·mol<sup>-1</sup>. Ce complexe étant instable à cause d'un excédent de charge de Mulliken, la liaison O-O grandit et passe de 1,5 à 2,25Å pour former deux complexes de type semi-quinone adjacents, et ce, avec une exothermicité de 44 kcal·mol<sup>-1</sup> (**Figure 1.39**).



**Figure 1.39 : Evolution de l'adsorption d'une molécule d'oxygène sur le bord d'un plan graphénique. Représentation des intermédiaires de réaction (Calcul DFT B3LYP utilisant 6-31G(d) basis set). (Tiré de A. Montoya *et al.*<sup>[150]</sup>).**

#### 4.3.5. Les complexes de surfaces

Si l'utilisation des isothermes d'adsorption permet à P. L. Walker d'introduire la notion de sites et de surfaces actives, elle n'offre cependant que peu d'informations sur leur nature chimique. C'est pourquoi l'utilisation des techniques de caractérisations appliquées en chimie organique ont toujours été un appui indispensable dans cette détermination (titration acido-basique, thermodésorption programmée (TPD), spectroscopie infra-rouge (FTIR), spectrométrie des photoélectrons (XPS), chromatographie en phase liquide (HPLC-inverse),...) dont un bref aperçu est développé ci-après.

Parmi les nombreux travaux sur la détermination des sites actifs et des complexes de surfaces, ceux de M. L. Studebaker *et al.*<sup>[157]</sup> sur l'étude de différents noirs de carbone mettent en évidence la présence de fonctions 1,4-quinones, carboxyliques et phénoliques et ceux de V. A. Garten et D. E. Weiss<sup>[158]</sup> réalisés sur différents carbones activés, montrent la présence de groupements quinones et hydroquinones. L'avènement de la spectroscopie et le perfectionnement des techniques de dosage permettent, la détermination d'un très grand nombre de complexes de surfaces (ouverts ou fermés) mettant en jeu les hétéroatomes présents dans la phase gazeuse. A ce titre et dans le cas de la chimisorption de l'oxygène, il est intéressant de citer les travaux de H. P. Boehm<sup>[31]</sup> ainsi que ceux de J. L. Figueiredo *et al.*<sup>[159]</sup> et plus récemment ceux de W. Shen *et al.*<sup>[160]</sup> sur l'étude et la détermination des différentes fonctions oxygénées présentes à la surface des carbones lors de leur oxydation (**Figure 1.40**).

Les hétéroatomes localisés principalement au niveau des bords de plan et des défauts gouvernent la chimie des carbones. Toutefois, parmi tous les groupements fonctionnels (oxygène, azote, hydrogène, soufre...), ceux qui découlent de la chimisorption de l'oxygène sont ceux qui engendrent les plus grandes modifications des propriétés physico-chimiques (réactivité chimique, adsorption, mécanique, électronique...)<sup>[145]</sup>.

A la suite de la migration de l'oxygène atomique sous forme de fonctions époxydes ou de sa formation directe au niveau des défauts, les complexes oxygénés de surface apparaissent, et leur départ sous forme gazeuse entraîne la dégradation du carbone<sup>[147]</sup>.

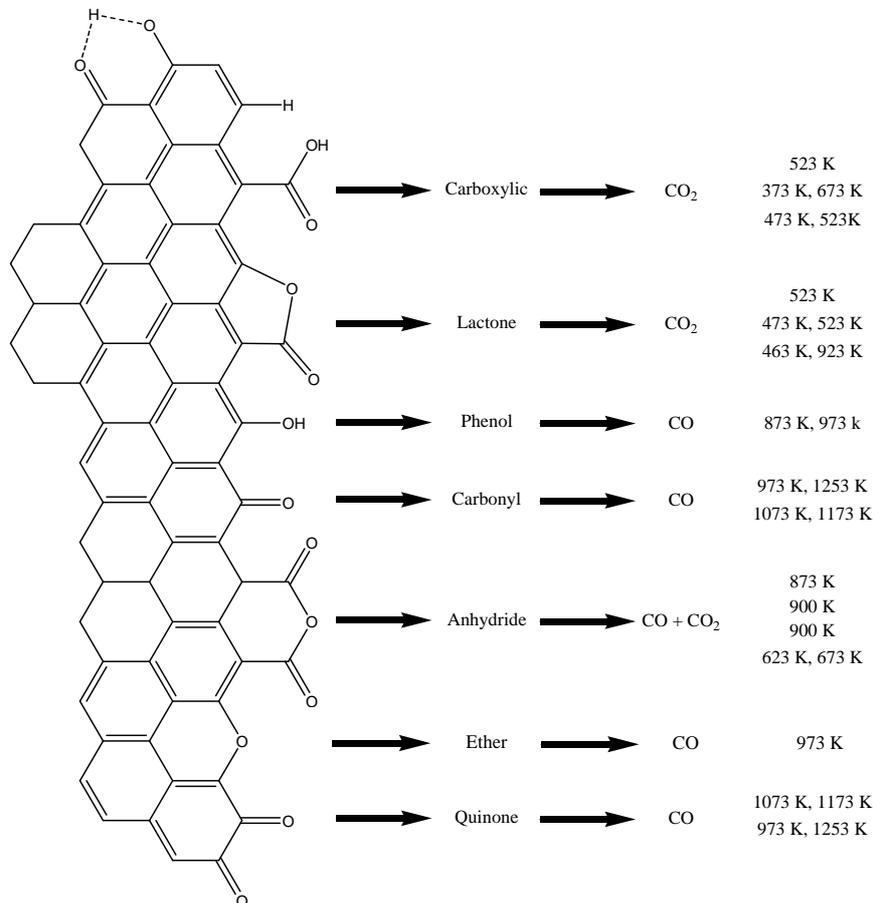


Figure 1.40 : Complexes oxygénés à la surface des carbones déterminés par TPD et température de désorption<sup>[159]</sup>.

#### 4.3.6. Les suivis de l'oxydation

##### 4.3.6.1. Généralités

La réactivité des matériaux carbonés dépend de l'existence et de la nature des sites actifs mais également de leurs réactivités qui passe inévitablement par l'étude de leur évolution au cours du temps. Le suivi de l'oxydation peut être réalisé par différents biais aussi bien directs qu'indirects. Parmi les premiers, l'étude des pertes de masse ou encore le suivi de l'évolution géométrique des échantillons et autres figures d'oxydation sont les plus représentatifs. Les seconds, quand à eux, correspondent à l'étude de l'évolution des groupements fonctionnels ou encore des phases gazeuses produites. Parmi toutes ces techniques, il est possible de citer la chromatographie gazeuse en phase inverse à dilution infinie et finie, les mesures d'énergie de surface (angle de mouillage...), la thermogravimétrie (ATG), la calorimétrie (DSC) ou encore la qualification et la quantification des sites actifs par titrage acido-basique (**Annexe 1 Partie 2.3.1.**), ILSS, FTIR (DRIFT - **Annexe 1 Partie 2.3.2.1.**), ESCA-XPS (**Annexe 1 Partie 2.3.2.2.**), RMN <sup>13</sup>C... . Un large panel d'utilisation de ces techniques et

de résultats qui en découlent est largement commenté dans les travaux de H. P. Boehm<sup>[31]</sup> (titration acido-basique, FTIR et XPS notamment).

La partie qui suit associée à l'**Annexe 2.3.**, décrit quelques unes de ces techniques et des résultats qui en découlent. Elle se concentre cependant sur les techniques les plus utilisées pour l'étude de la réactivité des matériaux carbonés.

#### 4.3.6.2. Les techniques physico-chimiques

##### 4.3.6.2.1. Le suivi des produits d'oxydation

D'après les **Équation 1.7** et **Équation 1.8**, l'oxydation des carbones sous oxygène sec conduit à la formation de mono et du dioxyde de carbone dont le rapport évolue en fonction de la température, de la nature et la pression partielle de la phase oxydante mais également de la nature des fonctions de surfaces inhérente à la structuration des matériaux<sup>[161]</sup>. Il faut ajouter à cela que la majorité du monoxyde de carbone est relargué avant 600°C alors que le dioxyde de carbone l'est majoritairement après (étude de la chimisorption de l'oxygène sur des noirs de carbone)<sup>[26]</sup>.

En outre, K. Skokova et L. R. Radovic constatent que le ratio CO/CO<sub>2</sub> décroît avec l'augmentation du degré de graphitisation du carbone<sup>[162]</sup>. Cette observation est en accord avec le fait que ce rapport est inversement proportionnel à la concentration en oxygène à la surface des plans basaux. En d'autres termes, le ratio CO/CO<sub>2</sub> est directement lié au rapport du nombre de sites de bords sur celui des sites basaux et donc directement lié aux longueurs de cohérence.

##### 4.3.6.2.2. Le suivi thermogravimétrique : ATG

La formation de produits primaires en cours de gazéification engendre une perte de masse du matériau facilement mesurable. L'utilisation d'une thermo-balance couplée ou non à un analyseur de gaz en sortie (spectrométrie de masse, FTIR...) permet de remonter aux différentes lois cinétiques de dégradation<sup>[163], [164], [165], [166]</sup>.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) peut se faire soit par palier, soit en montée continue. Cette deuxième déclinaison est plus longue car elle nécessite que l'équilibre thermodynamique s'établisse entre chaque  $\Delta T$  mais elle peut aboutir directement à la loi cinétique tant que l'évolution des surfaces n'est pas trop complexe.

Il est important de préciser que l'ATG n'offre pas directement d'information sur le développement et l'évolution des fonctions de surfaces mais simplement de la dégradation macroscopique de l'échantillon. Toutefois et moyennant certaines précautions (formation des groupements fonctionnels de surface spécifiques à la température d'essai), il est possible de réaliser des expérimentations ex-situ afin de caractériser l'évolution de ces groupements fonctionnels de surface à l'aide de l'XPS ou de la FTIR par exemple<sup>[167], [168]</sup>.

#### 4.3.6.2.3. Le suivi par thermodésorption programmée : TPD

Le couplage d'un four d'oxydation approprié avec un spectromètre de masse a permis le développement de la thermodésorption programmée. Cette technique qui nécessite de désorber au préalable les espèces susceptibles de perturber les mesures ( $H_2O$  notamment), est utilisée le plus souvent en montée continue de la température afin de suivre l'évolution des espèces désorbées. De plus, en postulant que la surface occupée par un atome d'oxygène est de  $8,3 \text{ \AA}^2$ , il devient possible de quantifier la teneur en sites actifs par mesure des quantités de CO et  $CO_2$  dégazées. En outre, et moyennant la connaissance de la température de dégradation des fonctions de surface (**Figure 1.40**), il devient alors possible de caractériser chimiquement et de quantifier les différents groupements fonctionnels en présence<sup>[146]</sup>.

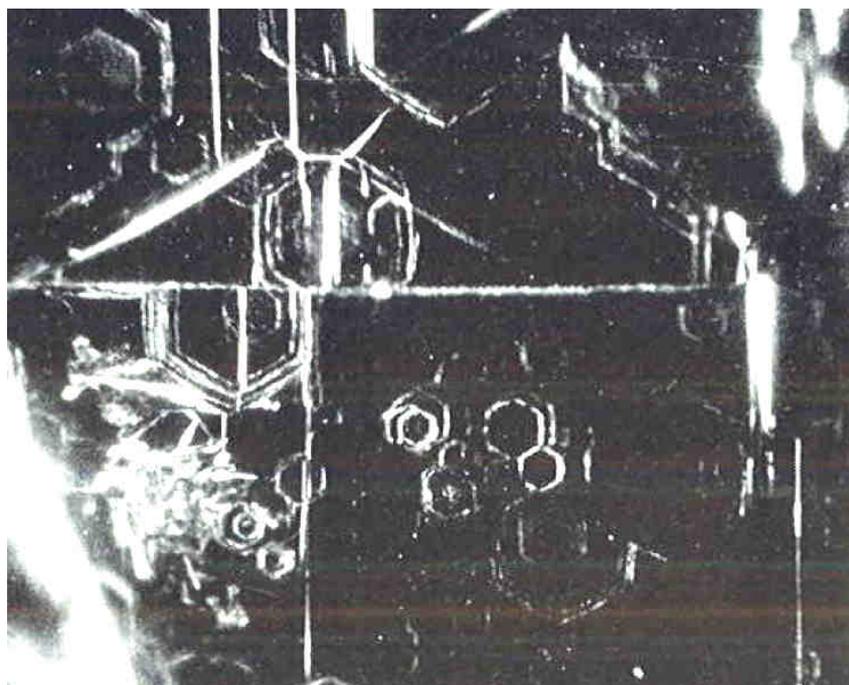
Parmi les nombreux auteurs à avoir travaillé sur cette technique, il est possible de citer les travaux de C. Vix-Guterl sur l'étude entre autre, du troisième corps apparaissant lors du freinage utilisant des disques de frein en C/C ainsi que ceux de R. T. Yang *et al.*<sup>[169], [152]</sup> qui ont contribué à la localisation des groupements fonctionnels ainsi qu'à la mise en évidence de structures époxydes à la surface des plans graphéniques (TPD couplée XPS).

#### 4.3.6.3. Les techniques microscopiques

Toutes ces techniques ne donnent qu'un aperçu limité du suivi de l'évolution des surfaces carbonées en cours d'oxydation. Pour compléter ces données et observer concrètement le recul des surfaces ainsi que la formation des figures d'oxydation, certains auteurs ont recours à la microscopie. La partie qui suit, bien que succincte, ne détaille pas directement les résultats obtenus par les différentes techniques mais davantage les informations qu'elles permettent d'obtenir. La confrontation des résultats expérimentaux obtenus par ces techniques est exposée dans la **Partie 4.4.**

##### 4.3.6.3.1. La microscopie optique

Au regard de la littérature, les premiers auteurs à avoir observé l'évolution ex-situ de figures d'oxydation semblent être J. M. Thomas et E. E. G. Hughes<sup>[170]</sup> au début des années 1960. Cette étude, portant sur l'oxydation sous oxygène du graphite (**Figure 1.41**), met en avant l'atout majeur de la microscopie lors de l'étude de l'évolution des surfaces (en cours d'oxydation par exemple). Elle met également l'accent sur la morphologie des figures d'oxydation ainsi que sur leur origine. Cette interrogation est retrouvée dans les travaux de B. McCarroll et D. W. McKee<sup>[171]</sup> qui utilisent la même méthodologie afin d'étudier l'impact de la phase gazeuse sur les différentes morphologies après oxydation.

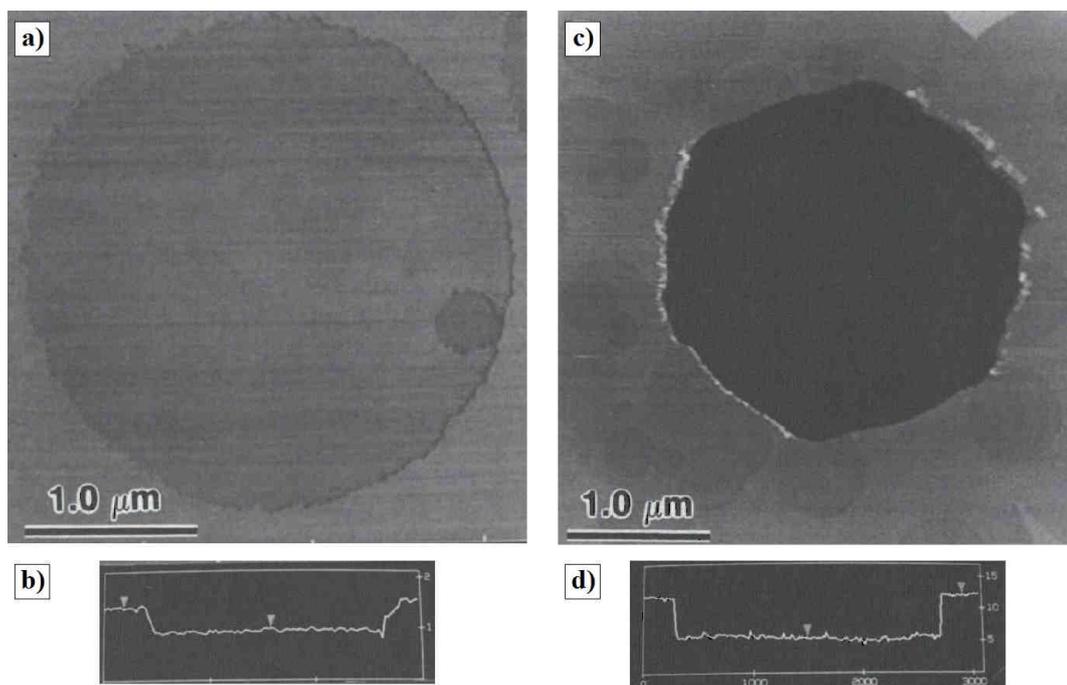


**Figure 1.41** : Micrographie optique d'un cristal de graphite oxydé sous oxygène à 846°C pendant 15 minutes (x 250). (Tiré de J. M. Thomas et E. E. G. Hughes<sup>[172]</sup>).

La microscopie optique est aujourd'hui supplantée par les techniques modernes et plus précises comme la microscopie à force atomique ou à effet tunnel d'un côté et les microscopies électroniques de l'autre.

#### 4.3.6.3.2. La microscopie à force atomique et à effet tunnel

La microscopie à force atomique (AFM) ou à effet tunnel (STM) offre un suivi plus précis de l'évolution latérale des figures d'oxydation mais également en profondeur. Le suivi de l'oxydation dans la troisième direction permet à certains auteurs comme notamment X. Chu et L. D. Schmidt<sup>[173]</sup> de différencier les cinétiques d'oxydation d'un seul plan de graphène d'un côté, et d'un paquet de plans de l'autre (**Figure 1.42**). Dans le premier cas, les figures d'oxydation apparaissent et se développent en adoptant une morphologie circulaire alors qu'elles sont hexagonales dans le second. L'énergie d'activation de l'oxydation latérale d'un mono-feuillet est de  $127 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  alors qu'elle n'est que de  $116 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour un multi-feuillet<sup>[2]</sup>. Outre cette différence énergétique mise en évidence sur du graphite, d'autres auteurs comme notamment F. Stevens *et al.*<sup>[174]</sup> montrent grâce à cette technique que l'oxydation multi-feuillet est trois fois plus rapide que celle se faisant sur un unique plan.



**Figure 1.42 :** a) et b) Cliché STM et profilométrie associée d'un trou circulaire généré dans un graphite (Oxydation sous oxygène à 600°C pendant 35 minutes). La profondeur du trou est de 0,35 nm soit un unique plan ; c) et d) Cliché STM et profilométrie associée d'un trou hexagonal généré dans un graphite (Oxydation sous oxygène à 650°C pendant 30 minutes). La profondeur du trou est de 6,66 nm soit une vingtaine de plans. (Tiré de X. Chu et L. D. Schmidt[2]).

#### 4.3.6.3.3. Les microscopies électroniques MEB et MET

Les microscopies électroniques à balayage et en transmission complètent le panel des techniques d'observation pouvant être utilisées pour la caractérisation des surfaces carbonées et leur suivi en cours d'oxydation. Ces techniques complémentaires balayent une large gamme de grandissement, permettant ainsi une caractérisation quasi complète de l'évolution structurale et morphologique des matériaux. La MEB permet une quantification du recul « macroscopique » des surfaces ainsi qu'une bonne caractérisation des morphologies des figures d'oxydation, la MET offre, quant à elle, des résultats davantage structuraux jusqu'à l'atome et permet une différenciation des cinétiques des différentes faces prismatiques rencontrées (zigzag et bateau). De plus, bien que la MEB soit plus facile d'utilisation, la MET a attiré l'attention d'un plus grand nombre de chercheurs à commencer par G. R. Hennig<sup>[175]</sup> qui a développé et utilisé la technique de dépôts nanométriques d'or (voire atomiques) afin de visualiser les figures d'oxydation et ainsi pouvoir remonter à une caractérisation de la réactivité anisotrope selon les différentes directions cristallographiques (anisotropie dans le plan par différenciation des réactivités des différentes faces prismatiques et perpendiculairement au plan) (**Figure 1.43**)<sup>[176]</sup>. Cette technique de décoration est très largement reprise par l'équipe de R. T. Yang<sup>[23]</sup>,<sup>[177]</sup>,<sup>[178]</sup>,<sup>[179]</sup> lors de leurs multiples études sur l'oxydation de graphite et autre HOPG sous divers phases gazeuses.

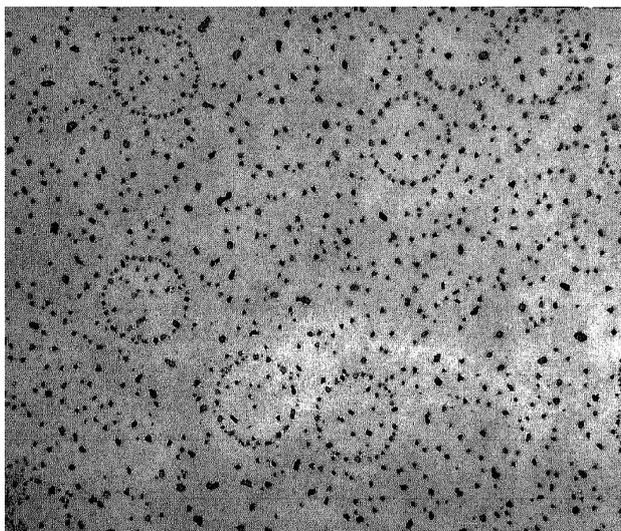


Figure 1.43 : Image MET d'une surface de graphite oxydée sous ozone à 72°C pendant 48 minutes. Les particules d'or viennent marquer les zones faillées (bords de trous par exemple). (Tiré de G. R. Hennig<sup>[176]</sup>).

#### 4.4. Influence de la texturation sur l'oxydation et morphologies des figures d'oxydation

##### 4.4.1. Généralités

Contrairement aux autres biais, les suivis par microscopie exposent d'une manière moins abstraite la problématique posée par ces travaux de thèse : l'origine des différences morphologiques des figures d'oxydation est en lien direct avec une hétérogénéité des réactivités locales, elle-même induite par une différence de texturation multi-échelle du matériau. Cette observation déjà constatée par N. Bach et I. Levitin<sup>[180]</sup> dans les années 1930 ne trouve toujours pas d'explication pertinente. Cette partie expose de manière succincte les résultats de la littérature relatifs à cette problématique.

L'hétérogénéité des réactivités au sein des matériaux carbonés est indéniablement due à leur anisotropie multi-échelle qui peut se décomposer de la manière suivante :

- L'anisotropie au sens large du terme qui caractérise la bi-dimensionnalité du graphite. Son évolution est directement liée à son aptitude à la graphitisation et notamment à celle du degré de graphitisation ;
- L'anisotropie mise en évidence par les travaux de N. Bach et I. Levitin<sup>[180]</sup>. Elle se localise au sein même du plan graphitique et se traduit par la différence de réactivité des différents bords de terminaison.

##### 4.4.2. Anisotropie Macroscopique

L'anisotropie macroscopique se traduit expérimentalement par l'oxydation préférentielle des atomes appartenant aux faces prismatiques (atomes de bord zigzag ou bateau par exemple) plutôt que ceux appartenant aux surfaces basales. Cette conclusion est issue des travaux de F. M. Lang *et al.*<sup>[181]</sup>, W. S. Horton<sup>[182]</sup> et G. R. Hennig<sup>[183]</sup>, consistant à mesurer la vitesse d'oxydation perpendiculairement et parallèlement au plan

graphitique sur des paillettes de pyrographite d'épaisseur la plus fine possible. La conclusion principale de ces études se résume par une récession latérale au moins 100 fois plus importante que la récession suivant l'épaisseur (absence de piquuration à la surface des échantillons)<sup>[22]</sup>. La notion de piquuration intervient très tôt chez ces mêmes auteurs qui semblent unanimes sur le fait qu'elle soit induite essentiellement par les défauts à la surface des plans graphéniques (modification locale du degré d'hybridation)<sup>[184], [185], [186]</sup>. D. Tandon *et al.*<sup>[187]</sup> confirment ces observations et ajoutent que la piquuration se forme là où il y a des dislocations, des micro-joints de grains et des lacunes ou encore à cause des impuretés.

#### 4.4.3. Anisotropie Méso et microscopique

Cette piquuration est à l'origine du second sens apporté au terme anisotropie. N. Bach et I. Levitin<sup>[180]</sup> et plus tard G. R. Hennig<sup>[184], [185]</sup> ainsi que E. E. G. Hughes et J. M. Thomas<sup>[13], [14], [1]</sup> observent au cours de leurs nombreux travaux (oxydation sous oxygène en particulier), la formation de trous de deux natures géométriques différentes : hexagonale et circulaire. L'explication de la formation de l'une ou l'autre des deux morphologies ne semble pour l'heure pas encore bien comprise et diverge d'un auteur à l'autre (influence de la température, de la nature et de la pression partielle de l'oxydant...). Toutefois, alors que les trous circulaires ne revêtent pas d'anisotropie particulière, il en va tout autrement pour les figures à morphologie hexagonale. En effet, les faces de la morphologie hexagonale présentent une orientation bien particulière qui dépend une fois encore de l'interprétation qu'en font les différents auteurs. Ainsi, alors que G. R. Hennig<sup>[22]</sup> semble n'avoir que des hexagones avec des bords zigzag sous oxygène pur, E. E. G. Hughes et J. M. Thomas<sup>[1]</sup> déclarent observer des hexagones avec des bords purement bateau. Ils ajoutent que la nature de l'oxydant (moléculaire ou atomique), la pression partielle et la température ou encore la profondeur de piquuration et la présence d'impuretés modifient la nature des atomes de bords de ces morphologies hexagonales.

Actuellement, le débat est toujours présent, bien que la tendance vise à considérer les bords bateau comme étant plus stables que les bords zigzag<sup>[9]</sup>. L'état des lieux présenté ci-après traite des données expérimentales et numériques d'une partie de la littérature, et reprend les résultats des auteurs les plus notoires dans l'étude de la stabilité des sites d'attaques, permettant d'expliquer les morphologies des figures d'oxydation observées.

##### 4.4.3.1. Influence de la nature de la phase gazeuse

La présence d'hydrogène entraîne la formation et le développement de morphologies hexagonales<sup>[1]</sup>. Plus particulièrement, l'hydrogène est responsable du ralentissement de la formation des trous hexagonaux qui ne présentent que des sites purement zigzag. B. McCarroll, D. W. McKee<sup>[171]</sup> précisent, à la suite de leur étude sur le suivi, par microscopie optique, de l'oxydation de graphite naturel, que de dihydrogène est inerte chimiquement avec le graphite entre 300 et 1200°C contrairement à l'hydrogène atomique qui favorise la formation et le développement des figures d'oxydation hexagonales entre 700 et 800°C<sup>[171]</sup>.

Les réactions sous eau présentent les plus faibles cinétiques ainsi que les plus fortes énergies d'activation ( $205 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[2], [188]</sup>. Par ailleurs, l'eau est susceptible de se dissocier à la surface du graphite pour former de l'hydrogène (Équation 1.12). Cet hydrogène favorise alors la formation et le développement de figures d'oxydation hexagonales à bords purement zigzag en accord avec les conclusions précédentes<sup>[189]</sup>. R. T. Yang explique la formation préférentielle de cette morphologie anisotrope par la stabilisation des sites zigzag consécutivement à la formation de liaisons C-H alors plus stables sur ce type de sites.

L'oxygène joue également un rôle différent suivant qu'il est sous sa forme moléculaire ou atomique. A ce titre, R. T. Yang<sup>[179]</sup> précise que l'attaque d'oxygène atomique au niveau d'un monoplan de graphite conduit, contrairement à celle sous oxygène moléculaire, à la formation de figures d'oxydation hexagonales dont les bords sont constitués uniquement d'atomes en conformation zigzag.

Enfin, G. R. Hennig<sup>[22]</sup> explique que la présence de catalyseurs solides lors de l'oxydation sous oxygène génère des figures d'oxydation dont les bords sont uniquement constitués d'atomes de carbone en conformation bateau et que sous  $\text{CO}_2$ , la présence d'espèces chlorées ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_4\text{C}$ ) permet de passer d'atomes de carbone de bord en conformation zigzag à des atomes de carbone en conformation bateau<sup>[22]</sup>.

#### 4.4.3.2. Influence de la pression partielle

La pression partielle de la phase gazeuse influe sur les cinétiques d'oxydation (mono et multi-plans), mais également sur les morphologies des figures d'oxydation. X. Chu et L. D. Schmidt<sup>[2], [3]</sup> mettent en évidence la présence de figures d'oxydation circulaires sous  $\text{NO}$  (4 kPa - 30 torr),  $\text{O}_2$ , (9,3 kPa - 70 torr) et  $\text{CO}_2$  (6,6 kPa - 50 torr). Il ajoute qu'en dessous de ces pressions partielles et systématiquement pour  $\text{H}_2\text{O}$ , les figures d'oxydation sont purement hexagonales.

#### 4.4.3.3. Influence de la température

La température est un facteur très influent notamment sur la morphologie des figures d'oxydation indépendamment de la nature de la phase gazeuse. X. Chu et L. D. Schmidt<sup>[2], [3]</sup> affirment, à ce titre, que les réactions d'oxydation à basses températures sont initiées au niveau des défauts présents à la surface des plans graphéniques (atomes basaux) pour former des trous de diamètres uniformes aussi bien circulaires qu'hexagonaux. Par ailleurs, ces trous n'affectent qu'un seul plan graphénique et leur évolution latérale dans le temps semble être linéaire. H. Chang et A. J. Bard<sup>[190]</sup> ajoutent qu'à  $650^\circ\text{C}$ , l'oxydation du HOPG conduit à l'initiation de figures d'oxydation de morphologie hexagonale et irrégulière. Ils précisent que ces trous deviennent circulaires dès lors que leur diamètre excède les 200 nm. La présence de figures d'oxydation revêtant une morphologie hexagonale à basses températures est contestée par J. R. Hahn<sup>[191]</sup>. De plus, ses essais d'oxydation sous oxygène moléculaire entre  $550$  et  $950^\circ\text{C}$  sur du HOPG révèlent qu'en dessous de  $875^\circ\text{C}$ , les figures d'oxydation apparaissent au niveau des défauts en adoptant une morphologie préférentiellement circulaire.

Avec l'élévation de la température, l'oxydation touche désormais l'ensemble des atomes de carbone exposés, augmentant de surcroît la cinétique apparente<sup>[2], [3], [191]</sup>. Outre les conclusions apportées par J. R. Hahn<sup>[191]</sup> qui n'observe pas d'évolution de la morphologie avec la température, il en va tout autrement pour d'autres auteurs comme H. Chang et A. J. Bard<sup>[190]</sup> ou encore E. E. G Hughes et J. M. Thomas<sup>[1]</sup>. Les premiers mettent en évidence qu'à 700°C, les figures d'oxydation dans le HOPG deviennent de plus en plus circulaires et qu'au-delà de 900°C, ces trous gagnent en profondeur en adoptant des morphologies coniques. Ils mettent également l'accent sur l'effet conjugué de la géométrie initiale et de la température sur la morphologie des figures d'oxydation. Les seconds, quand à eux, précisent que sous oxygène, l'élévation de la température permet de passer des trous hexagonaux présentant des faces bateau à des trous toujours hexagonaux mais présentant des faces purement zigzag (au-delà de 900°C), la transition entre ces deux régimes se faisant par un intermédiaire dodécagonal<sup>[192], [22]</sup>. Autrement dit, l'oxydation des sites zigzag se fait plus rapidement que celle des sites bateau. Ces mêmes auteurs déterminent d'ailleurs l'énergie d'activation des deux types de sites : 275 kJ·mol<sup>-1</sup> pour les bateau et 259 kJ·mol<sup>-1</sup> pour les zigzag<sup>[1]</sup>.

#### 4.4.3.4. Influence de la profondeur de piqûration

De nombreux auteurs considèrent une évolution de la morphologie des figures d'oxydation suivant que l'oxydation affecte un ou plusieurs plans. A ce titre, X. Chu et L. D. Schmidt<sup>[2], [3]</sup> différencient l'attaque mono et multi-plan. Ainsi, l'oxydation sous oxygène d'un monoplan conduit à la formation de trous circulaires et dès que l'attaque se fait en profondeur, les trous deviennent hexagonaux. Le suivi de l'évolution des figures d'oxydation sous oxygène par STM leur permet de déterminer l'énergie d'activation monoplan (127 kJ·mol<sup>-1</sup>) et multi-plan (116 kJ·mol<sup>-1</sup>)<sup>[2]</sup>. D. Tandon *et al.*<sup>[187]</sup> précisent ces observations grâce à leurs travaux sur l'oxydation de HOPG sous air. Pour ces auteurs, les trous sont initialement de géométrie circulaire et de taille nanométrique. Ensuite, dès que la profondeur d'oxydation est suffisante, les trous deviennent hexagonaux et micrométriques. Enfin, l'oxydation suivant la direction d'empilement des plans graphéniques est très faible par rapport à celle dans le plan.

D'après les travaux de H. Chang et A. J. Bard<sup>[190]</sup> sur l'oxydation de HOPG, la plupart des trous profonds se forment et se développent en adoptant une morphologie hexagonale, rejoignant ainsi les conclusions apportées par X. Chu et L. D. Schmidt<sup>[2], [3]</sup> et D. Tandon *et al.*<sup>[187]</sup>.

Cette dépendance de la cinétique en fonction de la profondeur des figures d'oxydation, est retrouvée chez d'autres auteurs comme F. Stevens et T. P. Beebe<sup>[174]</sup>. Pour ces auteurs, la vitesse d'oxydation multi-plan sous air est 3 fois plus rapide. Par ailleurs, les trous monoplans sont toujours circulaires<sup>[193]</sup>. Cette morphologie isotrope empêche la mesure des cinétiques relatives aux sites zigzag et bateau. Ils affirment également que les trous hexagonaux formés au sein d'un monoplan sont possibles en abaissant la pression partielle en oxygène ou en utilisant d'autres gaz. Ces trous ne présenteraient alors que des atomes zigzag.

Enfin, J. R. Hahn<sup>[191]</sup>, affirme, à la suite de ses études sur l'oxydation du HOPG sous oxygène moléculaire entre 550 et 950°C, que la piqûration se fait plan par plan. Il détermine également que la vitesse

d'oxydation dans le plan est 3 fois plus rapide que celle perpendiculaire, rejoignant ainsi les résultats de F. Stevens et T. P. Beebe<sup>[174]</sup>.

Les informations véhiculées par ces travaux sont très intéressantes sur le plan expérimental et révèlent que l'étude de l'oxydation des matériaux carbonés, même très proches du graphite, est une tâche très difficile qui requiert la prise en compte de nombreux paramètres (température, nature de/des oxydants, défauts...). Cette difficulté a alors amené certains auteurs à développer des approches numériques afin de mieux comprendre les observations expérimentales.

#### 4.4.4. Apport de la modélisation dans la compréhension des mécanismes d'oxydation

La modélisation de l'oxydation peut être réalisée à différentes échelles correspondant aux différentes échelles de la texturation :

- A l'échelle atomique des bords de plans, des défauts ou des atomes basaux ;
- A l'échelle du plan graphénique ;
- A l'échelle des paquets de plans (creusement dans la direction perpendiculaire, récession latérale des bords) ;
- A l'échelle méso et macroscopique correspondant au matériau ou encore au composite.

L'approche atomique a déjà été abordée dans ce Chapitre dans les **Parties 2.4** et **4.3.4.** Orientée le plus souvent vers la dynamique moléculaire pour calculer les forces d'interaction (ou le potentiel dont elles dérivent) par exemple, cette approche a permis d'étudier les réactions d'oxydation et plus particulièrement les interactions entre les espèces oxydantes et les atomes de carbones constituant les bords de plans, les défauts ou encore les carbones basaux<sup>[122], [149], [150], [151], [189]</sup>. De telles études ont d'ailleurs confirmé les mécanismes d'oxydation basés sur la chimisorption dissociative de l'oxygène à la surface des plans graphéniques, la formation de groupements époxydes mobiles, leur migration vers les défauts et enfin la formation de groupements fonctionnels à l'origine de la dégradation du matériau. Une telle approche a également permis d'estimer la stabilité des différents sites formant les différentes figures d'oxydation. A ce titre, A. Incze *et al.*<sup>[194], [195]</sup> estiment d'après leurs calculs *ab initio* que les sites bateau sont plus stables que les sites zigzag vis-à-vis de l'oxygène. Cette conclusion est confirmée par les travaux de S. E. Stein et R. L. Brown<sup>[196]</sup>.

L'utilisation de la dynamique moléculaire pour modéliser le comportement de plans graphéniques est encore impossible aujourd'hui compte tenu de la taille des éléments à modéliser. L'approche intermédiaire est alors réalisée le plus souvent par des modèles stochastiques basés sur des modèles de types Monte-Carlo Cinétique (KMC). De tels modèles initiés dans les années 1970 par C. Eklund<sup>[197]</sup> puis repris par E. F. Brown<sup>[198]</sup> et de F. Stevens *et al.*<sup>[199]</sup>, sont basés sur les probabilités relatives d'oxydation qu'ont les différentes conformations des atomes du carbone. Ces modèles permettent alors de modéliser la formation et le développement des figures d'oxydation à la surface de plans graphéniques numériques. E. F. Brown a d'ailleurs

mis en évidence, sur des maillages relativement petits, la formation de figure d'oxydation hexagonales ne présentant que des sites zigzag<sup>[198]</sup>. F. Stevens et T. P. Beebe<sup>[174]</sup> concluent, quant à eux, que si les atomes bateau sont plus réactifs que les atomes zigzag alors les figures d'oxydation ne présenteraient principalement que des atomes zigzag. Ils arrivent à la même conclusion si les sites zigzag sont plus réactifs que les sites bateau. Les figures d'oxydation hexagonales ne peuvent alors présenter que des atomes de carbone en conformations zigzag. Dans la situation intermédiaire où les deux sites ont la même réactivité, les figures d'oxydation comportent des bords irréguliers et non pas des bords lisses constitués uniquement de sites bateau<sup>[193]</sup>. D'un point de vue général, les résultats apportés par ces deux travaux ne mettent en évidence aucune influence de la température ou de la pression partielle de la phase oxydante sur la morphologie des figures d'oxydation, et ne donnent pas non plus d'information cinétique sur l'expansion des figures d'oxydation.

A une échelle supérieure à celle des motifs cristallins du graphite, le lien entre la structure du matériau carboné, comprise comme un assemblage composite de phases ayant des réactivités distinctes, sa rugosité et sa réactivité effective, a été l'objet de diverses recherches. Afin de disposer de conditions d'essai contrôlées, et inspirés par la similarité des morphologies rugueuses quelles que soient les conditions d'essais, J. Lachaud *et al.*<sup>[200]</sup> ont proposé d'examiner l'oxydation sous air sec d'un composite 3D C/C dans des conditions relativement douces. Ce protocole expérimental a permis de valider une approche de modélisation méso et macroscopique de la récession de la surface du composite<sup>[201]</sup>, connaissant les réactivités des constituants et leur arrangement spatial. Cette approche a permis d'identifier les réactivités des interphases fibre/matrice et fil/matrice par une méthode inverse basée sur la lecture de la morphologie. Elle a également été appliquée à des composites C/C employés dans les cols de tuyère de propulsion spatiale<sup>[202]</sup>. La modélisation s'est appuyée d'une part sur l'étude analytique de cas simples<sup>[203]</sup> et sur le développement de logiciels de simulation numérique (**Figure 1.44**). Deux codes ont été développés : un utilisant la méthode de Monte-Carlo / Marches Aléatoires pour traiter du transfert de gaz par mouvement Brownien<sup>[201]</sup>, un schéma pseudo-VOF (Volume Of Fluid) et une discrétisation en Marching Cube Simplifié<sup>[204]</sup> pour traiter du recul de la surface. Un deuxième code, traitant du transfert de masse en Volumes Finis et du recule de surface par méthode VOF et discrétisation PLIC de l'interface, a donné des résultats similaires<sup>[202]</sup>, en bonne adéquation entre eux et en accord avec les solutions analytiques dans des cas simples. Les principaux résultats de ces études sont les suivants :

- La rugosité d'une surface tend toujours vers une morphologie stationnaire sous flux constants.
- Les aspérités sont essentiellement dues à la différence de réactivité entre les divers constituants, les plus tendres reculant plus bas que les plus résistants ainsi qu'à la compétition entre le transfert dans le gaz et le transfert hétérogène : lorsque le transfert dans le gaz apporte une limitation, les morphologies stationnaires deviennent plus arrondies ;
- La réactivité effective du matériau dépend de plusieurs facteurs<sup>[205]</sup>. Elle varie pendant la période transitoire et suit la loi du maillon faible, qui est la plus défavorable, lorsque la diffusion n'est pas limitante et en régime permanent. Par contre, au début de l'ablation, sur une surface plane, elle peut suivre une loi de mélanges classique.

Une des limitations des calculs effectués est la non prise en compte du caractère fortement anisotrope de la vitesse de gazéification des carbones graphitiques. Un premier travail a été entrepris<sup>[206]</sup>, au cours duquel il est apparu que la vitesse de récession dans une direction perpendiculaire aux plans de graphène est « extrinsèque », c'est-à-dire qu'elle est liée à une piqûration par fluctuation de réactivité locale suivie d'une ouverture rapide des trous « mono-feuillets ». Le résultat est que la vitesse effective de recul sur un bloc de matériau dans la direction perpendiculaire est largement supérieure à la vitesse donnée en entrée dans le calcul. Ces travaux n'ont pas été achevés, car il y avait un manque de généralité du schéma numérique, la dépendance aux normales locales aux surfaces n'ayant pas été implémentée<sup>[1]</sup>.

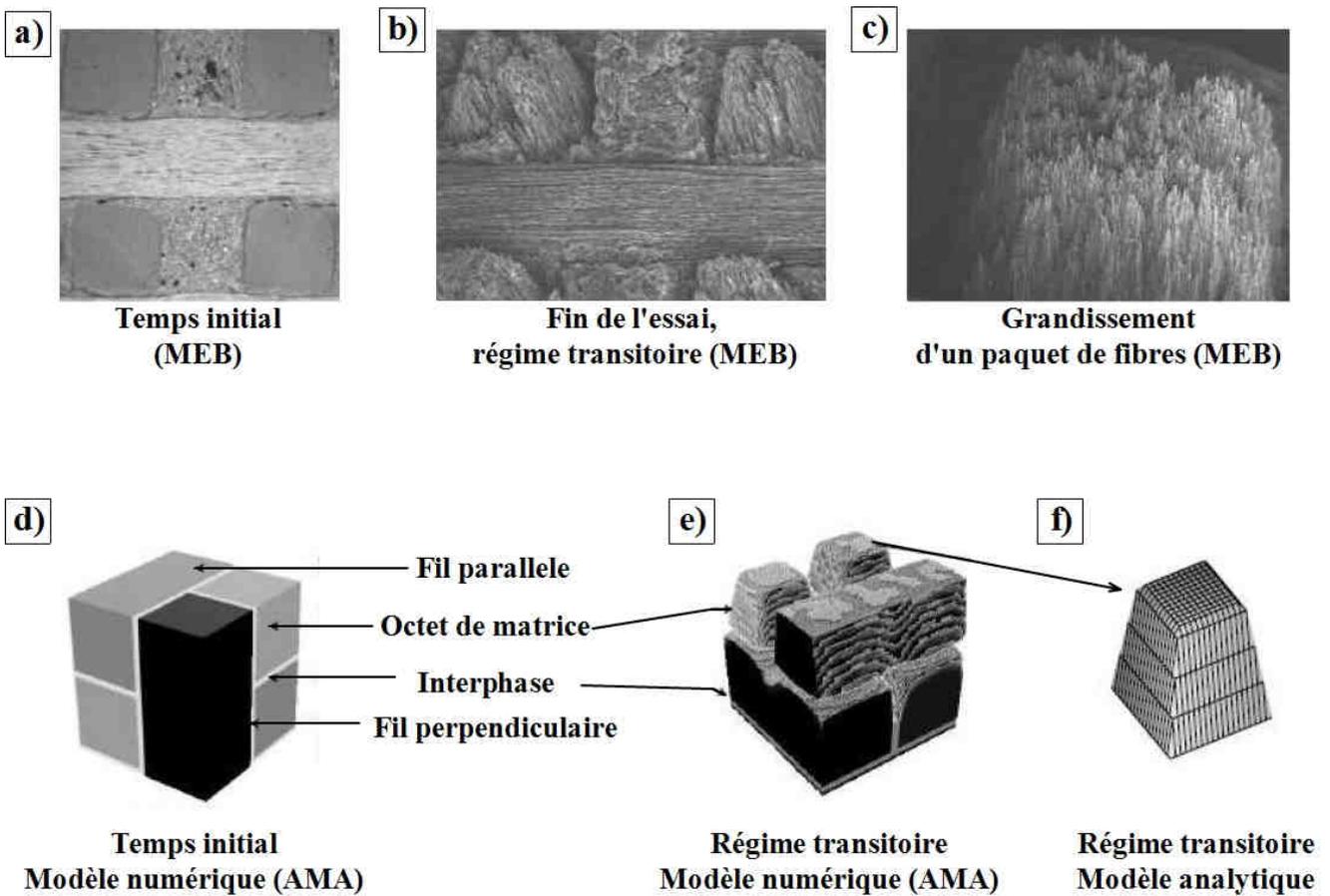


Figure 1.44 : Etude numérique et analytique de l'oxydation d'un composite 3D C/C : reproduction des morphologies observées<sup>[207]</sup>.

## Conclusion

L'étude bibliographique réalisée en amont de ces travaux de thèse révèle le nombre important de facteurs entrant en ligne de compte dans la texturation des matériaux carbonés et par voie de conséquence dans leur réactivité multi-échelle. Cette réactivité est au cœur d'un nombre conséquent de travaux de recherche révélant certaines lacunes et autres contradictions parmi lesquels, le suivi in-situ de l'oxydation a retenu notre attention. De telles études autorisent le suivi quantitatif de la formation et du développement des figures d'oxydation, étapes primaires de la dégradation des matériaux carbonés. En outre, le désaccord apparent sur l'influence des facteurs expérimentaux (Température et pression de la phase oxydante) et matériaux sur l'évolution de ces morphologies constitue une autre motivation au recours du développement de techniques de caractérisations in-situ.

Sur le plan numérique, la poursuite des travaux de E. F. Brown<sup>[198]</sup> et de F. Stevens *et al.*<sup>[199]</sup> semble tout à fait pertinente afin de répondre aux interrogations soulevées par l'approche expérimentale et notamment sur la stabilité des conformations des atomes de carbone à l'origine de la formation et du développement des différentes figures d'oxydation. Par ailleurs, compte tenu des modèles macroscopiques présents dans la littérature et développés notamment au sein du LCTS, il semble tout aussi intéressant de poursuivre cette approche afin de développer un modèle d'oxydation macroscopique capable de reproduire l'aspect anisotrope de ce mécanisme de dégradation.

## Références

- 
- [1] J. Lachaud, Thèse : *Modélisation physico-chimique de l'ablation de matériaux composites en carbone*, Université Bordeaux 1, N° ordre : 3291, 2006.
- [2] P. Mosnier, Thèse : *Evolution structurale d'un composite Carbone / Résine Phénolique lors du processus "assèchement - pyrolyse"*, Université Bordeaux 1, 2008.
- [3] A. Dekeyrel, Thèse : *Mise au point d'un procédé d'élaboration rapide de composites carbone/carbone haute densité*, Université de Bordeaux I, N° ordre : 4017, 2010.
- [4] Y. Aspa, Thèse : *Modélisation de l'ablation des composites C/C dans les tuyères*, INPT Toulouse, N° ordre : 2431, 2006.
- [5] M. Dumont, Thèse : *Composites C/C 3D densifiés par imprégnation/carbonisation de brai mésophasique*, Université Bordeaux 1, N° ordre : 2344, 2001.
- [6] C. Sauder, Thèse : *Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone*, Université Bordeaux 1, N° ordre : 2477, 2001.
- [7] J.-M. Vallerot, Thèse : *Matrice de Pyrocarbone : Propriétés, structure et anisotropie optique*, Université Bordeaux 1, N° ordre 2875, 2004
- [8] W. H. Glime, J. D. Gawley, *Oxidation of carbon fibers and films in ceramic matrixcomposites : a weak link process*, Carbon, 33(8), 1053-1060, 1995.
- [9] G. L. Vignoles, J. Lachaud, Y. Aspa, J.-M. Goyheneche, *Ablation of carbon-based materials : Multiscale roughness modelling*, Composites Science and Technology, 69 (9), 1470-1477, 2009.
- [10] J.-M. Goyhénèche, G. L. Vignoles, G. Duffa, *Homogénéisation thermique d'interfaces rugueuses. Principe et application à différentes rugosités périodiques*, Congrès Français de Thermique, Presqu'île de Giens, France, 25-28 Mai 2004, SFT, 6.
- [11] J. Lahaye, F. Louys, P. Ehrburger, *The reactivity of carbon-carbon composites*, Carbon, 28(1), 137-141, 1990.
- [12] G. Duffa, *Ablation, Monographie*, CEA, Le Barp, France, 1996.
- [13] P. Chassaing, *Mécanique des fluides*, Cépaduès, Paris, 450, 2000.
- [14] G. L. Vignoles, J. Lachaud, Y. Aspa, Chapter 16 *Environmental Effects : Ablation*, in *Ceramic Matrix Composites : Materials, Modeling, Technology and Applications*, Edited by N. P. Bansal and J. Lamon.
- [15] P. Delhaès, *Nomenclature des phases et matériaux carbonés*, synthèse pour le GFEC.
- [16] P. Glansdorff, I. Prigogine, *Structure, stabilité et fluctuations*, Ed. Masson, 1971.
- [17] A. G. Whittaker, *Carbon: A new view of its high-temperature behaviour*, Science, 200 (4343), 763-764, 1978.
- [18] J. Steinbeck, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, T. Venkatesan, D. C. Jacobson, *A Model for Pulsed Laser Melting of Graphite*, Journal of Applied Physics, 58 (11), 4374-4382, 1985.
- [19] F.P. Bundy, *Pressure-Temperature Phase Diagram of Elemental Carbons*, Physica A: Statistical Mechanics And Its Applications, 156 (1), 169-178, 1989.

- [20] F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, *The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994*, Carbon, 34 (2), 141-153, 1996.
- [21] J. M. Zazula, *On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Absorption of the LHC Beam*, LHC project note 78/97, 1997.
- [22] P. Delhaès, Chapitre 2 : *Le polymorphisme des phases cristallines*, dans Solides et matériaux carbonés 1 : phases carbonées et analogues, collection procédés et systèmes mécaniques dirigée par Pierre Devalan, Germes Science publication, Lavoisier, 44, 2009.
- [23] P. Delhaès, Chapitre 2 : *Le polymorphisme des solides carbonés*, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 41-82, 1997.
- [24] R. Setton, Chapitre 1 : *Le carbone, élément fondamental pour la recherche et ses applications*, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 1-39, 1997.
- [25] P. Bernier, S. Lefrant, Préambule, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, XI-XVIII, 1997.
- [26] J. D. Bernal, The Structure of Graphite, Proceedings of the Royal Society London A, 106 (740), 749-773, 1924.
- [27] O. Hassel, H. Mark, *Über die Kristallstruktur des Graphits*, Zeitschrift Für Physik, 25 (1), 317-337, 1924.
- [28] H. Lipson, A. R. Stokes, *The Structure of Graphite*, Proceedings of the Royal Society London A, 181 (A984), 101-105, 1942.
- [29] P. Delhaès, *Introduction aux matériaux composites*, Tome 2, 385, R. Naslain Ed., Edition du CNRS, 1985.
- [30] B. T. Kelly, *Physics of graphite*, Applied Science Publishers, 1981.
- [31] C. Mauguin, *Structure du graphite*, Bulletin de la Société française de minéralogie et de cristallographie, 49, 32-61, 1926.
- [32] G. Vaughan, Chapitre 6 : *Structures et liaisons du carbone dans ses états solides*, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 209-247, 1997.
- [33] J. C. Charlier, X. Gonze, J. P. Michenaud, *First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s)*, Carbon, 32 (2), 289-299, 1994.
- [34] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes properties, processing and applications*. Park Ridge, USA: Noyes, p. 45, 1993.
- [35] E. Sandré et F. Cyrot-Lackmann, Chapitre 8 : *Structure électroniques des formes carbonées à l'état solide*, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 275-325, 1997.
- [36] N. Emery, Thèse : *Intercalation dans le graphite des alcalino-terreux et de l'euporium en présence de lithium*, Université Henri Poincaré Nancy I, 2007.
- [37] F. Atamny, T. F. Fässler, A. Baiker, R. Schlögl, *On the imaging mechanism of monatomic steps in graphite*, Applied Physics A: Materials Science And Processing, 71 (4), 441-447, 2000.
- [38] P. J. Hart, F. J. Vastola, P. L. Walker Jr., *Oxygen chemisorption on well cleaned carbon surfaces*, Carbon, 5 (4), 363-371, 1967.
- [39] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *Structural Defects in Graphene*, ACS Nano, 5 (1), 26-41, 2011.
- [40] A. Oberlin, *Application of dark-field electron microscopy to carbon study*, Carbon, 17 (1), 7-20, 1979.
- [41] B. E. Warren, *X-ray diffraction study of carbon black*, The Journal Of Chemical Physics, 2 (9), 551-555, 1934.

- [42] B. E. Warren, *X-ray diffraction in random layer lattices*, Physical Review, 59 (9), 693-698, 1941.
- [43] M. Monthieux, Chapitre 4 : *Structures, textures et comportement thermique des solides polyaromatiques*, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 137-182, 1997.
- [44] S. S. Major Jr., J. C. Grosskreutz, *Thermal behavior of stacking faults in graphite platelets*, Journal Of Applied Physics, 37 (11), 4275-4277, 1966.
- [45] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphène, Nature Materials, 6 (3), 183-191, 2007.
- [46] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, *Direct evidence for atomic defects in graphene layers*, Nature, 430 (7002), 870-873, 2004.
- [47] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes*, Nano Letters, 8 (11), 3582-3586, 2008.
- [48] J. H. Warner, M. H. Rummeli, L. Ge, T. Gemming, B. Montanari, N. M. Harrison, B. Büchner, G. A. D. Briggs, *Structural transformations in graphene studied with high spatial and temporal resolution*, Nature Nanotechnology, 4 (8), 500-504, 2009.
- [49] Ç. Ö. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, C.-H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Graphene at the edge: Stability and dynamics*, Science, 323 (5922), 1705-1708, 2009.
- [50] H. Chang, A. J. Bard, *Observation and characterization by scanning tunneling microscopy of structures generated by cleaving highly oriented pyrolytic graphite*, Langmuir, 7 (6), 1143-1153, 1991.
- [51] M. M. Ugeda, I. Brihuega, F. Guinea, J. M. Gómez-Rodríguez, *Missing atom as a source of carbon magnetism*, Physical Review Letters, 104 (9), art. N° 096804, 2010.
- [52] A. J. Stone, D. J. Wales, *Theoretical studies of icosahedral C60 and some related species*, Chemical Physics Letters, 128 (5-6), 501-503, 1986.
- [53] L. Li, S. Reich, J. Robertson, *Defect energies of graphite: Density-functional calculations*, Physical Review B - Condensed Matter And Materials Physics, 72 (18), 1-10, 2005.
- [54] J. Ma, D. Alfè, A. Michaelides, E. Wang, *Stone-Wales defects in graphene and other planar  $sp^2$ -bonded materials*, Physical Review B - Condensed Matter And Materials Physics, 80 (3), art. N° 033407, 2009.
- [55] H. A. Jahn, E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*, Proceedings of the Royal Society London A, 161 (A905), 220-235, 1937.
- [56] M. H. Gass, U. Bangert, A. L. Bleloch, P. Wang, R. R. Nair, A. K. Geim, *Free-standing graphene at atomic resolution*, Nature Nanotechnology, 3 (11), 676-681, 2008.
- [57] A. A. El-Barbary, R. H. Telling, C. P. Ewels, M. I. Heggie, P. R. Briddon, *Structure and energetics of the vacancy in graphite*, Physical Review B - Condensed Matter And Materials Physics, 68 (14), art. N° 144107, 2003.
- [58] E. Kaxiras, K. C. Pandey, *Energetics of defects and diffusion mechanisms in graphite*, Physical Review Letters, 61 (23), 2693-2696, 1988.
- [59] A. V. Krasheninnikov, P. O. Lehtinen, A. S. Foster, R. M. Nieminen, *Bending the rules: Contrasting vacancy energetics and migration in graphite and carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters, 418 (1-3), 132-136, 2006.
- [60] G.-D. Lee, C. Z. Wang, E. Yoon, N.-M. Hwang, D.-Y. Kim, K. M. Ho, *Diffusion, coalescence, and reconstruction of vacancy defects in graphene layers*, Physical Review Letters, 95 (20), 1-4, 2005.
- [61] H. Terrones, M. Terrones, E. Hernández, N. Grobert, J.-C. Charlier, P. M. Ajayan, *New metallic allotropes of planar and tubular carbon*, Physical Review Letters, 84 (8), 1716-1719, 2000.
- [62] B. W. Jeong, J. Ihm, G.-D. Lee, *Stability of dislocation defect with two pentagon-heptagon pairs in graphène*, Physical Review B - Condensed Matter And Materials Physics, 78 (16), art. N° 165403, 2008.

- [63] P. Koskinen, S. Malola, H. Häkkinen, *Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair*, Physical Review B - Condensed Matter And Materials Physics, 80 (7), art. N° 073401, 2009.
- [64] P. Koskinen, S. Malola, H. Häkkinen, *Self-passivating edge reconstructions of graphene*, Physical Review Letters, 101 (11), art. N° 115502, 2008
- [65] M. T. Lusk, L. D. Carr, *Nanoengineering defect structures on graphène*, Physical Review Letters, 100 (17), art. N° 175503, 2008.
- [66] P. O. Lehtinen, A. S. Foster, A. Ayuela, A. Krashennnikov, K. Nordlund, R. M. Nieminen, *Magnetic properties and diffusion of adatoms on a graphene sheet*, Physical Review Letters, 91 (1), art. N° 017202, 1-4, 2003.
- [67] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *C60: Buckminsterfullerene*, Nature, 318 (6042), 162-163, 1985.
- [68] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, *Structural coherency of graphene on Ir(111)*, Nano Letters, 8 (2), 565-570, 2008.
- [69] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill, *An extended defect in graphene as a metallic wire*, Nature Nanotechnology, 5 (5), 326-329, 2010.
- [70] O. V. Yazyev, S. G. Louie, *Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries*, Physical Review B - Condensed Matter And Materials Physics, 81 (19), art. N° 195420, 2010.
- [71] S. Malola, H. Häkkinen, P. Koskinen, *Structural, chemical, and dynamical trends in graphene grain boundaries*, Physical Review B, 81 (16), art. N° 165447, 2010.
- [72] R. H. Telling, C. P. Ewels, A. A. El-Barbary, M. I. Heggie, *Wigner defects bridge the graphite gap*, Nature Materials, 2 (5), 333-337, 2003.
- [73] R. B. Heimann, J. Kleiman, N. M. Salansky, *Structural aspects and conformation of linear carbon polytypes (carbynes)*, Carbon, 22 (2), 147-156, 1984.
- [74] M. O'Keeffe, G. B. Adams, O. Sankey, *Predicted new low energy forms of carbon*, Physical Review Letters, 68 (15), 2325-2328, 1992.
- [75] S. Fahy, S. G. Louie, *High-pressure structural and electronic properties of carbon*, Physical Review B, 36 (6), 3373-3385, 1987.
- [76] I. V. Stankevich, M. V. Nikerov, E. G. Gal'pern, D. A. Bochvar, *Crystalline carbon allotropes: Relative stability and electronic spectra*, Journal Of Structural Chemistry, 28 (4), 542-547, 1988.
- [77] M. T. Yin, M. L. Cohen; *Will diamond transform under megabar pressures?*, Physical Review Letters, 50 (25), 2006-2009, 1983.
- [78] K. E. Spear, A. W. Phelps, W. B. White, *Diamond polytypes and their vibrational spectra*, Journal Of Materials Research, 5 (11), 2277-2285, 1990.
- [79] L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, D. Harris, *Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals*, Carbon, 39 (12), 1821-1833, 2001.
- [80] X. Bourrat, A. Oberlin, J. C. Escalier, *Microtexture and structure of semi-cokes and cokes*, Fuel, 65 (11), 1490-1500, 1986.
- [81] A. Fillion, Thèse : *Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques*, Université Bordeaux 1, N° Ordre 2168, 2000.
- [82] G. K. Williamson, W. H. Hall, *X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*, Acta Metallurgica, 1 (1), 22-31, 1953.
- [83] R. E. Franklin, *The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon*, Acta Crystallographica, 3, 107-121, 1950.
- [84] R. E. Franklin, *Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons*, Proceedings of the Royal Society London A, 209 (1097), 196-218, 1951.

- [85] J. Maire, J. Méring, Chapitre 2 : *Graphitization of soft carbons*, dans P. L. Walker Jr., Chemistry and physics of carbon vol 6, 125-190, M. Dekker Inc., New York, 1970.
- [86] D. B. Fischbach, Chapitre 1 : *The kinetics and mechanism of graphitization*, dans P. L. Walker Jr., Chemistry and physics of carbon vol 7, 1-105, M. Dekker Inc., New York, 1971.
- [87] D. B. Fischbach, Chapitre 2 : *The kinetics of graphitization*, dans P. L. Walker Jr., Chemistry and physics of carbon vol 7, 107-154, M. Dekker Inc., New York, 1971.
- [88] A. Dekeyrel, Thèse : *Mise au point d'un procédé d'élaboration rapide de composites Carbone/Carbone haute densité*, Université Bordeaux 1, N° ordre 4017, 2010.
- [89] E. R. Vorpagel, J. G. Lavin, *Most stable configurations of polynuclear aromatic hydrocarbon molecules in pitches via molecular modelling*, Carbon, 30 (7), 1033-1040, 1992.
- [90] B. E. Warren, Proceedings of the first and second conference on carbon, 49, University of Buffalo, New-York, 1956.
- [91] J. Méring, J. Maire, Chapitre 4 : *Aspects Structuraux de la graphitisation*, dans Les carbones Tome I, A. Pacault (dir.), 129-192, GFEC, Masson Ed. Paris, 1965.
- [92] A. Oberlin, *Carbonization and graphitization*, Carbon, 22 (6), 521-541, 1984.
- [93] R. E. Franklin, *The Structure of Graphitic Carbons*, Acta Crystallographica, 4 (3), 253-261, 1950.
- [94] F. G. Emmerich, *Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons*, Carbon, 33 (12), 1709-1715, 1995.
- [95] P. J. F. Harris, S. C. Tsang, *High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons*, Philosophical Magazine A, 76 (3), 667-677, 1997.
- [96] P. J. F. Harris, *Structure of non-graphitising carbons*, International Materials Reviews, 42 (5), 206-218, 1997.
- [97] P. J. F. Harris, *On Charcoal*, Interdisciplinary Science Reviews, 24 (4), 301-306, 1999.
- [98] M. Shibuya, M. Kato, M. Ozawa, P. H. Fang, E. Osawa, *Detection of buckminsterfullerene in usual soots and commercial charcoals*, Fullerene Science and Technology, 7 (2), 181-193, 1999.
- [99] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Intercalation compounds of graphite*, Advances In Physics, 30 (2), 139-326, 1981.
- [100] J. A. Viecelli, F. H. Ree, *Carbon particle phase transformation kinetics in detonation waves*, Journal Of Applied Physics, 88 (2), 683-690, 2000.
- [101] E. Fitzer, K. Mueller, W. Schaffer, Chapitre 5 : *The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon*, dans P. L. Walker, Chemistry and Physics of carbon, vol. 7, M. Dekker inc., New-York, 237-383, 1971.
- [102] J. Ph. Pfeiffer, R. N. J. Saal, *Asphaltic bitumen as colloid system*, Journal Of Physical Chemistry, 44 (2), 139-149, 1940.
- [103] F. C. Cowlard, J. C. Lewis, *Vitreous carbon - A new form of carbon*, Journal Of Materials Science, 2 (6), 507-512, 1967.
- [104] G. M. Jenkins, K. Kawamura, *Polymeric Carbons*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1976.
- [105] P. Dupel, X. Bourrat, R. Pailler, *Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse-CVI*, Carbon, 33 (9), 1193-1204, 1995.
- [106] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. L. Vignoles, F. Doux, *Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light*, Journal Of Materials Research, 15 (1), 92-101, 2000.
- [107] A. Oberlin, *Pyrocarbons*, Carbon, 40 (1), 7-24, 2002.
- [108] C. Sauder, Thèse : *Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone*, Université de Bordeaux 1, N° ordre 2477, 2001.

- [109] F. Doux, *La microscopie électronique en transmission au service des matériaux carbonés*. Analysis Magazine, 22 (1), 31, 1994.
- [110] X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais, R. Naslain, *The role of pentagons in the growth of laminar pyrocarbon*, Carbon, 39 ( ), 2369–2386, 2001.
- [111] L. Bonnetain, G. Hoynant, Chapitre 17 : *Oxydation des Graphites aux températures moyennes*, dans Les carbones Tomes II , A. Pacault (dir.), 129-192, GFEC, Masson Ed. Paris, 1965.
- [112] J. Serpinet, Thèse : *Contribution à l'étude de l'influence de la porosité sur la vitesse d'oxydation du carbone*, Université Nancy, 1956.
- [113] E. Wicke, H. H. Kopper, Journal de Chimie Physique, 58, 25-33, 1961. (Cité par L. Bonnetain et G. Hoynant[22]).
- [114] P. L. Walker Jr., H. A. McKinstry, J. V. Pustinger, *X-Ray Diffraction Studies on Carbon Gasification*, Industrial And Engineering Chemistry, 46 (8), 1651–1658, 1954.
- [115] P. L. Walker Jr., F. Rusinko Jr., L. G. Austin, *Gas Reactions of Carbon*, Advances In Catalysis, 11 (C), 133-221, 1959.
- [116] N. R. Laine, J. Vastola, P. L. Walker, Jr., *The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction*, Journal of Physical Chemistry, 67 (10), 2030-2034, 1963.
- [117] R. O. Lussow, F. J. Vastola, P. L. Walker, Jr., *Kinetics of oxygen interaction with graphon between 450 and 675°C*, Carbon, 5 (6), 591-602, 1967.
- [118] P. L. Walker Jr., R. C. Bansal, F. J. Vastola, *Studies on Ultra-Clean Carbon Surfaces I. Characterization of Surface Activity of Graphon by Room-Temperature Oxygen Chemisorption*, Structure And Chemistry Of Solid Surfaces, 81, 1-16, 1969.
- [119] I. W. Smith, *The intrinsic reactivity of carbons to oxygen*, Fuel, 57 (7), 409-414, 1978.
- [120] R. T. Yang, Chapitre 3 : *Etch-decoration electron microscopy studies of the gas-carbon reactions*, dans P. L. Walker Jr. and P. A. Thrower, Chemistry and physics of carbon vol. 19, 163-210, M. Dekker Inc., New York, 1984.
- [121] J. Lahaye, *The chemistry of carbon surfaces*, Fuel, 11 (6), 543-547, 1998.
- [122] L. R. Radovic, B. Bockrath, *On the chemical nature of graphene edges: Origin of stability and potential for magnetism in carbon materials*, Journal Of The American Chemical Society, 127 (16), 5917-5927, 2005.
- [123] H. P. Boehm, *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, Carbon, 40 (2), 145–149, 2002.
- [124] A. J. Groszek, *Graphitic and polar surface sites in carbonaceous solids*, Carbon, 25 (6), 717-722, 1987.
- [125] F. Lamouroux, Thèse : *Etude du comportement en environnement oxydant des matériaux composites 2D C/SiC*, Université Bordeaux 1, N° ordre 860, 1992.
- [126] E. Duvivier, Thèse : *Cinétique d'oxydation d'un composite carbone/carbone et influence sur le comportement mécanique*, Université Bordeaux 1, 1997.
- [127] F. Louys, Thèse : *Rôle des interfaces dans le mécanisme d'oxydation des composites carbone-carbone*, Université de Haute-Alsace, 1985.
- [128] L. Avril, F. Rebillat, *Relation entre texture et vitesse d'oxydation des fibres de carbone*, Poster.
- [129] P. Lefort, S. Valette, *Cinétique des réactions du solide à températures élevées : Notions de base et processus élémentaires*, Techniques De L'ingénieur, N° AF 3 688, 1-17, 2009.
- [130] J. E. Ingram, E. G. Austen, *Industrial carbon and graphite*, p. 19, Society of chemical Industry, London, 1957. (Cité par P. L. Walker et al.[26]).

- [131] F. H. Winslow, W. O. Baker, W. A. Yager, *Proc. 1st and 2nd Conf. on carbon*, University of Buffalo, p. 93, 1956. (Cité par P. L. Walker *et al.*[26]).
- [132] J. M. Thomas, Chapitre 3 : *Microscopic studies of graphite oxidation*, dans P. L. Walker Jr., *Chemistry and physics of carbon* vol. 1, 122-202, M. Dekker Inc., New York, 1965.
- [133] J. M. Carlsson, F. Hanke, S. Linic, M. Scheffler, *Two-Step Mechanism for Low-Temperature Oxidation of Vacancies in Graphene*, *Physical Review Letters*, 102 (16), art. N° 166104, 2009.
- [134] S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. R. Hahn, H. Kang, *Defect-Induced Oxidation of Graphite*, *Physical Review Letters*, 82 (1), 217-220, 1999.
- [135] R. C. Bansal, F. J. Vastola, P. L. Walker Jr., *Studies on ultra-clean carbon surfaces-III. Kinetics of chemisorption of hydrogen on graphon*, *Carbon*, 9 (2), 185-192, 1971.
- [136] H. Teng, C.-T. Hsieh, *Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperatures*, *Industrial And Engineering Chemistry Research*, 38 (1), 292-297, 1999.
- [137] B. M. W. Trapnell, *Chemisorption*, pp. 96-103, Academic Press, 1955. (Cité par R. O. Lussow *et al.*[117]).
- [138] D. Graham, *Geometric heterogeneity in the adsorption of nitrogen on graphitized carbon surfaces*, *Journal of Physical Chemistry*, 61 (10), 1310-1313, 1957.
- [139] D. W. L. Griffiths, W. J. Thomas, P. L. Walker Jr., *Effect of oxidation on the surface heterogeneity of some graphitized carbons*, *Carbon*, 1 (4), 515-523, 1964.
- [140] F. H. Healey, Y. Yung-Fang, J. J. Chessick, *The Detection of Hydrophilic Heterogeneities on a Carbon Surface*, *Journal Of Physical Chemistry*, 59 (5), 399-402, 1955.
- [141] E. K. Rideal, W. M. Wright, *CLXXXIV. - Low temperature oxidation at charcoal surfaces. Part I. the behaviour of charcoal in the absence of promoters*, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 127, 1347-1357, 1925.
- [142] F.J. Long, K.W. Sykes, *The Mechanism of the Steam-Carbon Reaction*, *Proceedings of the Royal Society London A*, 19, 377-399, 1948.
- [143] H. A. Taylor, N. Thon, *Kinetics of chemisorptions*, *Journal of the American Chemical Society*, 74 (16), 4169-4173, 1952.
- [144] R. C. Bansal, F. J. Vastola, P. L. Walker, Jr., *Studies on ultra-clean carbon surfaces. II. Kinetics of chemisorption of oxygen on graphon*, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 32 (2), 187-194, 1970.
- [145] A. Sherman, H. Eyring, *Quantum mechanics of activated adsorption*, *Journal Of The American Chemical Society*, 54 (7), 2661-2675, 1932.
- [146] J.-C. Rietsch, S. Saadallah, P. Jacquemard, J. Dentzer, R. Gadiou, C. Vix-Guterl, *Caracterisations physico-chimiques de composites c/c utilisés comme matériau de freinage : Chemical characterisation of c/c brakes*, *Recherche Du Grrt*, 121, 2006.
- [147] L. R. Radovic, P. L. Walker, Jr., R. G. Jenkins, *Importance of active sites in coal char and carbon gasification*, *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 28 (1), 1-5, 1983.
- [148] J. Lahaye, *The chemistry of carbon surfaces*, *Fuel*, 77 (6), 543-547, 1998.
- [149] L. R. Radovic, *Active sites in graphene and the mechanism of CO<sub>2</sub> formation in carbon oxidation*, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (47), 17166-17175, 2009.
- [150] A. Montoya, J. O. Gil, F. Mondragón, T. N. Truong, *Oxygen adsorption on nitrogen containing carbon surfaces*, *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47 (2), 424-425, 2002.
- [151] A.J. Bennett, B. McCarroll, R.P. Messmer, *Molecular orbital approach to chemisorption. II. Atomic H, C, N, O, and F on graphite*, *Physical Review B*, 3 (4), 1397-1406, 1971.

- [152] S. G. Chen, R. T. Yang, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, *A new surface oxygen complex on carbon: Toward a unified mechanism for carbon gasification reactions*, Industrial And Engineering Chemistry Research, 32 (11), 2835-2840, 1993.
- [153] J.-L. Li, K. N. Kudin, M. J. McAllister, R. K. Prud'Homme, I. A. Aksay, R. Car, *Oxygen-driven unzipping of graphitic materials*, Physical Review Letters, 96 (17), art. N° 176101, 2006.
- [154] S. R. Kelemen, H. Freund, *O<sub>2</sub> oxidation studies of the edge surface of graphite*, Carbon, 23 (6), 619 - 625. 1985.
- [155] A. Incze, A. Pasturel, C. Chatillon, *First-principles study of the atomic oxygen adsorption on the (0 0 0 1) graphite surface and dissolution*, Applied Surface Science, 177 (4), 226-229, 2001.
- [156] J. Nakamura, J. Ito, A. Natori, *Structural bistability of the oxygen-adsorbed graphene sheet*, Journal Of Physics: Conference Series, 100 (PART 5), art. N° 052019, 2008.
- [157] M. L. Studebaker, E. W. D. Huffman, A. C. Wolfe, L. G. Nabors, *Oxygen-containing groups on the surface of carbon black*, Industrial And Engineering Chemistry, 48 (1), 162-166, 1956.
- [158] V. A. Garten, D. E. Weiss, *The Quinone-Hydroquinone character of activated carbon and carbon black*, Australian Journal Of Chemistry, 8 (1), 68-95, 1954.
- [159] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon, 37 (9), 1379-1389, 1999.
- [160] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, *Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon*, Recent Patents on Chemical Engineering, 1 (1), 27-40, 2008.
- [161] K. Skokova, L. R. Radovic, *Role of carbon-oxygen complexes in the CO/CO<sub>2</sub> ratio during carbon oxidation*, The American Carbon Society, Proceedings – 23rd Biennial Conference, 1997.
- [162] K. Skokova, L. R. Radovic, *CO/CO<sub>2</sub> ratio in the products of the carbon-oxygen reaction*, The American Carbon Society, Proceedings – 22nd Biennial Conference, 1995.
- [163] F. Rodriguez-Reinoso, P. A. Thrower, P. L. Walker Jr., *Kinetic studies of the oxidation of highly oriented pyrolytic graphites*, Carbon, 12 (1), 63-70, 1974.
- [164] I. M. K. Ismail, P. L. Walker, Jr., *Detection of low temperature carbon gasification using DSC and TGA*, Carbon, 27 (4), 549-559, 1989.
- [165] S. Materazzi, *Thermogravimetry - Infrared spectroscopy (TG-FTIR) coupled analysis*, Applied Spectroscopy Reviews, 32 (4), 385-404, 1997.
- [166] F. Eigenmann, M. Maciejewski, A. Baiker, *Quantitative calibration of spectroscopic signals in combined TG-FTIR system*, Thermochemica Acta, 440 (1), 81-92, 2006
- [167] K. Nakamura, Y. Tanabe, M. Fukushima, Y. Teranishi, T. Akatsu, E. Yasuda, *Analysis of surface oxidation behavior at 500 °C under dry air of glass-like carbon heat-treated from 1200 to 3000 °C*, Materials Science And Engineering B: Solid-state Materials For Advanced Technology, 161 (1-3), 40-45, 2009.
- [168] F. Fanjul, M. Granda, R. Santamaria, R. Menendez, *On the chemistry of the oxidative stabilization and carbonization of carbonaceous mesophase*, Fuel, 81 (16), 2061-2070, 2002
- [169] Z. Pan, R. T. Yang, *Strongly bonded oxygen in graphite: Detection by high-temperature TPD and characterization*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 31 (12), 2675-2680, 1992.
- [170] E. E. G. Hughes, J. M. Thomas, *Topography of Oxidized Graphite Crystals*, Nature, 193 (4818), 838-840, 1962.
- [171] B. McCarroll, D. W. McKee, *The reactivity of graphite surfaces with atoms and molecules of hydrogen, oxygen and nitrogen*, Carbon, 9 (3), 301-304, 1971.
- [172] J. M. Thomas, E. E. G. Hughes, *Localized oxidation rates on graphite surfaces by optical microscopy*, Carbon, 1 (2), 209-210, 1964.

- [173] X. Chu, L. D. Schmidt, *Gasification of graphite studied by scanning tunneling microscopy*, Carbon, 29 (8), 1251-1255, 1991
- [174] F. Stevens, L. A. Kolodny, T. P. Beebe, Jr., *Kinetics of Graphite Oxidation: Monolayer and Multilayer Etch Pits in HOPG Studied by STM*, Journal Of Physical Chemistry B, 102 (52), 10799-10804, 1998.
- [175] G. R. Hennig, *Decoration of graphite surfaces for electron microscopy*, Applied Physics Letters, 4 (3), 52-55, 1964.
- [176] G. R. Hennig, *Anisotropic reactivities of graphite-I. Reactions of ozone and graphite*, Carbon, 3 (2), 107-108, (1965)
- [177] R. T. Yang, C. Wong, *Mechanism of single-layer graphite oxidation: Evaluation by electron microscopy*, Science, 214 (4519), 437-438, 1981.
- [178] C. Wong, R. T. Yang, *Inhibition and Catalysis of the Reaction of Steam on the Basal Plane of Graphite by Potassium Carbonate and Potassium Hydroxide*, Industrial And Engineering Chemistry Fundamentals, 23 (3), 298-303, 1984.
- [179] C. Wong, R. T. Yang, B. L. Halpern, *The mode of attack of oxygen atoms on the basal plane of graphite*, Journal of Chemical Physics, 78(6), 3325-3328, 1983.
- [180] N. Bach, I. Lewitin, *Über die Formänderung der Graphitkristalle beim Abbrand*, Colloid & Polymer Science, 68 (2), 152-157, 1934.
- [181] F. M. Lang, P. Magnier, C. Sella, J. J. Trillat, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 254, pp. 4114, 1962. . (Cité par L. Bonnetain et G. Hoynant[22]).
- [182] W. S. Horton, *Proc. 5th Conf. on Carbon*, Pergamon Press, 2, 233, 1961. (Cité par L. Bonnetain et G. Hoynant[22]).
- [183] G. R. Hennig, *Z. Elektrochem.*, 66, 629, 1962. (Cité par L. Bonnetain et G. Hoynant[22]).
- [184] G. R. Hennig, *Surface reactions of single crystals of graphite*, Journal De Chimie Physique, 58 (1), 12-19, 1961.
- [185] G. R. Hennig, M. A. Kanter, *Reactivity of Solids*, edit. by J. H. de Boer *et al.*, pp. 649 (Elsevier, 1961). (Cité par L. Bonnetain et G. Hoynant[22]).
- [186] G. Hughes, J. M. Thomas, H. Marsh, R. Reed, *Origin of etch pits on graphite surfaces*, Carbon, 1 (3), 339-340, 1964.
- [187] D. Tandon, E. J. Hippo, H. Marsh, E. Sebok, *Surface topography of oxidized hopg by scanning tunneling microscopy*, Carbon, 35 (1), 35-44, 1997.
- [188] X. Chu, L. D. Schmidt, *Reactions of NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> with the basal plane of graphite*, Surface Science, 268 (1-3), 325-332, 1991.
- [189] N. Chen, R. T. Yang, *Ab Initio molecular orbital study of the unified mechanism and pathways for gas-carbon reactions*, Journal Of Physical Chemistry A, 102 (31), 6348-6356, 1998.
- [190] H. Chang, A. J. Bard, *Scanning tunneling microscopy studies of carbon-oxygen reactions on highly oriented pyrolytic graphite*, Journal Of The American Chemical Society, 113 (15), 5588-5596, 1991.
- [191] J. R. Hahn, *Kinetic study of graphite oxidation along two lattice directions*, Carbon, 43 (7), 1506-1511, 2005.
- [192] E. E. G. Hughes, B. R. Williams, J. M. Thomas, *Etching of graphite surfaces with oxygen*, Transactions Of The Faraday Society, 58, 2011-2016, 1962.
- [193] F. Stevens, T. P. Beebe Jr., *Computer modeling of graphite oxidation : Differences between monolayer and multilayer etching*, Computers And Chemistry, 23 (2), 175-183, 1999.
- [194] A. Incze, A. Pasturel, C. Chatillon, *Ab initio study of graphite prismatic surfaces*, Applied Surface Science, 177 (4), 221-225, 2001.

- [195] A. Incze, A. Pasturel, C. Chatillon, *Oxidation of graphite by atomic oxygen: A first-principles approach*, Surface Science, 537 (1-3), 55-63, 2003.
- [196] S. E. Stein, R. L. Brown, *Chemical theory of graphite-like molecules*, Carbon, 23 (1), 105-109, 1985.
- [197] C. Eklund, M. S. thesis, University of Colorado, Boulder, Colo., 1976. (Cité par E. F. Brown<sup>[198]</sup>).
- [198] E. F. Brown, *Analyzing the oxidation of graphite using a microcomputer*, Computers And Chemistry, 12 (1), 27-37, 1988.
- [199] F. Stevens, T. P. Beebe Jr., Computer modeling of graphite oxidation : Differences between monolayer and multilayer etching, Computers And Chemistry, 23 (2), 175-183, 1999.
- [200] J. Lachaud, N. Bertrand, G. L. Vignoles, G. Bourget, F. Rebillat, P. Weisbecker, *A theoretical/experimental approach to the intrinsic oxidation reactivities of C/C composites and of their components*, Carbon, 45 (14) 2768-2776, 2007.
- [201] J. Lachaud, G. L. Vignoles, *A Brownian motion technique to simulate gasification and its application to C/C composite ablation*, Computational Materials Science, 44 (4), 1034-1041, 2009.
- [202] G. L. Vignoles, Y. Aspa, M. Quintard, *Modelling of Carbon-Carbon Composite Ablation in Rocket Nozzles*, Composites Science and Technology, 70 (9) 1303-1311, 2010.
- [203] J. Lachaud, Y. Aspa, G. L. Vignoles, *Analytical modeling of the steady state ablation of a 3D C/C composite*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 51 (9-10), 2614-2627, 2008.
- [204] M. Donias, G. L. Vignoles, C. Mulat, C. Germain, J.-F. Delesse, *Simplified Marching Cubes : an efficient discretization scheme for simulations of deposition/ablation in complex media*, Computational Materials Science, 50, 893-902, 2011.
- [205] G. L. Vignoles, J. Lachaud, Y. Aspa, M. Quintard, *Effective surface recession laws for the physico-chemical ablation of C/C composite materials*, 351-360 in Ceramics Engineering and Science Proceedings, Vol. 31, Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites V, Daytona Beach, FL, 2010. Edité par D. Singh, J. Salem, S. Mathur & T. Ohji. John Wiley & sons, New York, 2010.
- [206] J. Lachaud, Y. Aspa, G. Vignoles, J.-M. Goyhénèche, *3D modeling of thermochemical ablation in carbon-based materials: effect of anisotropy on surface roughness onset*, in ESA Publications, Vol. SP-616, Proceedings of the 10th International Symposium on Materials in a Space Environment. Edité par M. Dinguirard & J. Kleiman. ESA, Noordwijk, The Netherlands, 2006.
- [207] G. L. Vignoles, J. Lachaud, Y. Aspa, Chapter 16. *Environmental Effects: Ablation*. In “Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling, Technology and Applications”, Edited by : N. P. Bansal and J. Lamon.

# Chapitre II

*Matériaux d'étude  
et moyens expérimentaux*



## 1. Identification des matériaux d'étude

L'objectif de ce travail étant d'apporter une meilleure compréhension de la relation existant entre l'organisation structurale des matériaux carbonés et leur comportement thermochimique (i.e. leur résistance à l'ablation), la démarche adoptée ici est purement analytique. Elle se restreint à l'oxydation sous air sec et prend comme point de départ des matériaux carbonés proches du graphite contenant aussi peu de défauts que possible, pour aboutir à des matériaux plus complexes, davantage fautés et désorganisés. C'est pourquoi, les matériaux considérés dans cette étude sont principalement du HOPG et du PyroGraphite (PyG). Le HOPG présente une organisation structurale très proche de celle du graphite tout en étant très faiblement fauté. De plus, son anisotropie macroscopique quasi parfaite et son faible turbostratisme rend possible la caractérisation des propriétés thermochimiques perpendiculairement et parallèlement à l'empilement des plans graphéniques. Le PyG, quant à lui, est davantage fauté et autorise la quantification de l'influence des défauts et de l'organisation sur le comportement thermochimique des matériaux carbonés.

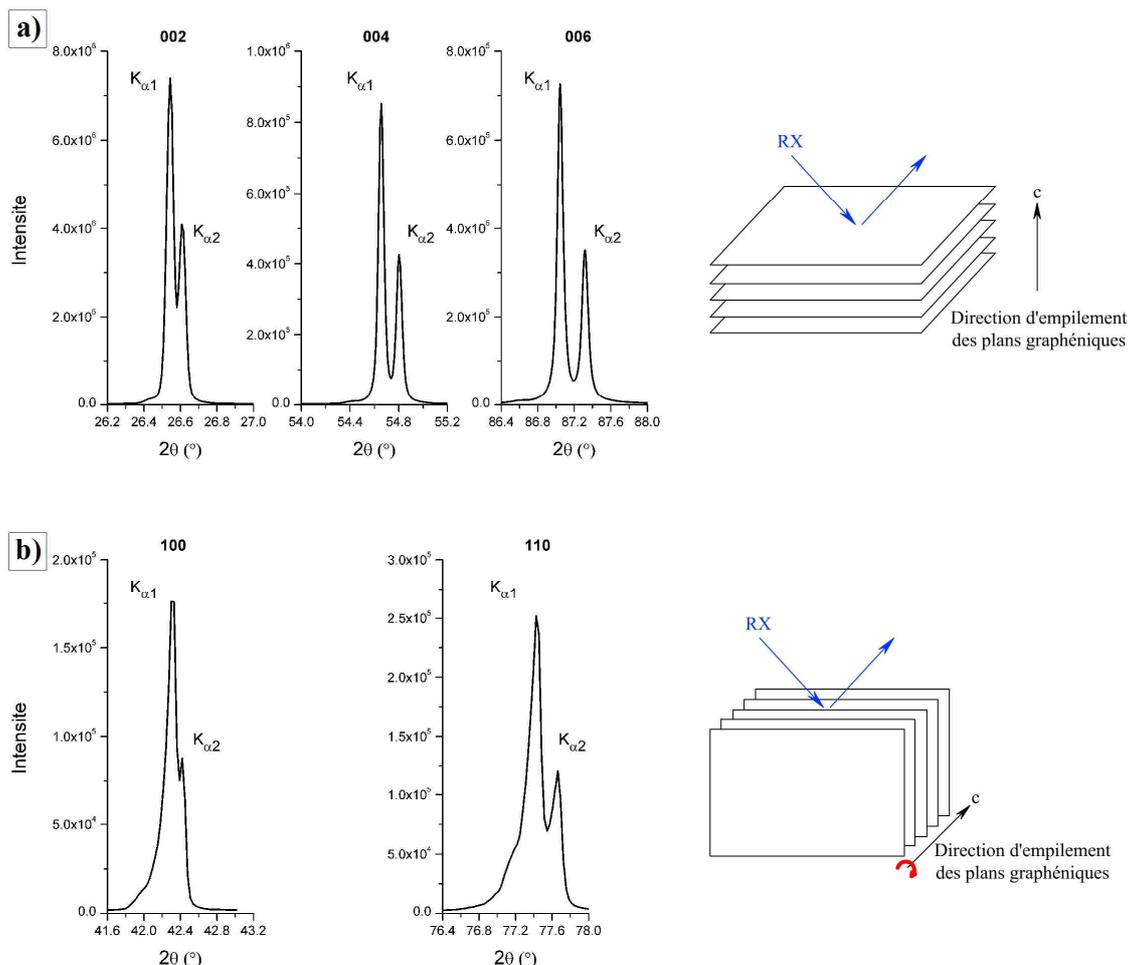
### 1.1. Le HOPG

#### 1.1.1. Généralités

Le HOPG utilisé dans cette étude provient de l'entreprise Mersen anciennement Carbone Lorraine. L'élaboration de ce matériau consiste en un chauffage au-delà de 3300 K sous haute pression d'un matériau carboné très fortement graphitable (référence IUPAC). La désorientation entre les plans graphéniques y est de moins de 1°. Par ailleurs, de par ses faibles propriétés mécaniques, le HOPG présente une grande aptitude au clivage, rendant sa manipulation très délicate et expliquant son coût de fabrication élevé. Le fournisseur ne donne pas de valeur précise de sa densité, mais une caractérisation par pycnométrie hélium donne une valeur de  $2,25 \pm 0,01$ .

#### 1.1.2. Informations structurales : DRX

Le diffractomètre utilisé est un BRUKER type D8 Advance avec une source de rayons X en cuivre. Les diffractogrammes présentés en **Figure 2.1** témoignent de la forte anisotropie de ce matériau. En effet, la réponse perpendiculairement et parallèlement à l'empilement des plans graphéniques sont complètement décorrélables (les diffractions propres à chacune des deux orientations n'apparaissent que sur leur diffractogramme respectif), impliquant une anisotropie macroscopique parfaite du matériau. En d'autres termes, le diffractogramme réalisé parallèlement à la direction d'empilement des plans (**Figure 2.1 a**) ne révèle que les diffractions 002, 004 et 006, alors que le diffractogramme obtenu perpendiculairement à l'empilement des plans graphéniques (**Figure 2.1 b**) met en évidence toutes les autres diffractions. Par ailleurs, les pics de diffractions sont très fins et leur largeur est quasiment identique à la largeur instrumentale. Cette caractéristique est révélée par la présence, sur les diffractogrammes, des pics  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  pour chaque pic de diffraction.



**Figure 2.1 : Diffractogramme du HOPG réalisé perpendiculairement et parallèlement à l'empilement des plans graphéniques ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$ ).**

Le premier diffractogramme permet la détermination de la distance moyenne  $d_{002}$  à  $3,355 \pm 0,001 \text{ \AA}$  (Tableau 2.1), ainsi que la détermination de la longueur de cohérence  $L_c$ . Cette valeur indique que les domaines sont de dimensions quasi-infinies et que le HOPG ne présente aucune microdéformation (Equation 3 de Williamson-Hall Chapitre I Partie 3.1.2.). Enfin, la forte symétrie des pics associés aux diffractions (100) et (110) révèle l'absence de turbostratisme au sein de ce matériau. Cette caractéristique est quantifiable par l'intermédiaire du paramètre  $g$  qui décrit, à l'aide la distance  $d_{002}$ , l'écart par rapport à un empilement cristallographique parfait (Equation 4 Chapitre I Partie 3.1.3.3.2.). Ce paramètre vaut 0,98 pour le HOPG, confirmant ainsi la quasi-absence d'un turbostratisme.

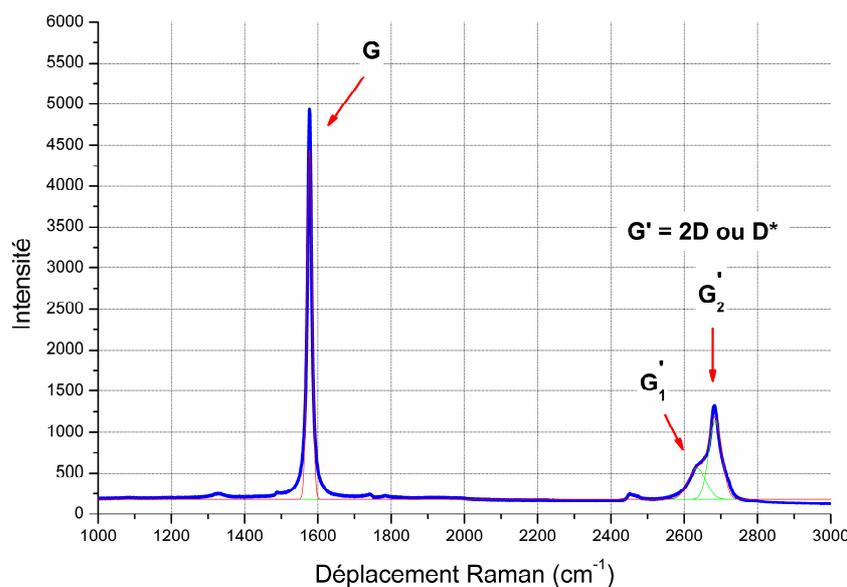
Pic	2θ (°)	FWHM (°)	Largeur Instrumentale (°)	2θ corrigé (°)	$d_{002}$ (Å)	$L_c$ (nm)
002	26.54	0.0447	0.0409	26.54	3.3555	1121.66
004	54.66	0.0533	0.0509	54.66	3.3558	1905.89
006	87.05	0.0734	0.0774	87.05	3.3557	-1333.19

**Tableau 2.1 : Récapitulatif des informations obtenues à partir du diffractogramme X du HOPG.**

### 1.1.3. Défauts structuraux : Spectroscopie RAMAN

La caractérisation des défauts par spectroscopie Raman (Spectromètre Labram HR de JOBIN YVON HORIBA, source He/Ne 632 nm, résolution latérale de  $1\mu\text{m}$  et de quelques centaines de nanomètres en profondeur) (**Figure 2.2**) révèle la très faible intensité des bandes D à  $1350\text{ cm}^{-1}$  et D' à  $1620\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des défauts de structure et principalement des défauts de type bords de plan<sup>[1]</sup>

<sup>[1]</sup>. En outre, la présence d'une bande G fine et intense (largeur à mi-hauteur de  $14 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ ) à  $1576 \pm 1\text{ cm}^{-1}$  associée au réseau de carbone d'hybridation  $\text{sp}^2$  et à l'absence des bandes à  $1333\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1850\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux liaisons de type  $\text{sp}^3$  et sp, confirment la texturation lamellaire et  $\text{sp}^2$  quasi parfaite de ce matériau<sup>[1]</sup>. Enfin, la présence du massif entre  $2500$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$  apparaissant dans la zone de résonance du second ordre du mode D (bande 2D) traduit l'état de symétrie tridimensionnel du réseau carboné (selon l'axe d'empilement). La notation G' au lieu de 2D ou D\* (confusion avec la symétrie bidimensionnelle) est ici préférée, puisque ce massif apparaît même pour des matériaux exempts de défaut comme c'est le cas ici<sup>[2], [3], [4]</sup>. Plus précisément, la bande G'<sub>1</sub> est un mode spécifique de vibration en présence d'un seul plan graphénique alors que la bande G'<sub>2</sub> correspond à une double résonance induite par la présence d'un empilement de plans de graphène. Ainsi, pour un plan graphénique isolé, seule la bande G'<sub>1</sub> est visible et l'intensité de la bande G'<sub>2</sub> croît au fur est à mesure que la cohérence d'empilement dans la troisième direction prend de l'ampleur. Dans le cas présent ces deux bandes sont centrées sur  $2634 \pm 3\text{ cm}^{-1}$  et  $2684 \pm 1\text{ cm}^{-1}$  avec des largeurs à mi-hauteur respectives de  $48 \pm 4$  et  $37 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité relative de la bande G'<sub>2</sub> est par ailleurs nettement supérieure à celle de la bande G'<sub>1</sub>, signe que la cohérence de l'empilement des plans graphéniques est très bonne.



**Figure 2.2 : Spectre Raman moyen réalisé sur 10 mesures faites à la surface d'un échantillon de HOPG ( $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632\text{ nm}$ ).**

## 1.2. Le PyroGraphite (PyG)

### 1.2.1. Généralités

Le PyroGraphite utilisé au cours de cette série de caractérisations est élaboré par décomposition d'hydrocarbures à très haute température (vers 2200°C) et sous vide par la société Advanced Ceramics Corporation. La densité théorique annoncée par le fabricant, comprise entre 2,18 et 2,22, est confirmée par pycnométrie hélium à  $2,19 \pm 0,01$ .

### 1.2.2. Informations structurales : DRX

L'étude DRX dans la direction d'empilement des plans graphéniques est réalisée sur des échantillons amincis à 150  $\mu\text{m}$  afin d'éviter les phénomènes de transparence (**Figure 2.3 a**). Ils révèlent, de la même manière que pour le HOPG, une anisotropie macroscopique quasiment parfaite du matériau avec une distance  $d_{002}$  mesurée à  $3,414 \pm 0,001$  Å. Ce diffractogramme assure également la détermination de la taille des domaines cohérents  $L_c$  (**Tableau 2.2**).

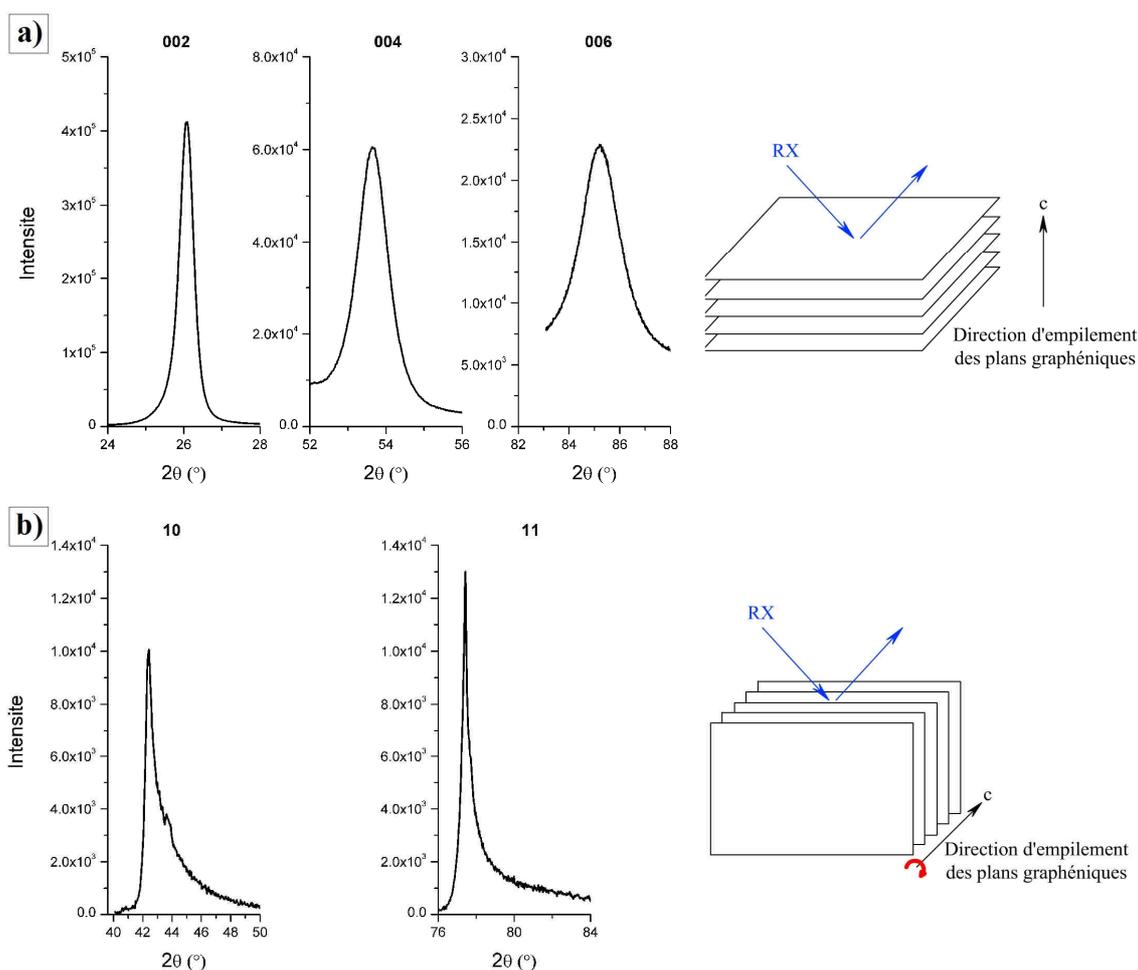
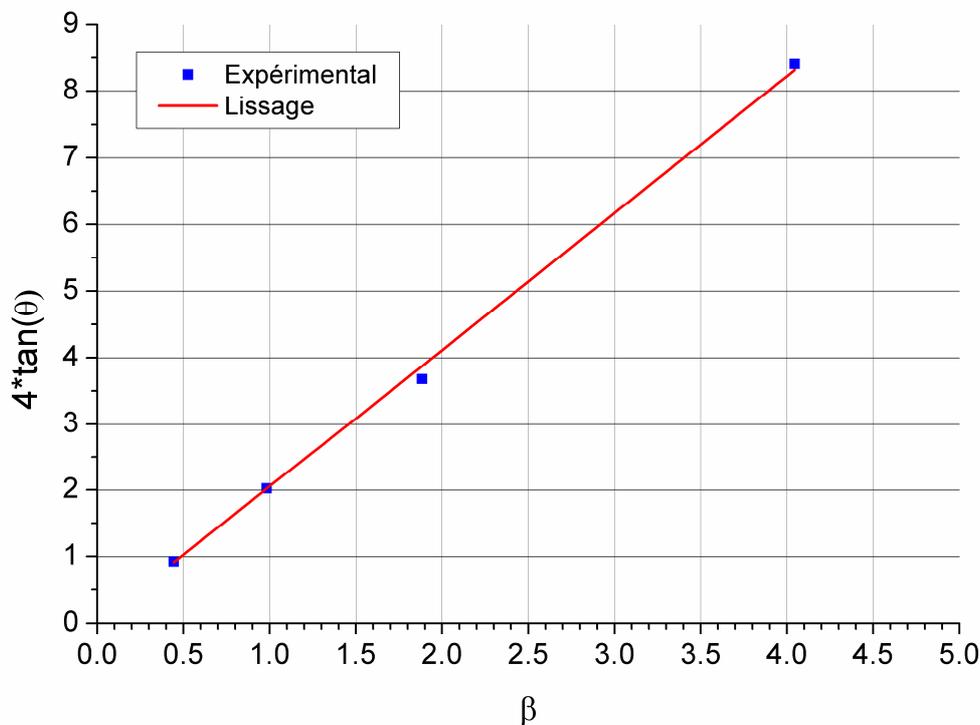


Figure 2.3 : Diffractogramme du PyG réalisé perpendiculairement et parallèlement à l'empilement des plans graphéniques ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406$  Å).

Par ailleurs, le tracé de la fonction  $\beta = 4 \cdot \tan(\theta_{hkl})$  présente une ordonnée à l'origine nulle, signe que l'élargissement des pics de diffraction est uniquement due à la présence de microdéformations au sein du matériau et non pas à la taille des domaines cohérents (**Figure 2.4**).



**Figure 2.4 : Evolution de la fonction  $\beta = 4 \cdot \tan(\theta_{hkl})$  : Etude de Williamson-Hall.**

Les pics de diffraction présentent des largeurs à mi-hauteur beaucoup plus importantes et des positions des pics globalement décalées vers les faibles angles par rapport aux mêmes pics obtenus pour le HOPG. Le second diffractogramme (**Figure 2.3 b**), met enfin en évidence une asymétrie des pics de diffraction associée aux bandes (10) et (11) qui caractérise un turbostratisme<sup>[5], [6]</sup>. Ce turbostratisme est confirmé par un paramètre  $g$  faible de 0,30.

Toutes ces observations sont révélatrices d'une augmentation du désordre et donc d'une baisse de l'état de graphitisation par rapport au HOPG.

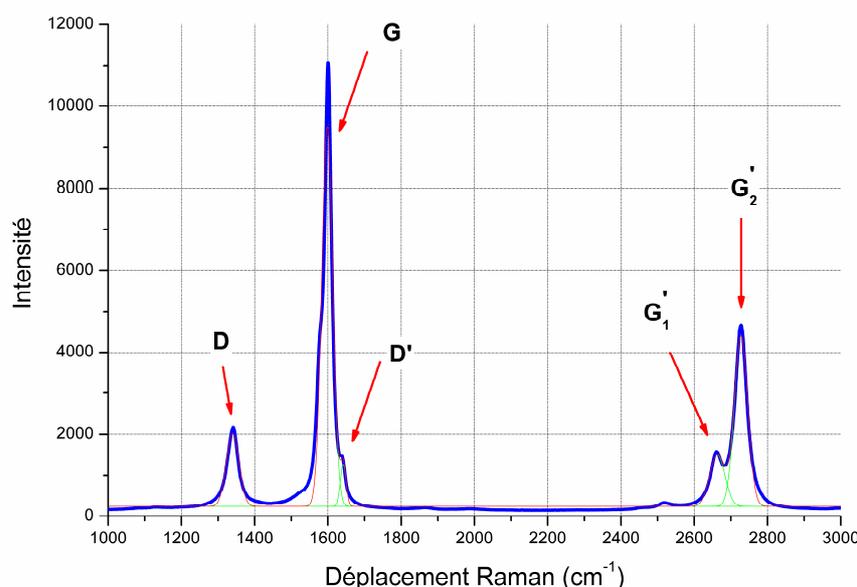
Pic	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	Largeur Instrumentale (°)	$2\theta$ corrigé (°)	$d_{002}$ (Å)	$L_C$ (nm)
002	26.07	0.45	0.054	26.07	3.4155	18.58
004	53.65	0.97	0.054	53.65	3.4142	9.20
006	85.22	1.84	0.065	85.22	3.4135	5.89

**Tableau 2.2 : Récapitulatif des informations obtenues à partir du diffractogramme X du PyG.**

## 1.2.3. Défauts structuraux : Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman met à son tour en évidence cette importante différence entre ces deux matériaux, puisque les bandes D et D', absentes pour le HOPG sont désormais apparentes (**Figure 2.5**). Après déconvolution du spectre moyen, les bandes D (centrée sur  $1340 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ) et D' (centrée à environ  $1641 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ) présentent respectivement des largeurs à mi-hauteur de  $34 \pm 1$  et  $15 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . La bande G centrée sur  $1598 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  présente, quant à elle, une largeur à mi-hauteur de  $30 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , soit environ deux fois plus importante que dans le cas du HOPG. La présence de ces bandes traduit une quantité de défauts (de type bord de plan) plus importante au sein du PyG.

Ce spectre révèle ici aussi la présence du massif entre  $2500$  et  $2800 \text{ cm}^{-1}$  avec de légères différences par rapport au HOPG (**Tableau 2.3**). Ces deux pics sont en effet mieux définis et présentent un décalage vers les hautes fréquences. Ils sont désormais centrés à  $2663 \pm 1$  et à  $2727 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  avec des largeurs à mi-hauteur respectivement de  $41 \pm 1$  et  $36 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 2.5 :** Spectre Raman moyen réalisé sur 10 mesures faites à la surface d'un échantillon de PyG ( $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632 \text{ nm}$ ).

Bande	PyG		HOPG	
	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
D	$1340 \pm 1$	$34 \pm 1$	$\emptyset$	$\emptyset$
G	$1598 \pm 1$	$30 \pm 1$	$1577 \pm 1$	$14 \pm 1$
D'	$1641 \pm 1$	$15 \pm 2$	$\emptyset$	$\emptyset$
G'₁	$2663 \pm 1$	$41 \pm 1$	$2635 \pm 3$	$48 \pm 4$
G'₂	$2728 \pm 1$	$36 \pm 1$	$2685 \pm 1$	$36 \pm 1$

**Tableau 2.3 :** Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteur des pics Raman pour les deux matériaux.

Ces deux matériaux bien qu'en apparence identiques par leur densité et leurs anisotropies macroscopiques proches de celles du graphite, présentent des différences notables au niveau de leur structuration fine :

- Différence de  $d_{002}$  de 0,058 Å synonyme d'un turbostratisme ( $g_{\text{HOPG}} = 0,98$  et  $g_{\text{PyG}} = 0,30$ ) ;
- Perturbation de la symétrie tridimensionnelle mise en évidence par la présence des bandes (10) et (11) asymétriques confirmant le caractère turbostratique ;
- Apparition des bandes de défauts en spectroscopie Raman et augmentation de la FWHM de la bande G confirmant le caractère plus fauté du PyG.

Ces différences structurales constituent le premier facteur de l'étude de l'influence de la texturation sur la réactivité des matériaux carbonés.

## 2. Moyens de caractérisation et de suivi de l'oxydation

### 2.1. Préparation des échantillons

Chaque échantillon de HOPG est obtenu par clivage d'un bloc massif à l'aide d'une lame de rasoir préalablement dégraissée et nettoyée. L'échantillon ainsi obtenu présente une épaisseur comprise entre 150 et 300  $\mu\text{m}$ . Les dimensions latérales des échantillons sont conditionnées, quant à elles, par les moyens de caractérisation et de suivi. Ainsi, les échantillons étudiés en four ATG seront millimétriques ( $25 \text{ mm}^2$ ) alors que ceux utilisés au HT-MEBE feront au maximum  $1 \text{ mm}^2$ .

Les échantillons de PyG sont découpés à l'aide d'une scie à fil (Well Watter Ebner, CH-2400). La dimension apparente de ces échantillons est d'environ  $2*4*2 \text{ mm}^3$ .

Enfin, avant chaque essai, tous les échantillons (HOPG et PyG) sont nettoyés d'abord dans l'acétone sous ultrasons (20 minutes à  $35^\circ\text{C}$ ) puis dans l'éthanol dans les mêmes conditions.

### 2.2. Aspect méso et microscopique

#### 2.2.1. La MEBE environnementale en température : HT-MEB

La HT-MEBE est un moyen fréquemment utilisé pour le suivi de l'oxydation de métaux ou encore de céramiques<sup>[7], [8], [9], [10], [11], [12], [13]</sup>. Toutefois, les protocoles d'étude sont très peu diffusés, impliquant la création et la mise au point d'un protocole adapté au suivi de l'oxydation de matériaux carbonés.

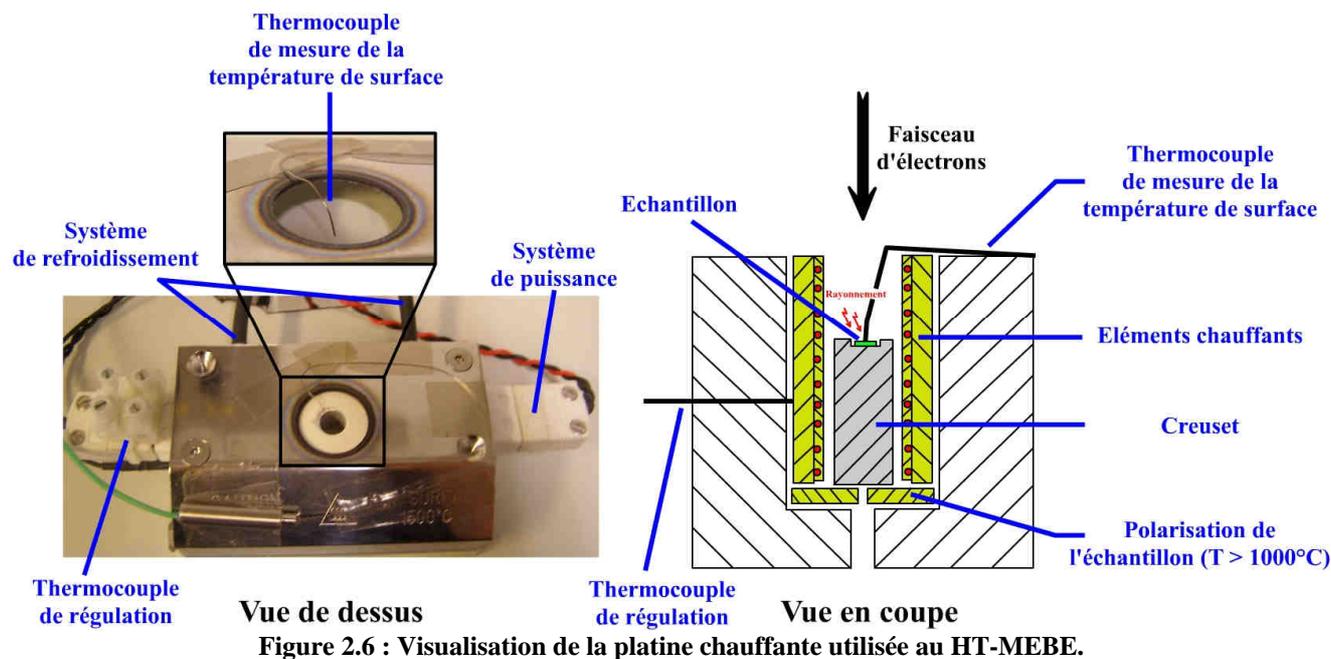
##### 2.2.1.1. Description du moyen

L'appareil utilisé est un MEBE Quanta (model Quanta 400 FEG, FEI) équipé d'un canon à émission de champ de type Schottky. Cet équipement présente une résolution de 1,5 nm à 30 kV en mode environnemental. Il est équipé de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés et permet de réaliser des microanalyses X (EDS EDAX). Enfin, cet appareil offre la possibilité de travailler en température grâce à une platine chauffante pouvant monter jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$ .

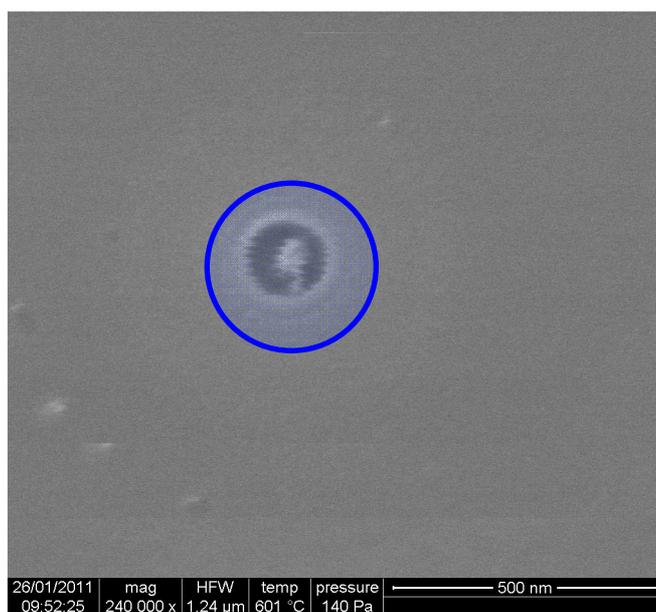
L'ensemble est équipé d'un panneau de gaz permettant de générer différentes phases gazeuses en contrôlant les pressions partielles des différents gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , He, Ar) avec la possibilité de travailler sous humidité contrôlée. Le MEBE étant équipé d'une régulation de pression interne, les débitmètres en amont servent uniquement à assurer la bonne composition du mélange gazeux introduit. Dans la grande majorité des essais réalisés, la pression partielle d'étude est de 140 Pa et la phase gazeuse oxydante est toujours constituée

d'oxygène pur et sec ( $O_2$  Alphagaz 2 :  $CO_2 < 100$  ppb,  $CO < 100$  ppb,  $C_nH_m, Total < 100$  ppb,  $N_2 < 4$  ppM,  $H_2O < 500$  ppb,  $H_2 < 100$  ppb et  $NO_x = 15$  ppb).

La **Figure 2.6** présente une vue de la platine chauffante et des divers systèmes de régulation. Elle se compose d'un petit four de chauffe constitué d'une spire en platine rhodié noyée dans une céramique de type alumine et d'un système de refroidissement à circulation d'eau distillée thermostatée à 25°C.



Par ailleurs, ce système de refroidissement induit des vibrations qui perturbent l'acquisition des images aux forts grandissements et par voie de conséquence les analyses qui en seront faites (**Figure 2.7**).



**Figure 2.7 : Image HT-MEBE d'une figure d'oxydation à la surface d'un échantillon de HOPG. Visualisation (cercle bleu) de la perturbation induite par le système de refroidissement aux forts grandissements (ici x240 000).**

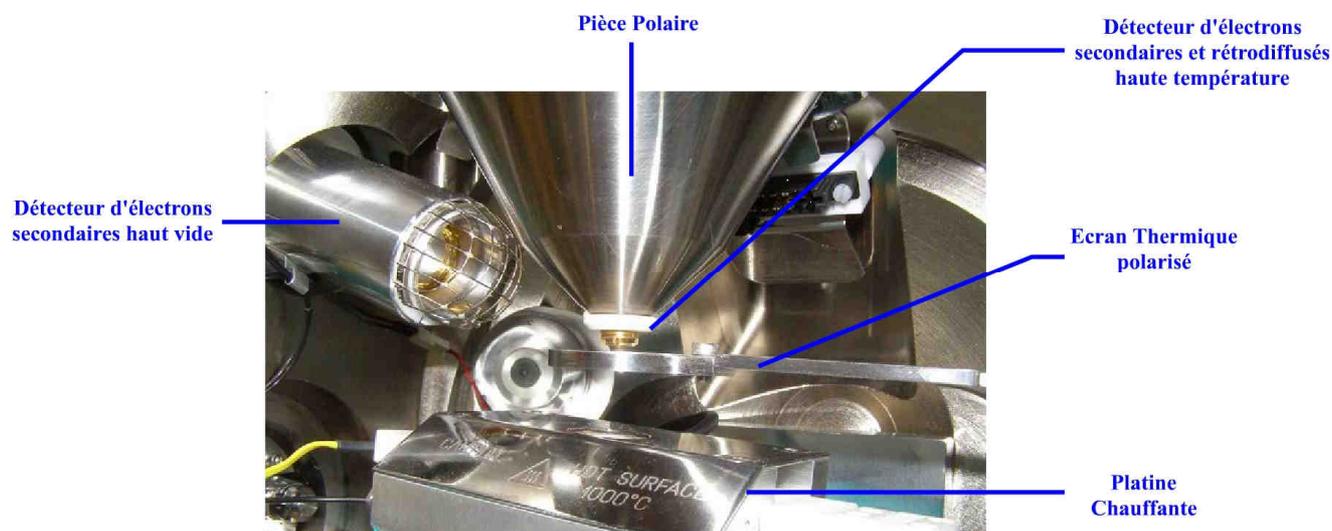
La thermorégulation de la chauffe se fait par un thermocouple positionné sur la partie externe du four. En outre, un thermocouple de type K de diamètre 300  $\mu\text{m}$  en contact direct avec la surface de l'échantillon (effet ressort) permet de mesurer la température à la surface de l'échantillon avec une incertitude de quelques  $^{\circ}\text{C}$ . Les expérimentations sont réalisées à proximité du point de contact du thermocouple afin de limiter un peu plus l'incertitude de mesure.

Enfin, ce four peut accepter un petit creuset cylindrique en magnésie frittée sur lequel les échantillons sont collés à l'aide d'une colle céramique alumine (AREMCO Products, Inc: Ceramabond 835-MB-L et 835-MB-P). La pression exercée par le thermocouple de contrôle permet alors un bon maintien de l'échantillon sur son creuset, limitant ses mouvements au cours des essais.

#### 2.2.1.2. Protocole d'étude

La **Figure 2.8** présente une vue de la chambre du MEBE instrumentée pour réaliser les essais en température. L'utilisation du mode haute température du MEBE nécessite les aménagements suivants :

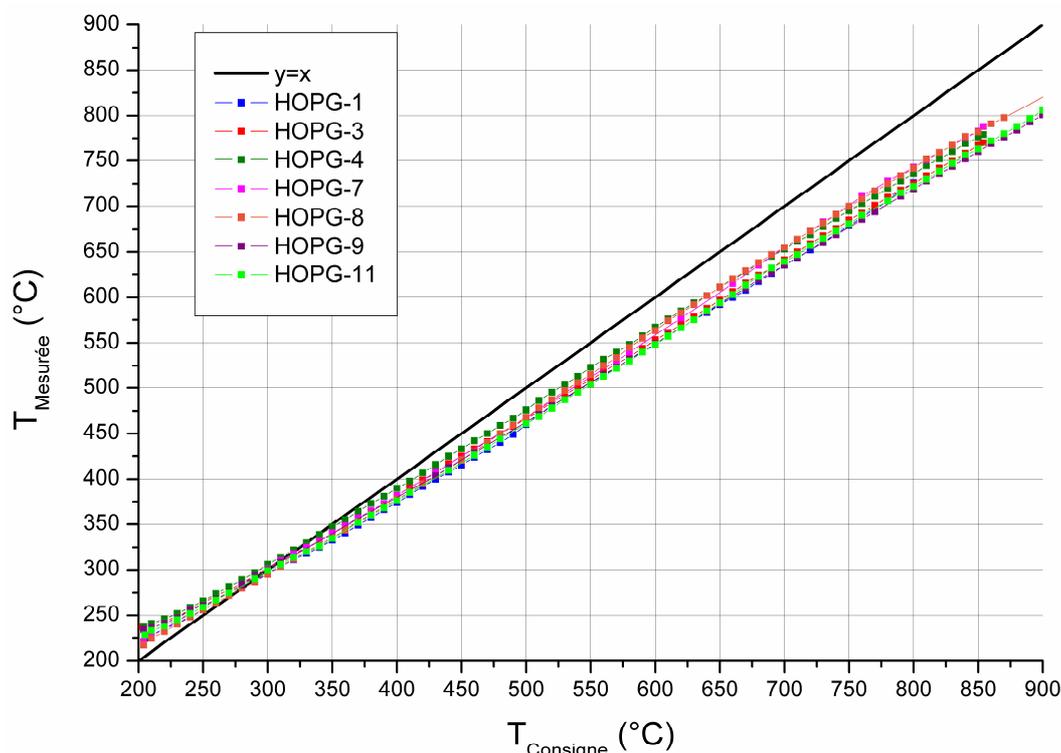
- La mise en place d'un bouclier polarisé afin de protéger le canon et d'amplifier le signal ;
- La mise en place du détecteur haute température ;
- La connexion des systèmes de régulation (température et eau de refroidissement).



**Figure 2.8 : Vue de la chambre du MEBE instrumentée pour les essais en température.**

Chaque essai débute par une phase de dégazage au sein même du MEBE afin d'évaporer la majeure partie des solvants présents dans la colle céramique pendant environ 12 heures grâce au mode vide poussé de l'appareil (environ  $10^{-4}$  Pa). A la suite de cette phase de dégazage, une phase de calibration systématique est réalisée. Cette étape, en plus d'assurer le séchage de la colle céramique, permet un contrôle relativement précis du fonctionnement du thermocouple de mesure de la température de l'échantillon. Cette phase, réalisée sous azote, est exécutée lors d'une montée en température de 25 à environ  $950^{\circ}\text{C}$  à la vitesse de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les calibrations systématiques avant chacun des différents essais ont révélé la présence d'un écart entre la

température de consigne et la température réelle comme en témoigne le graphique de la **Figure 2.9**. Cet écart, induit par la position relative des deux thermocouples, croît avec l'augmentation de la température de consigne. Il n'excède toutefois pas 90°C pour une température de consigne de 850°C.



**Figure 2.9 : Résultats de calibration de la température de la surface de l'échantillon vis-à-vis de la température de consigne lors de quelques suivis de l'oxydation linéique du HOPG en HT-MEBE.**

A la suite de cette phase de calibration, la température de consigne est ajustée afin d'obtenir la température d'échantillon voulue. Après quelques minutes permettant à la température de se stabiliser, la phase gazeuse oxydante est introduite et, durant la période de renouvellement de la phase gazeuse, le réglage des paramètres d'acquisition (brillance, contraste, ...) est effectué. La tension d'accélération est fixée à 30 kV, le diaphragme objectif à 40  $\mu\text{m}$  et la taille de spot à 5 afin d'avoir un contraste acceptable en présence d'oxygène tout en gardant une distance de travail de l'ordre de 21 mm. Même dans ces conditions, les contrastes doivent être poussés au maximum afin d'obtenir des images correctes. Le dispositif dispose également d'un bouclier thermique polarisable jusqu'à 300 V qui permet d'accélérer les électrons et ainsi amplifier le signal. Une fois les conditions d'acquisition satisfaisantes, l'essai débute pour une durée variable suivant la température considérée (entre 1h et 12h). D'une manière générale, les essais étant relativement lourds à mettre en place, il arrive qu'un échantillon subisse une série d'oxydations successives à des températures différentes. Dans ce cas de figure, l'échantillon n'est pas sorti du MEBE et la transition entre chaque température se fait alors sous gaz inerte (inertage du système sous azote).

La mesure des cinétiques est effectuée par traitement d'image après essais. Toutes les images acquises sont alors analysées et l'évolution linéique des figures d'oxydation est mesurée à l'aide du logiciel imageJ. Cette procédure est longue et l'incertitude de mesure résultante est relativement faible et peut être estimée à un

pixel. Toutefois, la quantification de cette incertitude de mesure est assurée par la forte statistique de comptage. Ainsi, pour chaque essai (même température et  $P_{O_2}$ ) l'erreur issue de la mesure est déterminée en augmentant la statistique de comptage grâce au suivi d'un grand nombre de trous à plusieurs grossissements.

Il est important de noter que ces essais sont conduits sur une plage de températures allant de 677 à 872°C et sous une seule pression partielle d'oxygène (140 Pa). Le choix de cette pression d'étude est motivé par les caractéristiques techniques de l'appareil. En effet, la pression maximale supportée par l'appareil est de 2,6 kPa et la pression choisie de 140 Pa correspond au meilleur compromis entre un débit de gaz important (de 120 ml·min<sup>-1</sup> – **Figure 2.10**) et une qualité d'image satisfaisante pour une distance de travail de 20 mm.

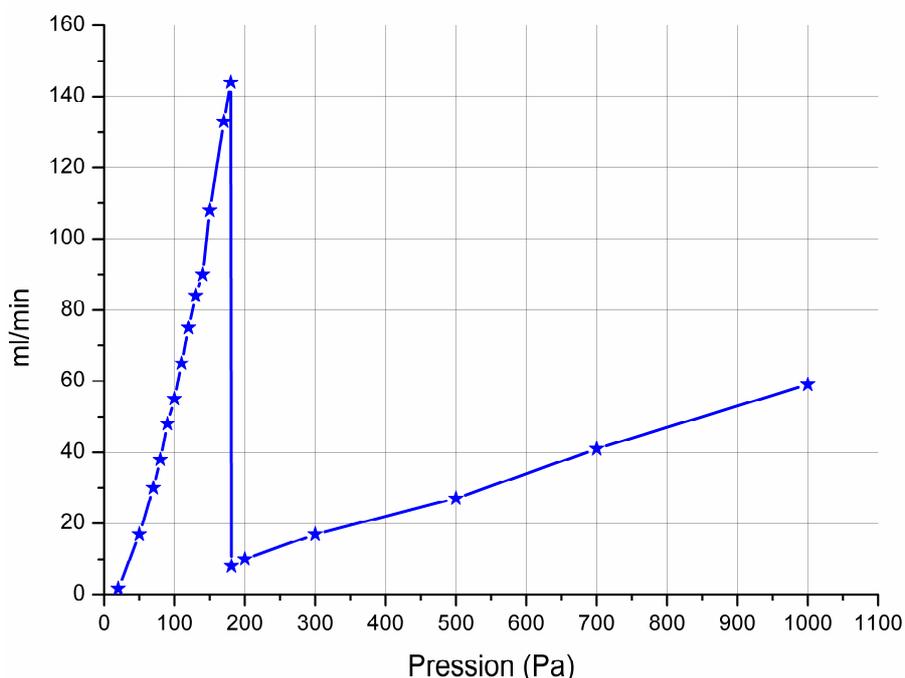


Figure 2.10 : Evolution du débit en fonction de la pression partielle au sein du MEBE.

D'autres pressions partielles ont été étudiées. Cependant, les statistiques obtenues étant de piètre qualité, les résultats qui en découlent ne seront pas présentés.

Enfin, il est important de noter que cette technique n'autorise aucune discrimination des trous en fonction du nombre de plans graphéniques affectés.

## 2.2.2. La Sonde Ionique Focalisée : FIB

### 2.2.2.1. Généralités

Les découpes par FIB ont été réalisées au sein du centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) de l'Université d'Aix Marseille III (Faculté des Sciences de Saint Jérôme) sur un

appareil de la marque Philips FIB 200 TEM. Cette technique a permis de réaliser les deux types de préparations suivantes :

- La sérigraphie de trous circulaires de profondeurs et de diamètres modulables dans du HOPG et du PyG. Ces sérigraphies sont réalisées afin d'en suivre l'évolution par oxydation et ainsi visualiser l'impact du rayon d'initiation des figures d'oxydation sur les cinétiques ;
- La préparation de lames minces en vue de caractérisations en MET.

#### 2.2.2.2. La préparation de lames minces

Les préparations de lames minces par cette technique sont réalisées uniquement dans des échantillons de HOPG après oxydation et plus particulièrement en section transverse (dans l'épaisseur) afin d'observer, en MET, le profil en profondeur des figures d'oxydation.

Afin de limiter l'endommagement des zones à amincir par les diverses séries de bombardement ionique, la préparation débute par un dépôt nanométrique de platine électronique suivi d'un dépôt de platine ionique plus épais. Ces deux dépôts protecteurs bouchent alors les différentes figures d'oxydation, évitant qu'elles ne s'effondrent lors de leur manipulation et principalement lors de la phase d'amincissement.

Une fois protégée, la zone est découpée dans la masse de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions gallium dont l'intensité décroît au fur et à mesure de l'amincissement (30kV - 9,3 nA jusqu'à 30 kV – 0,92 nA) (**Figure 2.11 a**)). A la suite de cette étape, la lame est retirée de la masse de l'échantillon à l'aide d'un micromanipulateur puis collée sur un anneau d'observation MET grâce à un dépôt de platine.

Ensuite, la lame est amincie jusqu'à obtenir une zone transparente aux électrons en imagerie MEB. Cette étape est réalisée en réduisant toujours l'intensité du faisceau d'ions gallium afin de limiter l'amorphisation la zone d'étude. On passe alors progressivement d'un faisceau de 30kV – 0,29 nA à 5kV – 47 pA. La dernière étape consiste en un nettoyage de la zone amincie pour éliminer la majorité des zones amorphisées (2kV – 10 pA) (**Figure 2.11 b**)).

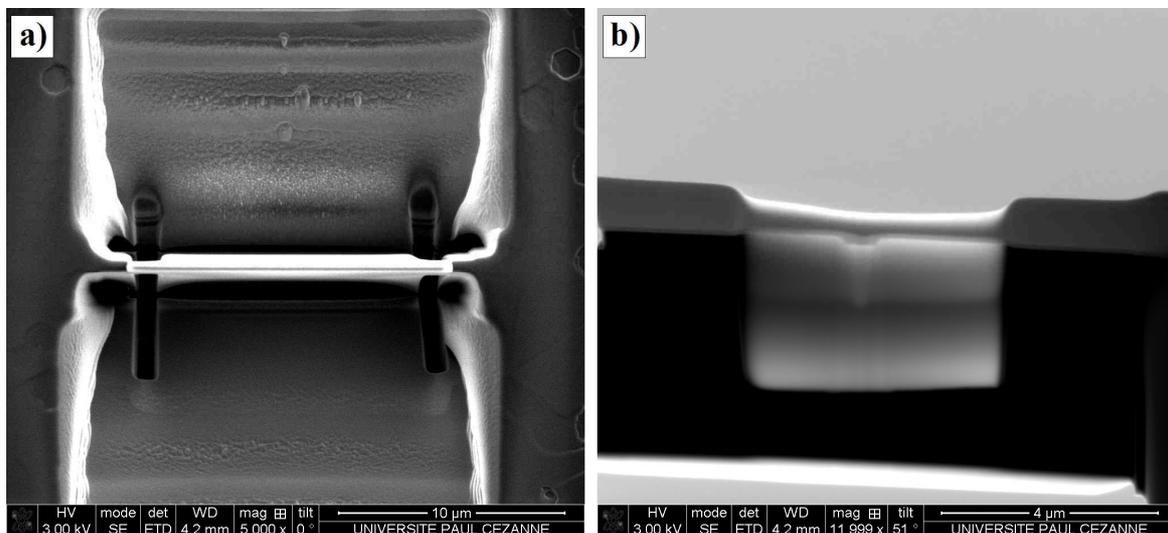
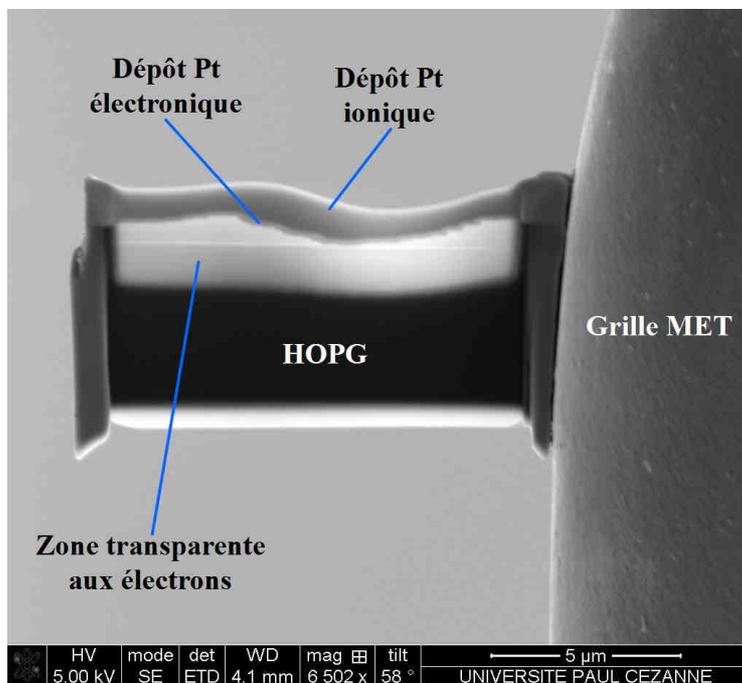


Figure 2.11 : Visualisation des phases de la préparation d'une lame mince par FIB. a) Découpe dans la masse ; b) amincissement de la zone d'étude jusqu'à transparence aux électrons.

Ce protocole d'amincissement aboutit enfin à des lames minces observables directement en MET. La **Figure 2.12** met en évidence la présence du dépôt protecteur de platine électronique, le dépôt de platine ionique, ainsi que la zone d'étude transparente aux électrons.



**Figure 2.12** : Image MEB d'une lame mince préparée dans du HOPG par FIB et fixée sur sa grille MET.

### 2.2.2.3. La sérigraphie FIB

La sérigraphie FIB repose sur le même principe que la préparation de lames minces à savoir l'utilisation d'un faisceau ablateur d'ions gallium focalisable et réglable en tension, intensité et durée, permettant la création d'une grande diversité de trous en termes de forme et de profondeur. Ainsi, pour un jeu particulier de conditions (Tension – Courant), la modulation du diamètre des trous est assurée par la focalisation du faisceau ablateur, et la profondeur par le temps d'ablation.

Les images MEB présentées sur la **Figure 2.13** associées au **Tableau 2.4** donnent un aperçu des diverses conditions pouvant être utilisées. Il est important de noter que cette technique, en plus d'amorphiser les bords des trous sur une distance de quelques nanomètres, est à l'origine d'une implantation d'ions gallium sur la surface de l'échantillon.

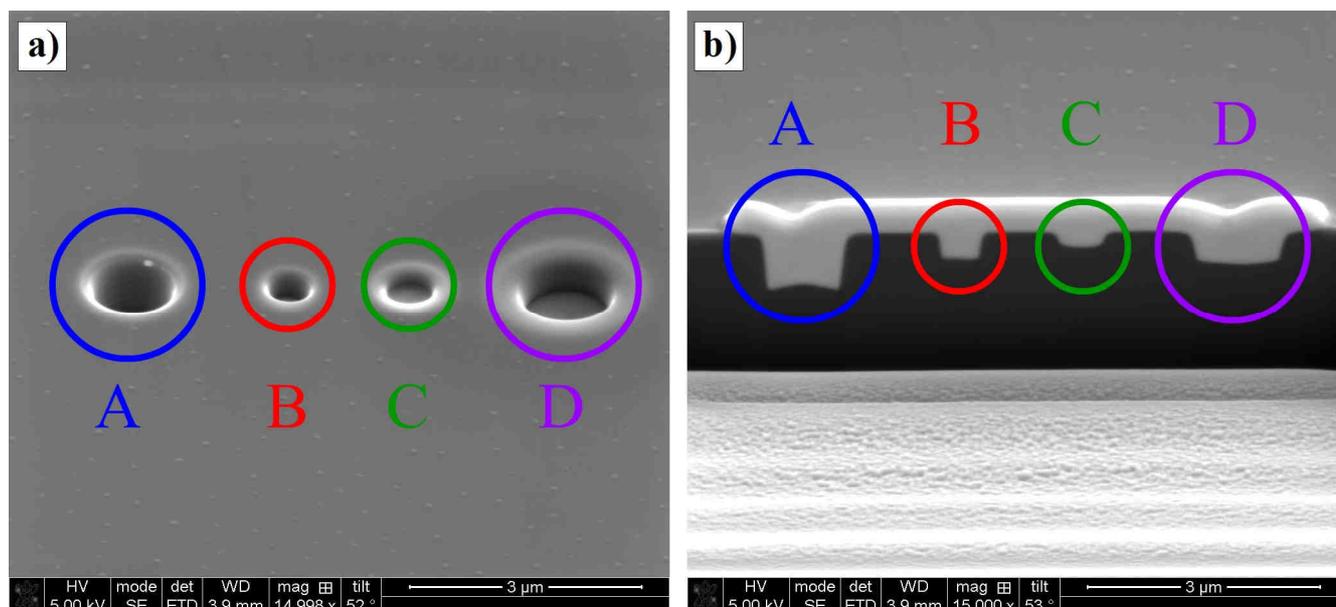


Figure 2.13 : Visualisation de quelques trous générés par sérigraphie FIB. a) Vue du dessus ; b) Vue de face après découpe dans la masse (découpe FIB).

Tension (kV)	Courant (pA)	Diamètre (μm)	Profondeur (nm)	Référence
30	48	1	443	A
30	48	0.5	214	B
8	62	1	245	C
8	62	0.5	117	D

Tableau 2.4 : Récapitulatif des conditions de sérigraphie FIB utilisées pour générer les trous présents sur les images MEB de la Figure 2.13.

### 2.2.3. La Microscopie à Force Atomique : AFM

Cette caractérisation s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration entre le CeCaMA (Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés) et le LCTS à l'aide d'un AFM de type Veeco dimension 3100 avec platine motorisée 200 mm permettant un travail avec différents modes : contact, tapping air et milieu liquide, nano-indentation, STM. Les zones observables sont ajustables latéralement et peuvent varier de quelques centaines de nanomètres à quelques microns. La résolution en profondeur est également variable mais dépend de la distance latérale balayée ainsi que des paramètres de vibration de la pointe (fréquence et amplitude). Les dimensions latérales et la profondeur des figures d'oxydation sont également à prendre en compte lors du réglage des paramètres d'observation afin de ne pas détériorer la pointe.

La préparation des échantillons est relativement simple dans la mesure où ils sont massifs. Ils sont collés à l'aide d'un scotch carbone sur la platine motorisée. Le repérage de la zone d'analyse se fait à l'aide d'une petite caméra placée juste au dessus de la pointe AFM. Une fois la zone repérée, les paramètres de la pointe réglés et vérifiés, le lancement de l'acquisition se fait directement après que la pointe soit entrée en contact avec la surface.

Le mode utilisé pour ces mesures correspond au mode tapping et se traduit par un balayage de la surface par la pointe AFM alors en vibration. Les réglages en cours d'acquisition se font non seulement par modification de l'amplitude et de la fréquence de vibration de la pointe, mais également par la modulation de la vitesse de balayage et bien évidemment de la zone à balayer.

Ces mesures sont relativement longues et très sensibles aux moindres poussières présentes à la surface de la zone d'étude, expliquant pourquoi ces mesures post mortem ne sont que ponctuelles. Ces résultats permettent une caractérisation tridimensionnelle des figures d'oxydation par profilométrie.

#### 2.2.4. La MET simple et double tilt

Le microscope électronique en transmission utilisé pour cette étude est un MET Philips CM30ST (Super Twin) dont la source émettrice d'électrons est en LaB6 fonctionnant à une tension d'accélération de 300 kV. Ce microscope offre une résolution en image franges de réseau de 0,12 nm ainsi qu'une résolution en image point par point de 0,2 nm. Cet appareil est également équipé d'un système dit « double tilt », offrant un axe de rotation supplémentaire de l'échantillon afin de déterminer l'orientation en 3D des feuillets graphéniques et de quantifier l'effet d'une éventuelle désorientation sur la morphologie des figures d'oxydation. Plus précisément, ce système possède deux axes de rotation indiqués sur le schéma technique du porte échantillon (**Figure 2.14**). Le premier axe de rotation (eucentrique) est confondu avec l'axe du porte objet et de l'échantillon. Le second correspond à un axe de rotation non eucentrique par rapport à l'emplacement exact de l'échantillon. La rotation autour de ce second axe nécessite une correction systématique si l'on veut continuer à observer la même zone de l'échantillon.

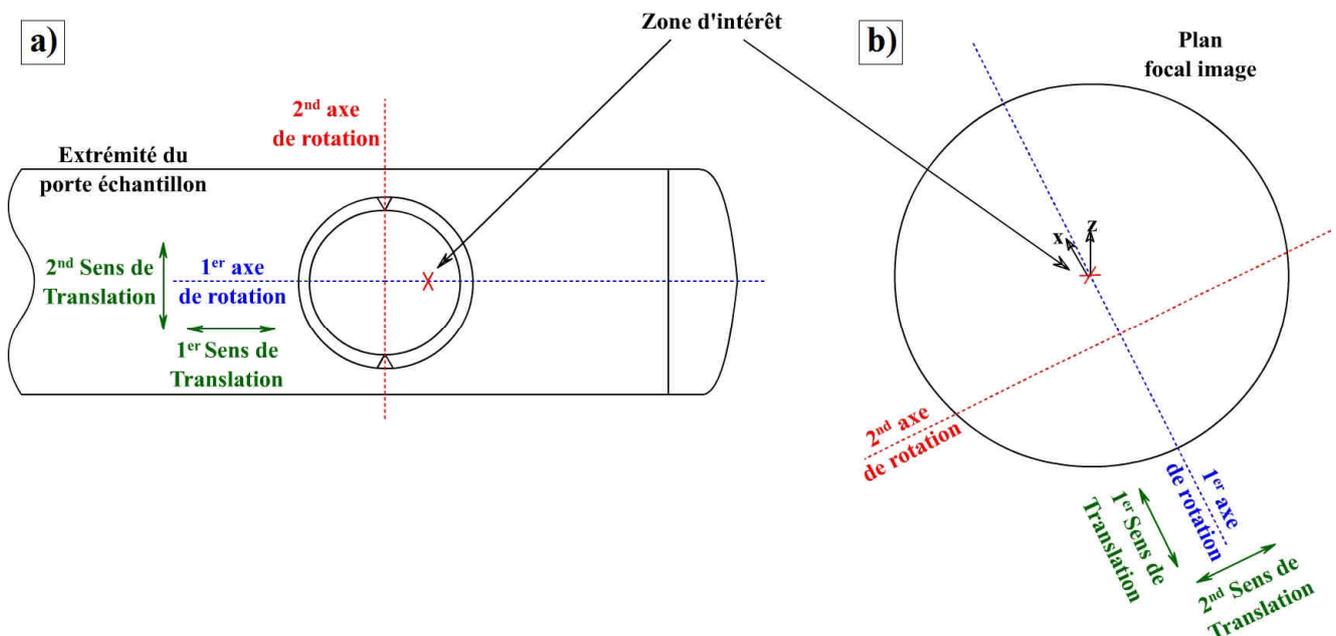


Figure 2.14 : Porte échantillon double tilt. Représentation des deux axes de rotation, des axes de translation et de la zone d'intérêt : a) vue schématique de l'extrémité du porte échantillon ; b) vue du plan focal image sur l'écran de focalisation.

L'appareil n'étant pas équipé d'une caméra, l'acquisition se fait sur négatif et nécessite un développement photographique traditionnel suivi d'un traitement numérique des images obtenues.

### 2.3. Aspect macroscopique

Les études en HT-MEBE étant limitées en termes de pression partielle d'oxygène et de dimensions d'échantillons, l'utilisation de moyens de caractérisation macroscopique est inévitable pour corroborer les résultats obtenus. Le suivi n'est alors plus in-situ mais ex-situ et est réalisé à l'aide d'une balance thermogravimétrique décrite ci-après.

#### 2.3.1. L'Analyse ThermoGravimétrique : ATG

L'ATG utilisé pour réaliser ces caractérisations est un appareil relativement traditionnel à pesée simple de la marque SETARAM (SETARAM – SETSYS 16/18 ATG air humide 1600°C). La pression totale de travail est égale à la pression atmosphérique, soit 100 kPa, et le débit gazeux est de 2 l·h<sup>-1</sup>. La composition de la phase gazeuse est réglable à l'aide d'un panneau de gaz annexe, permettant notamment l'admission de gaz purs (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar) et secs mais également de mélanges gazeux secs. En outre, la particularité de cette thermobalance est de pouvoir travailler sous humidité avec une pression partielle d'eau maximale acceptable de 20 kPa.

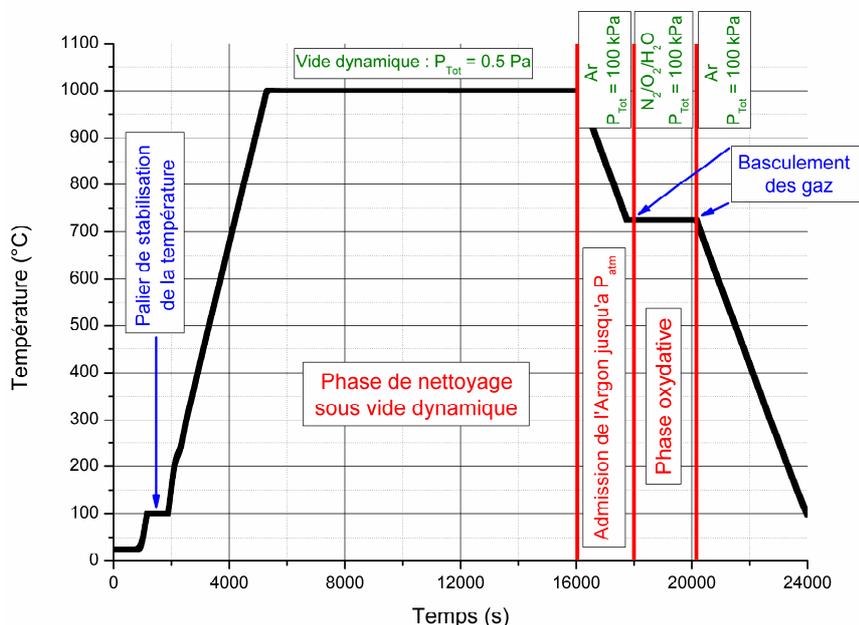
Les échantillons sont placés dans une petite nacelle en alumine découpée sur mesure et reliée au système de pesée par un système de suspension en platine rhodié. Les dimensions de la nacelle ont été minimisées afin de réduire les perturbations de l'écoulement et les échanges gazeux. En outre, ce creuset présente en son fond un cylindre de faible diamètre en alumine sur lequel est posé l'échantillon. Ce support réduit alors la zone de contact entre l'échantillon et le creuset, dans l'objectif de ne pas trop inhiber la réaction sur l'une de ses faces.

#### 2.3.2. Description du protocole utilisé

Suite à l'étude bibliographique menée en amont de cette campagne d'essai et notamment certains travaux de P. L. Walker Jr. et al<sup>[14], [15], [16]</sup>, et en fonction du matériel disponible au sein du LCTS, le protocole expérimental établi et schématisé en **Figure 2.15** se compose des phases suivantes :

- Une phase de dégazage systématique des échantillons réalisée directement en four ATG avant chaque essai. Elle permet d'éliminer une grande proportion des impuretés issues des diverses manipulations. Elle se déroule intégralement sous vide dynamique ( $\approx 0,5$  Pa) et se compose d'une montée en température jusqu'à 1000°C à une vitesse de 15 °C min<sup>-1</sup>, d'un palier isotherme à 1000°C de 3 heures et d'une descente en température jusqu'à la température d'essai à une vitesse de 10 °C min<sup>-1</sup> durant laquelle la pression du four à 100 kPa est rétablie grâce à de l'argon ;
- Une fois la température stabilisée, l'argon est remplacé par la phase oxydante constituée d'un mélange d'azote et d'oxygène. La phase d'oxydation est lancée après quelques minutes nécessaires au renouvellement de l'atmosphère ;

- Une fois la durée de l'essai atteinte, un re-basculement des gaz est opéré pour remplacer la phase oxydante par de l'argon avant de débuter la descente en température jusqu'à la température ambiante.



**Figure 2.15 : Thermogramme type utilisé pour les études en ATG. Visualisation de la phase de nettoyage, de l'admission de la phase inerte, de la phase oxydante et de la redescente en température sous atmosphère inerte.**

Les différentes lois cinétiques massiques et linéiques sont alors obtenues par l'utilisation d'un échantillon unique pour chaque couple ( $P_{O_2}$  ; T) balayant tout le domaine d'étude. En outre, afin d'augmenter la statistique de mesure, chaque échantillon est oxydé successivement trois fois dans les mêmes conditions (incluant la phase de nettoyage) avec des temps de plus en plus longs, tout en s'assurant que les variations géométriques des échantillons soient négligeables. En plus de réduire les incertitudes de mesure lors des suivis classiques de perte de masse, l'utilisation de ce protocole offre la possibilité d'un suivi linéique de l'oxydation grâce à une étude systématique au MEB des variations géométriques des figures d'oxydation. Ce suivi est réalisé de la même manière que lors des essais au HT-MEBE par analyse d'image. La quantification de l'incertitude de mesure est alors assurée en suivant l'évolution d'environ une centaine de trous par échantillon.

Enfin, l'étude est menée sur le HOPG et le PyG, sur une large plage de pressions allant de 1 à 20 kPa et sur une gamme de températures compatible avec les résultats obtenus au HT-MEBE (725 – 875°C) en vue d'une éventuelle comparaison (caractériser l'impact de la pression partielle et de la température sur l'évolution des figures d'oxydation). Les résultats obtenus au HT-MEBE ainsi qu'en ATG en terme d'évolution linéique sont présentés dans le **Chapitre III** et l'ensemble des résultats concernant les évolutions massiques est présenté dans le **Chapitre V**.

## Références

- 
- [1] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, Physical Chemistry Chemical Physics, 9, 1276–1291, 2007.
- [2] PingHeng Tan, S. Dimovski, Y. Gogotsi, *Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones*, Philosophical Transactions of The Royal Society A, 362, 2289-2310, 2004.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Hofmann, *Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes*, Philosophical Transactions of The Royal Society A, 366, 231-236, 2008.
- [4] S. Reich, C. Thomsen, *Raman spectroscopy of graphite*, Philosophical Transactions of The Royal Society A, 362, 2271-2288, 2004.
- [5] R. E. Franklin, *The Structure of Graphitic Carbons*, Acta Crystallographica, 4 (3), 253-261, 1950.
- [6] V. A. Drits, C. Tchoubar, *X-ray diffraction by disordered lamellar structures. Structural characteristics of carbons*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, Chapitre 7, pp. 233–303, 1990.
- [7] R. W. Knowles, Brevet : *High temperature specimen stage and detector for an environmental scanning electron microscope*, N° 99204274.7, 24 Mai 2000.
- [8] D. Oquab, D. Monceau, *In-situ SEM study of cavity growth during high temperature oxidation of  $\beta$ -(Ni,Pd)Al*, Scripta Materialia, 44 (12), 2741-2746, 2001.
- [9] B. Schmid, N. Aas, Ø. Grong, R. Ødegård, *In situ environmental scanning electron microscope observations of catalytic processes encountered in metal dusting corrosion on iron and nickel*, Applied Catalysis A: General, 215 (1-2), 257-270, 2001.
- [10] N. S. Srinivasan, *Dynamic study of changes in structure and morphology during the heating and sintering of iron powder*, Powder Technology, 124 (1-2), 40-44, 2002.
- [11] S. Abolhassani, M. Dadras, M. Leboeuf, D. Gavillet, *In situ study of the oxidation of Zircaloy-4 by ESEM*, Journal Of Nuclear Materials, 321 (1), 70-77, 2003.
- [12] H. Marzagui, T. Cutard, *Characterisation of microstructural evolutions in refractory castables by in situ high temperature ESEM*, Journal Of Materials Processing Technology, 155-156 (1-3), 1474-1481, 2004.
- [13] L. Joly-Pottuz, A. Bogner, A. Lasalle, A. Malchere, G. Thollet, S. Deville, *Improvements for imaging ceramics sintering in situ in ESEM*, Journal Of Microscopy, 244 (1), 93-100, 2011.
- [14] P. J. Hart, F. J. Vastola, P. L. Walker Jr., *Oxygen chemisorption on well cleaned carbon surfaces*, Carbon, 5 (4), 363-371, 1967.
- [15] R. C. Bansal, F. J. Vastola, P. L. Walker Jr., *Studies on ultra-clean carbon surfaces-III. Kinetics of chemisorption of hydrogen on graphon*, Carbon, 9 (2), 185-192, 1971.
- [16] R. O. Lussow, F. J. Vastola, P. L. Walker Jr., *Kinetics of oxygen interaction with graphon between 450 and 675°C*, Carbon, 5 (6), 591-602, 1967.



# Chapitre III

*Oxydation linéique de  
matériaux carbonés idéaux*



L'étude du comportement thermochimique des carbones en relation avec leur texturation multi-échelle est un travail complexe de par la grande diversité de matériaux que contient cette classe. Une étude systématique même, d'une dizaine de différents carbones, n'est d'ailleurs pas envisageable et n'apporterait qu'une réponse partielle à cette interrogation. Pour rendre cette étude plus robuste, il faut d'abord identifier et comprendre les mécanismes élémentaires de l'oxydation et ensuite les utiliser comme moyen d'interprétation du comportement thermochimique global des matériaux carbonés. C'est donc dans ce souci de normalisation que le recours à la HT-MEBE a été motivé. Le suivi en température et in-situ qu'offre cette technique est indispensable pour la visualisation et la caractérisation d'un processus d'oxydation élémentaire du carbone : l'oxydation linéique de paquets de plans graphéniques. Cette volonté nécessite également l'utilisation de matériaux carbonés les plus proches possible du graphite. Le choix du HOPG pour réaliser cette étude s'est alors imposé naturellement, puisqu'il correspond au meilleur compromis entre la disponibilité, la quantité et le coût.

Ce chapitre traite de l'oxydation linéique du HOPG avec d'abord une étude en HT-MEBE afin de répondre aux exigences énoncées précédemment. Ces données ont ensuite été complétées par une étude cristallographique en MET dans l'objectif d'identifier les différentes directions de propagation de l'oxydation. Enfin, une étude plus générale ex-situ est réalisée en four ATG, afin de confirmer ou d'infirmer les observations faites dans les deux précédentes parties.

## 1. Suivi de l'oxydation linéique du HOPG par HT-MEBE

### 1.1. Description des essais réalisés

La campagne d'essais réalisée lors de cette étude comporte 14 échantillons de HOPG et balaye une gamme de températures allant de 677 à 872°C. Le récapitulatif des différents essais est présenté dans le **Tableau 3.1**. Cette étude a été menée essentiellement à une seule pression en oxygène correspondant à 140 Pa en suivant le protocole détaillé dans le **Chapitre 2 Partie 2.2.1.2.**

Echantillon	T <sub>consigne</sub> (°C)	T <sub>moyenne mesurée</sub> (°C)	Phase gazeuse	Echantillon	T <sub>consigne</sub> (°C)	T <sub>moyenne mesurée</sub> (°C)	Phase gazeuse
HOPG-1	784	712	140 Pa O <sub>2</sub>	HOPG-7	794	730	140 Pa O <sub>2</sub>
HOPG-1	804	714	140 Pa O <sub>2</sub>	HOPG-8	915	830	140 Pa O <sub>2</sub>
HOPG-1	904	790	140 Pa O <sub>2</sub>	HOPG-9	932	812	140 Pa O <sub>2</sub>
HOPG-3	818	730	140 Pa O <sub>2</sub>	HOPG-11	801	720	140 Pa O <sub>2</sub>
HOPG-3	868	761	140 Pa O <sub>2</sub>	HOPG-11	750	677	140 Pa O <sub>2</sub>
HOPG-3	765	683	140 Pa O <sub>2</sub>	HOPG-11	776	697	140 Pa O <sub>2</sub>
HOPG-3	794	705	140 Pa O <sub>2</sub>	HOPG-11	840	745	140 Pa O <sub>2</sub>
HOPG-4	774	714	140 Pa O <sub>2</sub>	HOPG-11	870	758	140 Pa O <sub>2</sub>
HOPG-4	761	696	140 Pa O <sub>2</sub>	HOPG-11	908	779	140 Pa O <sub>2</sub>
HOPG-5	944	855	140 Pa O <sub>2</sub>	HOPG-11	792	692	140 Pa O <sub>2</sub>
HOPG-5	964	872	140 Pa O <sub>2</sub>				

**Tableau 3.1 : Liste des essais réalisés sous 140 Pa d'O<sub>2</sub> pur et sec en HT-MEBE.**

## 1.2. Evolution qualitative des figures d'oxydation avec la température

### 1.2.1. La morphologie Basse Température

#### 1.2.1.1. Observations dans le plan d'oxydation

L'oxydation basse température (en dessous de 770°C) a mis en évidence la formation et le développement de figures d'oxydation présentant des morphologies purement hexagonales (voire polygonales). Cette géométrie particulière dont deux exemples sont présentés **Figure 3.1**, reflète la présence d'une anisotropie planaire dans le mécanisme d'oxydation linéique.

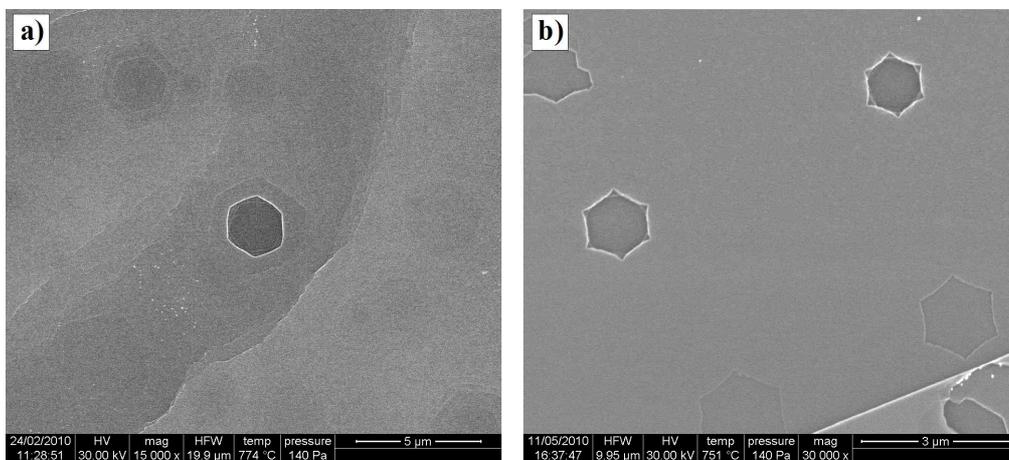


Figure 3.1 : Images HT-MEBE a) HOPG-4 oxydé à 714°C – 140 Pa O<sub>2</sub> ; b) HOPG-11 oxydé à 697°C – 140 Pa O<sub>2</sub>.

#### 1.2.1.2. Caractérisations tridimensionnelles

La visualisation par profilométrie AFM révèle de plus que les trous sont composés de marches relativement hautes et très bien définies dont l'épaisseur est le plus souvent supérieure à 10 fois la distance inter-feuillet (**Figure 3.2**) soit environ 3,4 nm. Par ailleurs, ces marches semblent présenter des bords relativement droits.

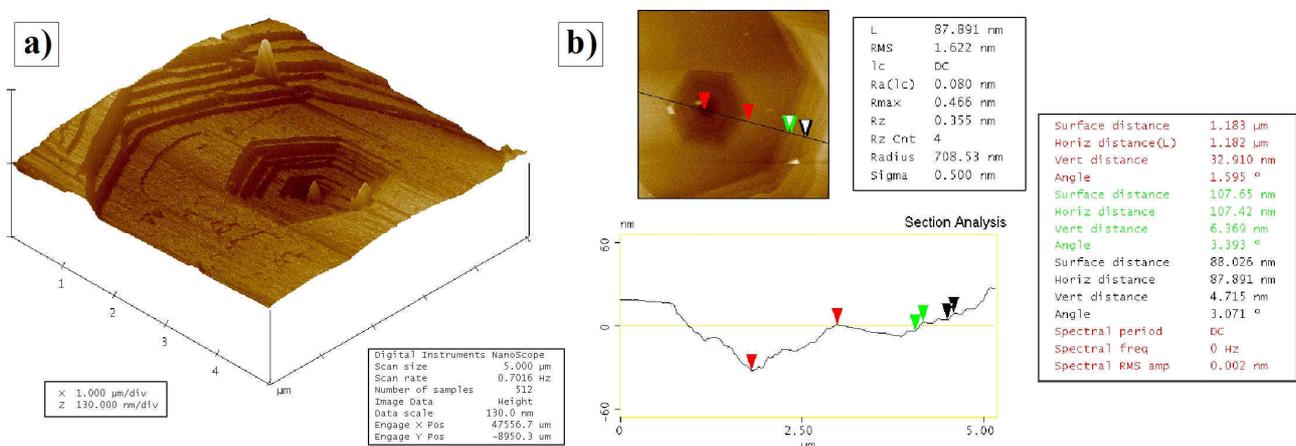
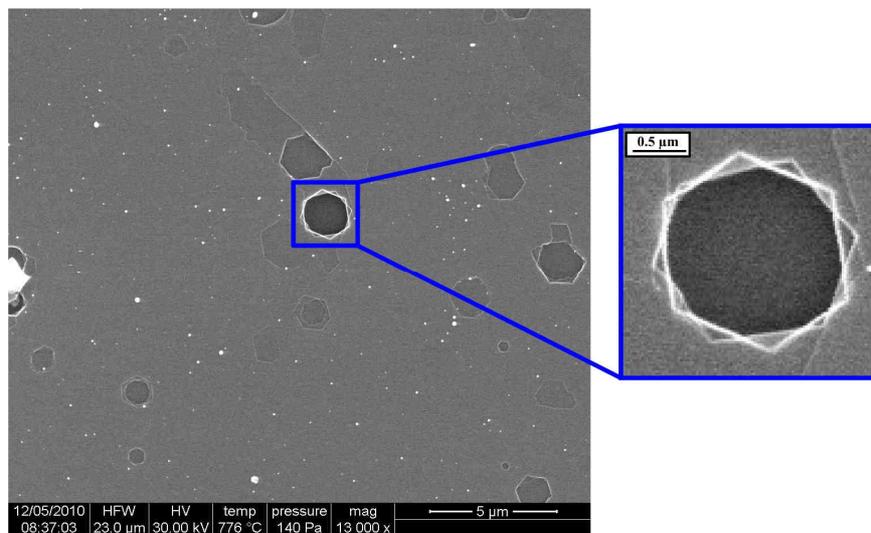


Figure 3.2 : Images AFM du HOPG-4 après oxydation à 714°C – 140 Pa O<sub>2</sub>. a) Visualisation 3D ; b) Exemple de résultats profilométriques.

La largeur de ces marches évolue en fonction de la profondeur et il apparaît à certains endroits, des marches très larges assimilables à des plateaux. La présence de ces plateaux laisse alors supposer que l'oxydation suivant cette direction est momentanément stoppée pour reprendre quelques instants après (quelques minutes à quelques heures). Cette notion de temps d'arrêt dans le processus d'oxydation est a priori dépendante de la température, car plus la température est élevée, plus faibles sont les largeurs de ces plateaux et des marches en général.

Par ailleurs, l'étude des différentes images MEB et AFM met en évidence une désorientation autour de la direction d'empilement des marches constituant une même figure d'oxydation hexagonale comme en témoigne l'image MEB de la **Figure 3.3** (cf. images MEB de la **Figure 3.1** et l'image AFM de la **Figure 3.2**). En effet, les bords des différentes marches ne sont pas forcément tous parallèles et présentent dans certains cas d'importantes désorientations (entre 0 et 30°). Il est également important de noter que les différentes marches constituant chacune des figures d'oxydation hexagonale sont majoritairement concentriques. Cette caractéristique indique que la propagation de l'oxydation suivant la direction d'empilement des plans graphéniques suit certaines règles particulières qui n'ont pas encore été identifiées.



**Figure 3.3 : Visualisation de la désorientation entre les marches d'une même figure d'oxydation hexagonale. Image HT-MEBE du HOPG-11 oxydé à 697°C – 140 Pa O<sub>2</sub>.**

Enfin, lorsque le temps d'oxydation est suffisamment long, les figures d'oxydation présentent des fonds plats et relativement larges signifiant l'arrêt de l'oxydation dans la troisième direction. Les profondeurs des trous d'oxydation pour le cas présenté sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres voire d'une centaine de nanomètres. Ces valeurs sont données à titre indicatif et ne reflètent pas la dispersion statistique inhérente à l'étendue, suivant la direction  $\vec{c}$ , des défauts à l'origine des différents figures d'oxydation.

### 1.2.2. La morphologie Haute Température

#### 1.2.2.1. Observations dans le plan d'oxydation

L'élévation de la température d'oxydation s'accompagne d'une modification radicale de la morphologie des figures d'oxydation. En effet au-delà de 770°C, les figures d'oxydation observées sont de géométrie circulaire (**Figure 3.4**). Cette transition morphologique traduit une modification du processus d'oxydation linéique qui est désormais isotrope dans le plan basal.

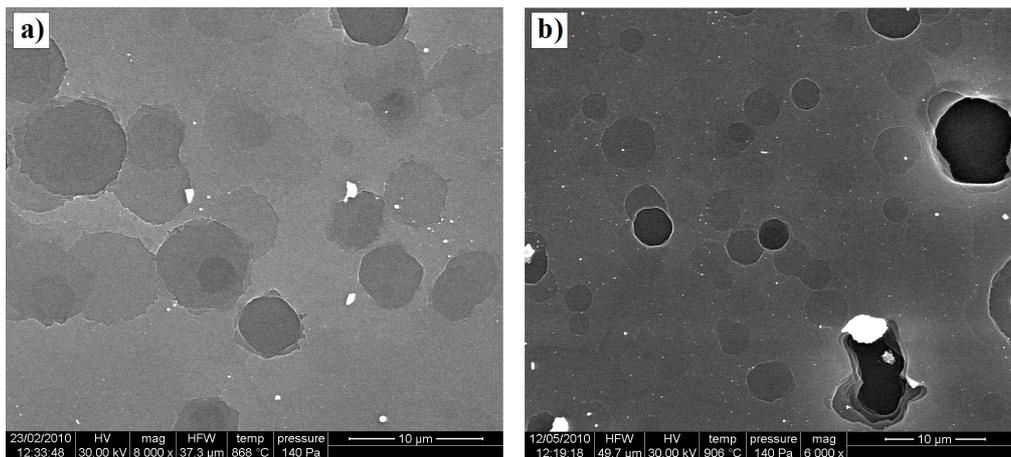


Figure 3.4 : Images HT-MEBE a) HOPG-3 oxydé à 761°C – 140 Pa O<sub>2</sub> ; b) HOPG-11 oxydé à 779°C – 140 Pa O<sub>2</sub>.

#### 1.2.2.2. Caractérisations tridimensionnelles

Les résultats AFM mettent en avant le fait que cette nouvelle géométrie est globalement cupulaire avec des bords aux pentes plus douces et constituées de petites marches. L'épaisseur de ces marches est de l'ordre d'une à quelques fois la distance inter-feuillet (**Figure 3.5 a**). Toutefois, ce paramètre n'est pas homogène d'un trou à l'autre.

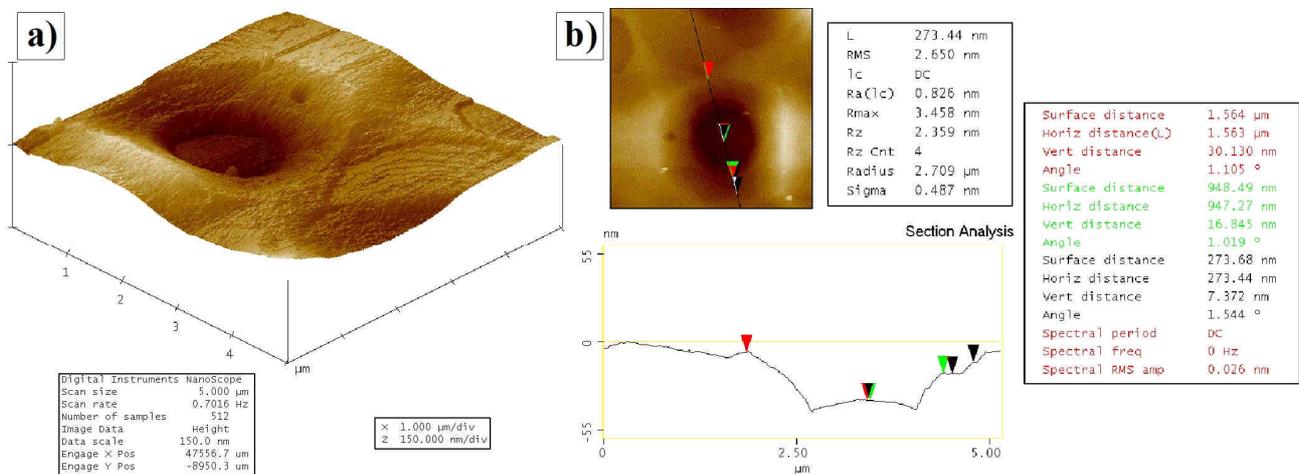


Figure 3.5 : Images AFM du HOPG-3 après oxydation à 761°C – 140 Pa O<sub>2</sub>. a) Visualisation 3D ; b) Résultats profilométriques.

Enfin, l'augmentation de la température entraîne la disparition des plateaux intermédiaires caractérisant un arrêt de l'oxydation hors plan observé à basse température. Toutefois, il est à noter que les fonds des figures d'oxydation sont relativement plats et de diamètre relativement important caractérisant ici aussi, un arrêt soudain de l'oxydation dans la troisième direction. Dans les deux cas, l'origine de cet arrêt n'a pas encore été identifiée, mais doit vraisemblablement être imputable à la présence ou l'absence de certains défauts (défauts ponctuels, perturbation de l'organisation structurale suivant la direction  $\bar{c}$ ). La dispersion statistique de ces défauts explique également l'importante incertitude inhérente à la mesure de la profondeur relevée sur les différentes figures d'oxydation.

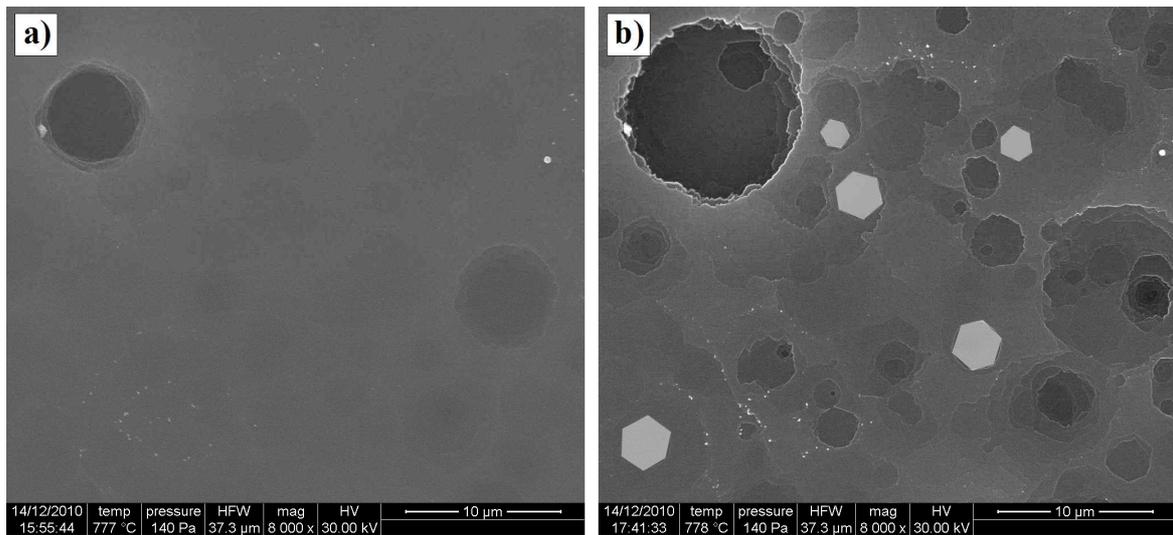
### **1.3. Compléments sur la transition morphologique**

#### **1.3.1. Problématique : limites de la HT-MEBE**

Consécutivement à l'augmentation de la température, la transition morphologique se caractérise par le passage d'une géométrie hexagonale à une géométrie circulaire. Les structures anguleuses disparaissent progressivement pour aboutir à des morphologies aux contours arrondis. L'élévation de la température modifie également la morphologie dans la direction orthogonale : la hauteur des marches diminue et les « retards à l'oxydation » disparaissent. En d'autres termes, l'oxydation devient isotrope dans le plan basal et davantage régulière dans la troisième direction (absence des « retards à l'oxydation »).

Cependant, des tests menés avec une diminution progressive de la température n'ont pas conduit au retour de la morphologie parfaitement hexagonale. En réalité, les initiations réalisées à l'aide d'un pulse d'oxygène à haute température (quelques minutes à 900°C) ont généré semble-t-il, des figures d'oxydation trop grandes n'offrant alors plus la possibilité d'un retour aux morphologies basse température. Les deux images MEB de la **Figure 3.6** révèlent que les figures d'oxydation circulaires initiées dans ces conditions ne redeviennent pas hexagonales comme la température d'essai l'exigerait. Au cours de ces essais, les figures d'oxydation circulaires se facettisent tandis que les nouvelles figures d'oxydation apparaissent avec des morphologies parfaitement hexagonales, confirmant ainsi la conduite des essais dans le seul domaine basse température (**Figure 3.6 b**).

Le passage par un intermédiaire facettisé avant d'aboutir à de parfaits hexagones dépend inévitablement de la durée de l'essai mais également de la géométrie initiale des figures d'oxydation. Compte tenu des dimensions importantes des figures d'oxydation générées à haute température, les temps impliqués dans l'étude de la transition « inverse » sont semble-t-il trop courts pour finaliser la transition. Cette constatation nécessite alors de repenser le mode d'initiation de ces figures circulaires pour notamment réduire leurs dimensions. C'est pourquoi la sérigraphie FIB a été utilisée pour réaliser des trous de géométrie contrôlée et submicronique.



**Figure 3.6 :** Images HT-MEBE a) d'une surface de HOPG initiée à 860°C pendant 10 minutes, b) puis oxydée pendant près de deux heures à basse température (700 °C). Cas du HOPG-16.

### 1.3.2. Présentations des essais FIB

Les essais réalisés pour tenter de visualiser cette transition « inverse » ont été menés sur trois échantillons de HOPG à l'aide du même protocole employé précédemment (HT-MEBE sous 140 Pa d'oxygène). Les températures d'oxydation de ces quatre essais sont récapitulées dans le **Tableau 3.2**. Ces températures sont clairement dans le domaine d'oxydation basse température, et mise à part la dernière valeur (HOPG-3-FIB), elles sont plus basses que celles utilisées pour toutes les études HT-MEBE précédentes.

Echantillon	T <sub>consigne</sub> (°C)	T <sub>réelle</sub> (°C)
HOPG-1-FIB	700	620-655
HOPG-2-FIB	600	556
HOPG-3-FIB	800	745

**Tableau 3.2 :** Températures d'oxydation des quatre échantillons sérigraphiés par FIB.

La surface de chacun de ces trois échantillons a été sérigraphiée de 12 trous représentant 6 jeux de conditions de sérigraphie et donc de dimensions géométriques différentes. Une illustration d'une surface ainsi sérigraphiée avant oxydation a été reportée en **Figure 3.7 a)** ainsi que les différentes conditions utilisées et les paramètres géométriques qui en découlent (**Figure 3.7 b)**). Les quatre trous présents sur une même ligne possèdent le même diamètre mais ont des profondeurs différentes (**Figure 3.7 b)**). De plus, la profondeur des trous varie également le long d'une colonne. Chacune de ces 6 conditions a été répétée deux fois afin d'avoir un premier élément de reproductibilité des essais.

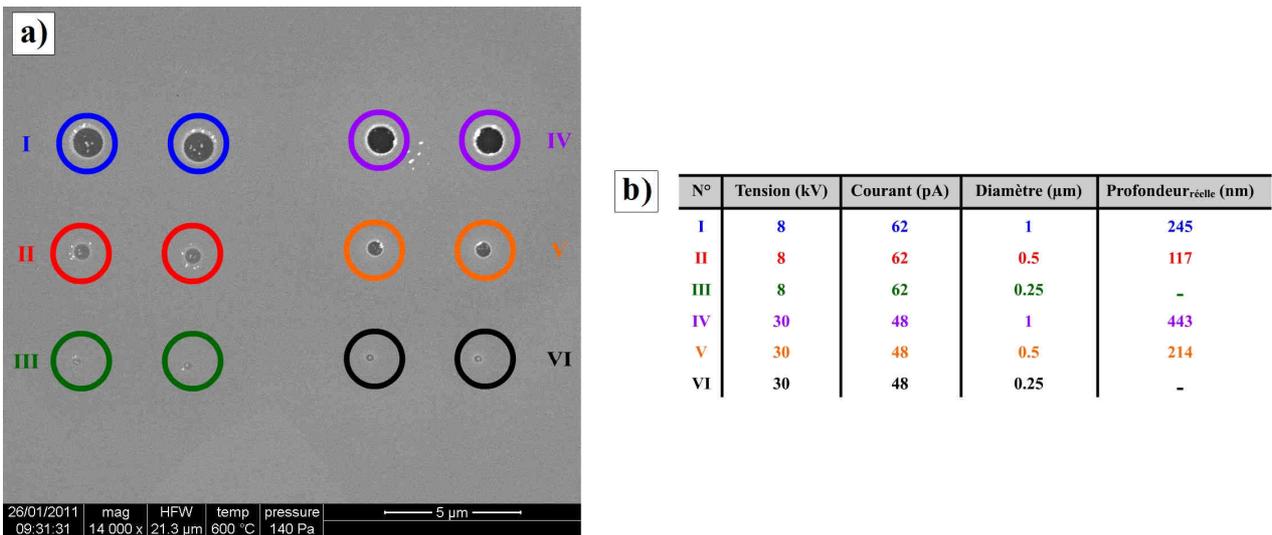


Figure 3.7 : a) Visualisation d'une surface de HOPG sérigraphiée de 12 trous ; b) Récapitulatif des paramètres de sérigraphie et des paramètres géométriques associés.

Enfin, en plus du suivi de l'évolution dimensionnelle et morphologique de ces trous, un suivi des surfaces alentour a été effectué afin de vérifier la formation des figures d'oxydation à morphologie basse température. L'accroissement de l'ensemble des figures d'oxydation initiées par FIB ou naturellement après oxydation a été quantifié pour étayer les résultats obtenus précédemment.

### 1.3.3. Devenir de la morphologie hexagonale

#### 1.3.3.1. Confirmation du régime des basses températures

Pour chacun des trois essais, l'observation des surfaces autres que celles sérigraphiées a révélé la présence de figures d'oxydation de morphologie purement hexagonale comme en témoignent les images MEB de la **Figure 3.8**. Ces observations confirment que les essais ont bien été réalisés dans le domaine d'existence de la morphologie basse température.

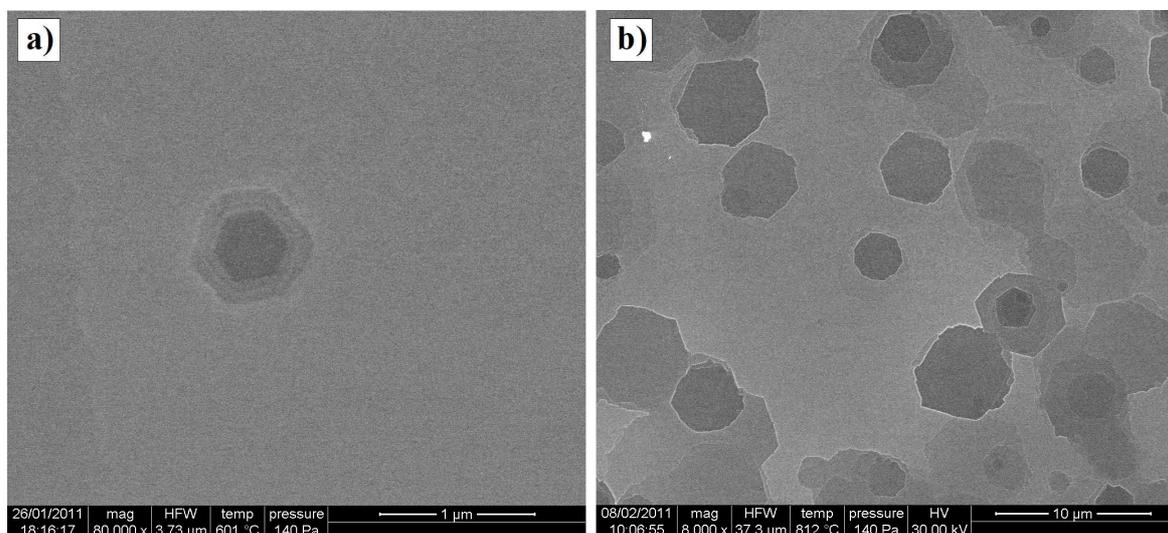
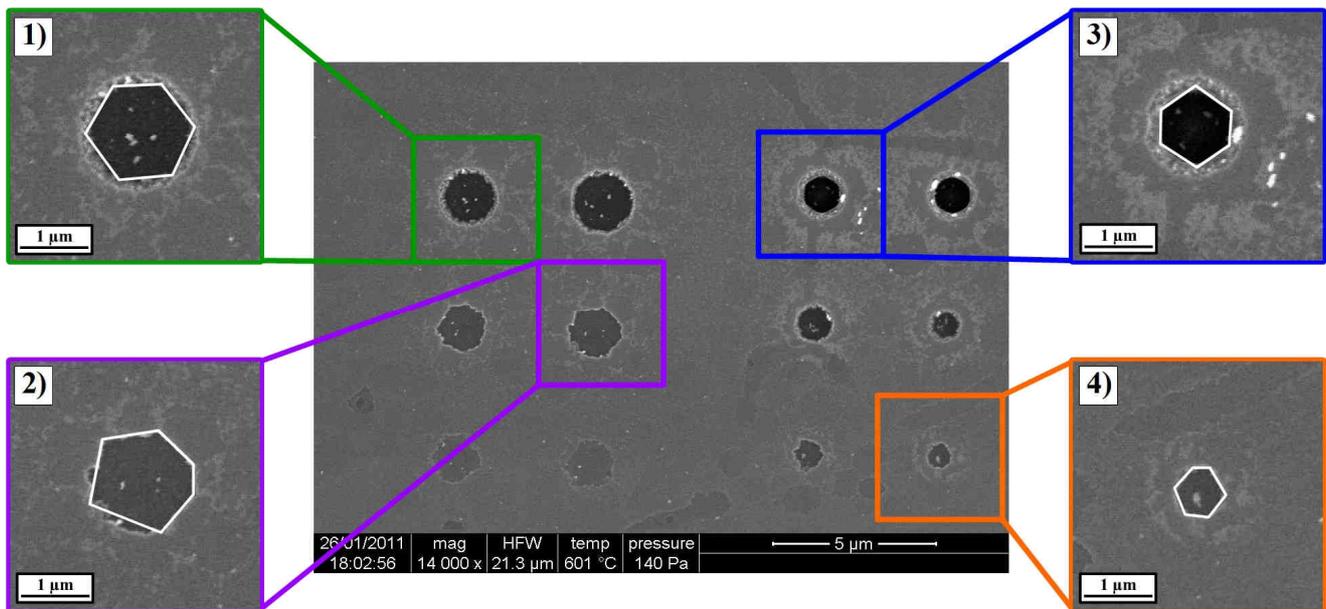


Figure 3.8 : Images HT-MEBE des surfaces non initiées par FIB confirmant la présence du régime d'oxydation basse température : a) HOPG-2-FIB (556°C) ; b) HOPG-3-FIB (745°C).

## 1.3.3.2. Exploitations qualitatives des résultats d'oxydation

Au cours de l'oxydation, les trous sérigraphiés (circulaires) voient leur bord se facettiser. Ce processus confirme ainsi un retour progressif à une morphologie hexagonale pour les très faibles températures (HOPG-1-FIB et HOPG-2-FIB).

Le premier exemple présenté en **Figure 3.9** est pris sur l'échantillon HOPG-2-FIB oxydé à 556°C sous 140 Pa d'oxygène pendant 8h30 min. Lors de cet essai, un retour à une morphologie basse température est amorcé, puisque les douze trous initiés en FIB présentent une morphologie hexagonale voire fortement polygonale pour certains. Par ailleurs, le retour à la morphologie hexagonale révèle une désorientation des figures d'oxydation autour de la direction d'empilement des plans graphéniques : d'environ 30° entre la **Figure 3.9 3)** et la **Figure 3.9 1)**. Cette désorientation est très localisée et s'observe sur des figures d'oxydation très proches spatialement qui appartiennent vraisemblablement à deux « grains » différents.



**Figure 3.9 :** Images MEBE issus de l'oxydation HT-MEBE du HOPG-2-FIB à 556°C et 140 Pa O<sub>2</sub> pendant 8h30 minutes.

Le second exemple réalisé à plus haute température, 745°C, est pris sur l'échantillon HOPG-3-FIB (745°C, 140 Pa d'O<sub>2</sub>, 23 minutes). Les images MEB de la **Figure 3.10** mettent en évidence une polygonisation des trous initiés en FIB avec dans certains cas, la présence de portions nettement arrondies (**Figure 3.10 3)**). La présence d'une morphologie hybride est en accord avec la température d'essai qui se situe dans le domaine identifié de la transition morphologique (aux alentours de 770°C).

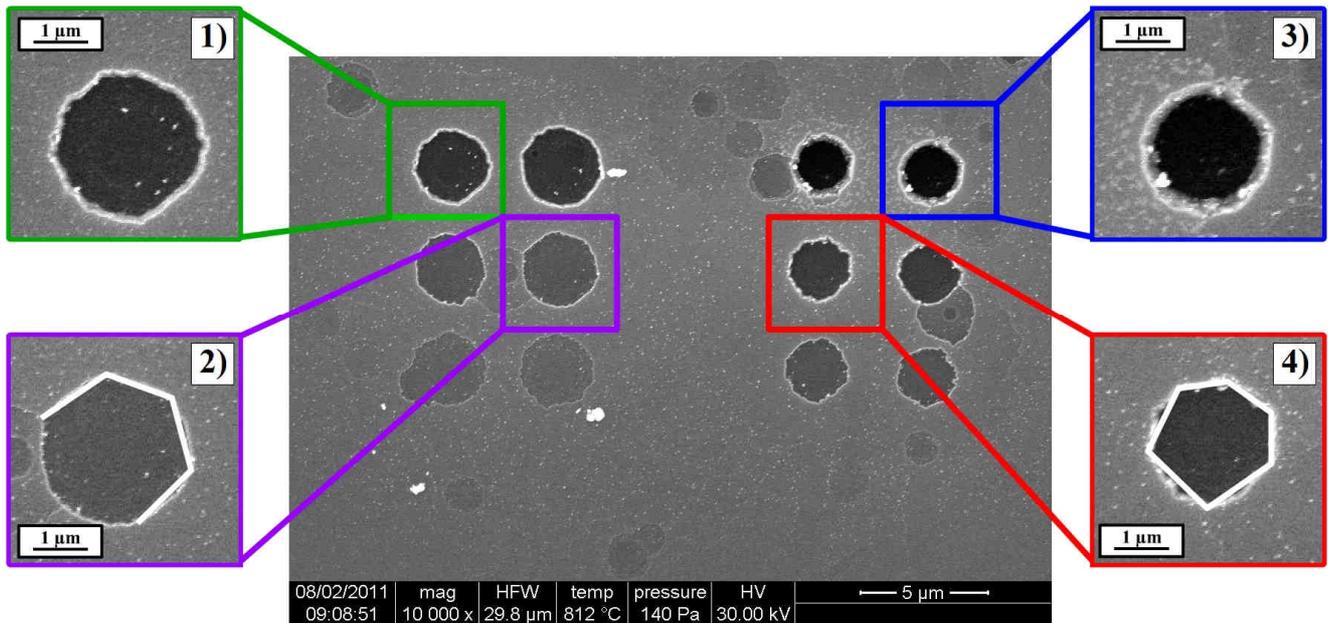


Figure 3.10 : Images MEBE issus de l'oxydation du HOPG-3-FIB à 745°C et 140 Pa O<sub>2</sub> : a) t = 0 minute ; b) t = 23 minutes.

Dans les trois cas considérés, les trous circulaires initiés par FIB subissent une hexagonalisation voire une polygonisation. Cette transformation morphologique confirme alors la présence d'une transition inverse ou tout du moins, le retour à la prédominance des mécanismes responsables de la formation des morphologies hexagonales. Par ailleurs, l'influence des géométries initiales et notamment de la profondeur des trous sur les géométries finales est mise en évidence. En effet, pour un diamètre identique et des profondeurs différentes, les trous possédant la plus faible profondeur présentent une vitesse d'accroissement linéique plus importante (**Figure 3.9** et **Figure 3.10**).

Enfin l'augmentation de la température semble avoir pour effet de réduire l'influence de la géométrie initiale sur les dimensions finales. En effet, à la suite de cet essai conduit à 745°C (HOPG-3-FIB (**Figure 3.10**)), les trous sérigraphiés avec les mêmes conditions (tension – Courant) et revêtant initialement des diamètres différents, présentent pratiquement les mêmes dimensions planaires finales.

Ces observations restent qualitatives. Ainsi, l'influence des paramètres de sérigraphie comme la durée, l'implantation et l'influence des ions gallium sur l'augmentation du désordre cristallographique n'est pas prise en compte.

#### 1.4. Loi cinétique de l'oxydation linéique

En plus des informations qualitatives qu'apporte l'utilisation de la HT-MEBE dans ce genre d'étude, il est possible d'obtenir, moyennant un traitement des images, la loi cinétique linéique d'accroissement des figures d'oxydation. Cependant, cette technique ne permet pas une classification précise des figures d'oxydation en fonction de leur profondeur. Ainsi et en première approximation, les cinétiques linéiques d'oxydation mono- et multi-feuillets, souvent différenciées dans la littérature<sup>[1], [2], [3]</sup>, seront considérées comme

étant identiques, et l'influence de la profondeur d'oxydation ne sera donc pas pris en compte dans les interprétations à venir (i.e. la comparaison des cinétiques se fait au niveau des surface des trous sans prendre en compte une éventuelle limitation partielle par la diffusion en profondeur).

La cinétique d'oxydation linéique du HOPG sous 140 Pa d'oxygène peut être modélisée à l'aide d'une loi d'Arrhenius classique décrite par l'**Equation 3.1**. Toutefois, avant de réaliser cette modélisation, une approche statistique visant à éliminer les mesures aberrantes a été mise en place. Cette approche, décrite en **Annexe 2**, aboutit pour chaque température étudiée à des vitesses moyennes accompagnées de leur domaine respectif d'incertitudes en  $\pm 1,5\sigma$  (taux de confiance de 87%). L'ensemble des vitesses moyennes mesurées précédemment est reporté sur le graphique de la **Figure 3.11**. Cependant, compte tenu de l'incertitude relative à l'influence de l'implantation des ions galliums, les données concernant l'oxydation des trois échantillons de HOPG sérigraphié ont été retirées de la modélisation. Les vitesses associées à ces essais ont néanmoins été reportées sur ce graphique.

**Equation 3.1**

$$v = k \cdot P_{O_2}^n = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot P_{O_2}^n$$

avec :  $v$ , la vitesse d'accroissement linéique des figures d'oxydation ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;  
 $n$ , l'ordre partiel associé à la pression d'oxygène ;  
 $P_{O_2}$ , la pression d'oxygène (Pa) ;  
 $k_0$ , la constante cinétique ou le facteur pré-exponentiel ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;  
 $E_a$ , l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;  
 $R$ , la constante universelle des gaz parfaits ( $8,314462 \text{ mol}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ;  
 $T$ , la température (K).

D'un point de vue qualitatif, cette représentation graphique met en évidence les informations suivantes :

- Il existe une forte dispersion des points de mesures (environ deux ordres de grandeur pour une température donnée) ;
- La transition morphologique n'induit pas de rupture de pente du modèle cinétique utilisé. En effet, la loi d'Arrhenius traditionnellement employée pour modéliser les résultats d'oxydation sous oxygène sec ne révèle la présence d'aucun point d'inflexion qui traduirait le changement de régime à l'origine de la transition morphologique mise en évidence qualitativement dans la **Partie 1.2** ;
- Les vitesses mesurées sur les échantillons de HOPG sérigraphiés en FIB sont relativement cohérentes avec les autres vitesses mesurées (HOPG-3-FIB).

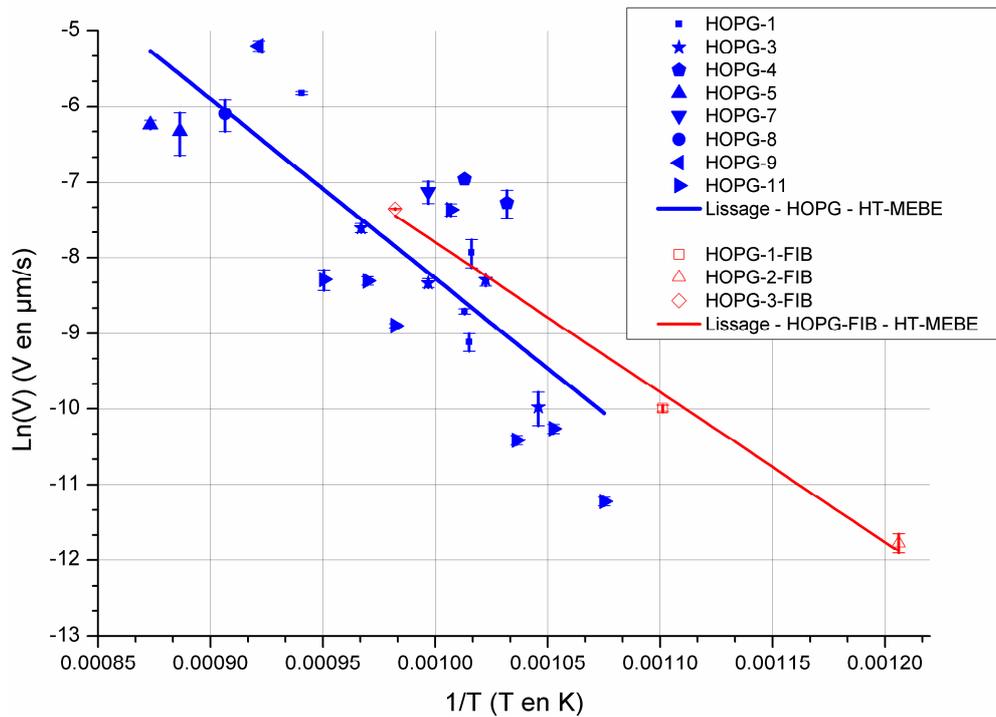


Figure 3.11 : Vitesses d'oxydation linéiques mesurée pour les différents échantillons de HOPG oxydé à 140 Pa d'oxygène en HT-MEBE.

Ces mesures ayant été réalisées sous une seule pression d'oxygène, l'identification de l'ordre partiel associé à l'oxygène n'est pas possible par cette méthode. Ainsi, la valeur du facteur pré-exponentiel comprend alors la contribution du facteur  $P_{O_2}^n$ . Le résultat de cette modélisation à l'aide d'une loi d'Arrhenius aboutit à la

**Relation 3.2** avec un  $\chi^2_{réduit}$  relativement faible de 0,61. Cet indicateur traduit la forte dispersion des vitesses mesurées ainsi que l'ampleur des différents domaines d'incertitudes. La cinétique d'oxydation linéique présente une énergie d'activation de  $201 \pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ainsi qu'un facteur pré-exponentiel de  $5,5 \pm 0,8 \cdot 10^6 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . En outre, puisque l'influence de la pression partielle en oxygène sur les cinétiques n'a pas encore été mise en évidence, il n'est pas possible de comparer ces valeurs aux données de la littérature réalisées à d'autres pressions d'oxygène.

### Relation 3.2

$$\ln(v)_{HOPG,linéique,MEBE} = n \cdot \ln(P_{O_2}) + \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} = 15,51 - 24236,21 \cdot \frac{1}{T} \quad \chi^2_{réduit} = 0,61$$

$$P_{O_2}^n \cdot k_{0,HOPG,linéique,MEBE} = 5,5 \pm 0,8 \cdot 10^6 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$E_{a,HOPG,linéique,MEBE} = 201 \pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Les fortes incertitudes associées aux paramètres de cette modélisation sont explicables par la forte dispersion des mesures qui peut atteindre presque deux ordres de grandeur. Toutefois, vis-à-vis des résultats de synthèse apportés par I. Smith<sup>[4]</sup> ou encore L. Bonnetain et G. Hoynant<sup>[5]</sup>, cette dispersion n'est pas surprenante. Elle peut traduire, selon ces auteurs, la dispersion issue de la mesure et/ou du matériau. Toutefois, dans la

mesure où tous les échantillons étudiés proviennent du même bloc massif de HOPG, la notion de dispersion matériau est contestable. En outre, l'hypothèse d'une vitesse d'accroissement linéique dépendante de la profondeur de piqûration n'est peut-être pas à exclure, car cette statistique englobe une importante quantité de trous de profondeur différente. Cet éventuel effet de masse a d'ailleurs été qualitativement mis en évidence lors de l'étude de la transition « inverse » réalisée dans la **Partie 1.3.**

### ***1.5. Conclusion***

Le suivi in-situ par HT-MEBE de l'oxydation du HOPG sous 140 Pa d'oxygène sec a mis en évidence la présence d'une transition morphologique des figures d'oxydation estimée aux alentours de 770°C ( $\approx 1040$  K). Cette transition entre, d'une part, une morphologie hexagonale avec des marches hautes et droites à basse température et, d'autre part, une morphologie cupulaire avec des marches moins épaisses à haute température, n'a cependant pas été retrouvée dans la loi cinétique identifiée qui ne présente aucune inflexion notable.

En outre, le passage d'une morphologie à l'autre par l'élévation ou la diminution de la température est relativement bien réversible. Toutefois, la transition circulaire-hexagonale qualifiée d'« inverse » est plus délicate à observer et se traduit davantage par une polygonisation des figures d'oxydation plutôt que par une transformation morphologie à proprement parler. La présence de cette étape intermédiaire de polygonisation est imputable à une taille de trou vraisemblablement trop importante et traduit l'aspect progressif dans le temps de la transition « inverse ».

Enfin, cette caractérisation soulève d'autres interrogations comme notamment la nature des atomes de bords formant les différents contours de la morphologie hexagonale (nature cristallographique des plans denses formant les profils d'oxydation dans la troisième direction) ou encore l'influence de la profondeur des figures d'oxydation sur leur cinétique.

## 2. Etude cristallographique de l'oxydation du HOPG à 140 Pa : emploi de la MET

L'identification cristallographique des directions privilégiées lors de l'oxydation du HOPG doit permettre de lever certains points sur les mécanismes mis en jeu. Toutefois, cette identification n'a été réalisée que sur la morphologie hexagonale, puisque c'est elle qui présente un réel intérêt de par son anisotropie planaire. Cette étude nécessite par ailleurs, des découpes particulières afin d'observer ces directions. C'est pourquoi des coupes transverses ont été réalisées selon la direction perpendiculaire à deux bords opposés et parallèles des figures d'oxydation hexagonales avant d'être observées en MET.

### 2.1. Organisation structurale tridimensionnelle du HOPG

Les informations structurales données lors de la présentation des matériaux d'étude (**Chapitre II Partie 1.**) sont globales et n'apportent aucune indication visuelle sur la texturation tridimensionnelle de ce matériau. L'obtention de ces informations est rendu possible par l'utilisation conjointe de la MET (observation dans la direction d'empilement  $\vec{c}$ ) et de la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD : Electron BackScatter Diffraction) pour l'observation dans le plan (Oxy).

#### 2.1.1. Caractérisations dans le plan (Oxy)

L'assimilation du HOPG à un quasi-monocristal, rend possible le recours à l'imagerie en EBSD. Cette technique permet de caractériser la microstructure des matériaux cristallins et plus particulièrement l'orientation des grains les uns par rapport aux autres. Cette technique repose sur la propriété ondulatoire des électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallin. Ainsi, lorsque le cristal est bombardé par un faisceau d'électrons, ces derniers interagissent avec lui et sont en partie diffractés par les différents plans cristallographiques en respectant la loi de Bragg. Le balayage de la surface par le faisceau d'électrons incidents conduit à une multitude de cônes de diffraction qui viennent frapper un détecteur placé à  $70^\circ$  par rapport à la source d'électrons. L'intersection de ces cônes avec l'écran phosphorescent du détecteur conduit à la formation de lignes dites de Kikuchi. Chaque ligne du cliché de diffraction obtenu représente un plan du réseau cristallin ayant diffracté. La **Figure 3.12** représente schématiquement un cliché de diffraction obtenu en EBSD.

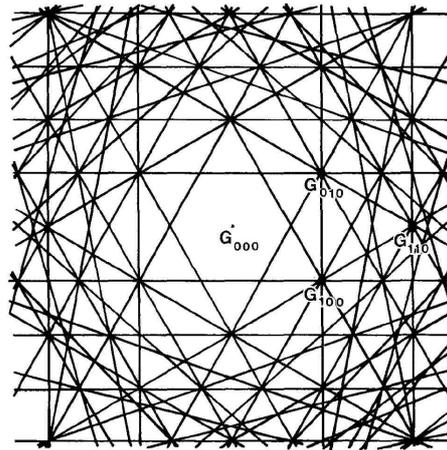


Figure 3.12 : Lignes de Kikuchi théorique pour un échantillon de graphite pour une direction d'observation perpendiculaire aux plans basaux (extrait de A. Yoshida<sup>[6]</sup>).

Ces lignes, leurs divers points d'intersection, ainsi que leurs espacements, peuvent être convertis, connaissant la distance de l'écran à l'échantillon, en angles et ainsi permettre une détermination des paramètres de maille. L'exploitation des lignes de Kikuchi offre enfin la possibilité de remonter à la cartographie de désorientation des grains les uns par rapport aux autres. Les exemples de la **Figure 3.13** présentent une vue d'ensemble des informations qu'il est possible d'obtenir à partir de cette technique. La **Figure 3.13 a)** reprend un exemple de cliché de diffraction des électrons rétrodiffusés obtenu par EBSD à la surface d'un échantillon de graphite<sup>[7]</sup>. La **Figure 3.13 b)** expose une cartographie de désorientation des grains contenus à la surface d'un échantillon de HOPG<sup>[8]</sup>. Enfin, la **Figure 3.13 c)** obtenue par observation en MEB d'un échantillon de HOPG incliné à 52° par rapport au faisceau incident apporte une visualisation qualitative des différents domaines cristallins. Toutes ces informations révèlent que le HOPG présente des domaines cristallographiques désorientés les uns par rapport aux autres. Cette désorientation se caractérise par une rotation des domaines autour de la direction d'empilement des plans graphéniques.

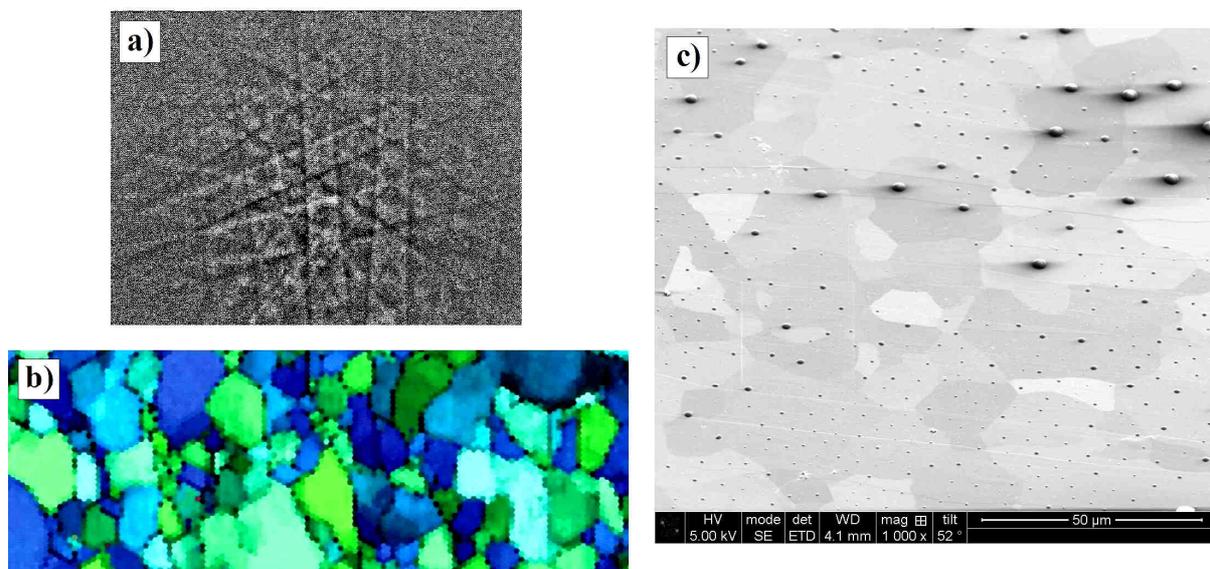


Figure 3.13 : Visualisation de la texturation dans le plan (Oxy) : a) Cliché de diffraction des électrons rétrodiffusés de la surface d'un graphite (extrait de S. A. Scott<sup>[7]</sup>) ; b) Cartographie de désorientation des grains à la surface d'un échantillon de HOPG obtenue par EBSD (extrait de J. C. Gonzalez *et al.*<sup>[8]</sup>) ; c) Image MEB tiltée à 52° de la surface de l'échantillon de HOPG-2-FIB.

### 2.1.2. Caractérisations dans la direction d'empilement

L'observation du HOPG en section transverse permet d'accéder à l'organisation structurale de ce matériau dans la direction d'empilement des plans graphéniques. Le cliché en fond clair reporté en **Figure 3.14** montre que le HOPG est constitué d'un empilement de paquets de plans graphéniques séparés les uns des autres par des dislocations ou encore des pores lenticulaires. Ces paquets de plans présentent une épaisseur moyenne de l'ordre de 100 à 200 nm.

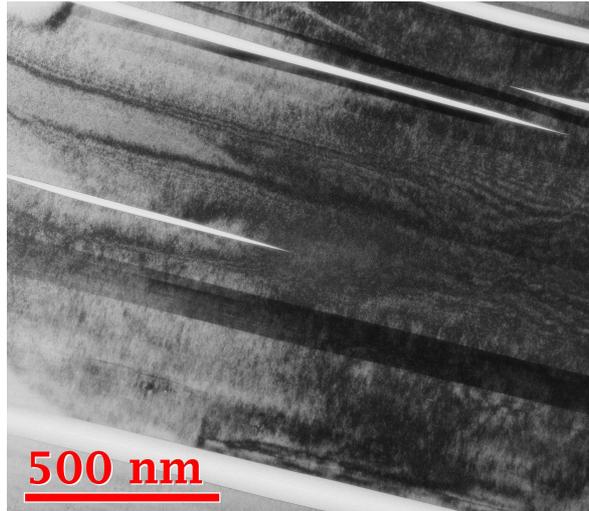


Figure 3.14 : Cliché fond clair de la section transverse d'un échantillon de HOPG.

Les clichés en fond noir 100 de ces surfaces révèlent également la présence de zones éteintes et éclairées juxtaposées, correspondant à des paquets cohérents de plans graphéniques différents (**Figure 3.15**).

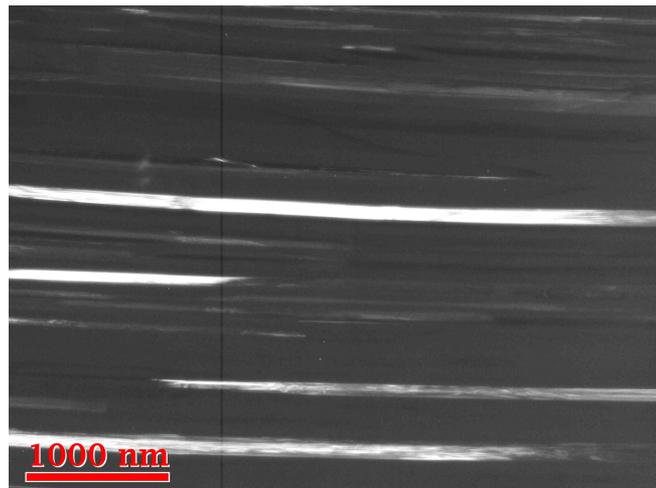
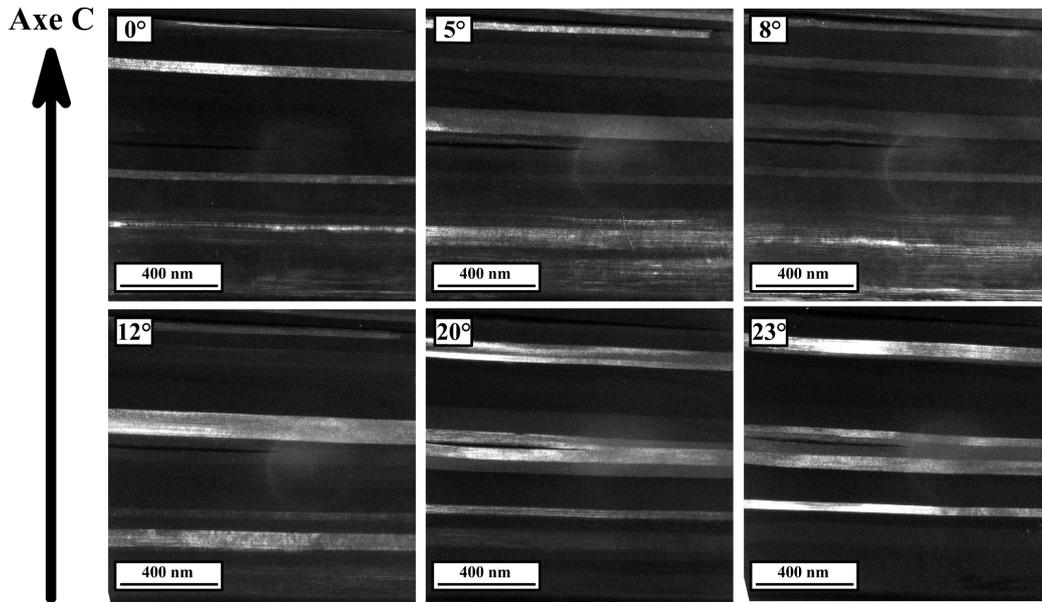


Figure 3.15 : Cliché en fond noir 100 d'une section transverse d'un échantillon de HOPG.

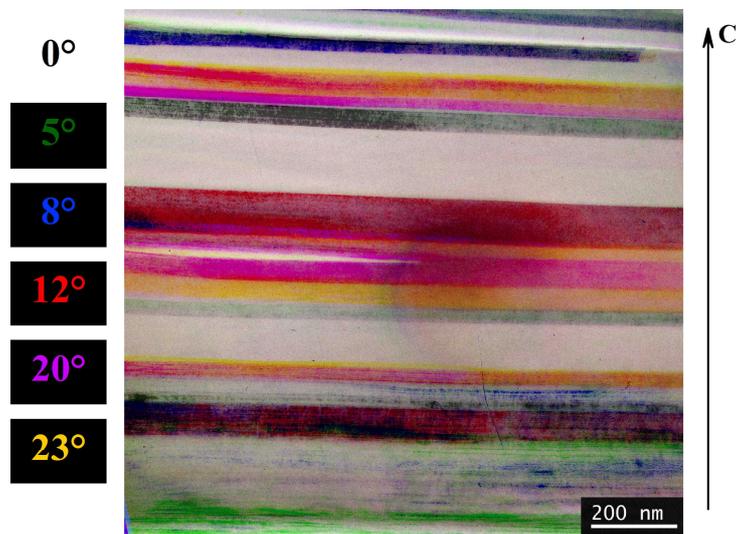
En se rappelant que les clichés en fond noir sont formés par centrage du diaphragme objectif sur les faisceaux diffractés souhaités (100), il devient alors possible d'interpréter la présence de ces différences d'éclairement par des désorientations autour de la direction  $\vec{c}$  entre les différents paquets cohérents de plans

graphéniques. De plus, l'utilisation du porte échantillon double tilt permet notamment d'appliquer à l'échantillon des rotations autour de la direction  $\vec{c}$ . Les 6 clichés en fond noir 100 présentés en **Figure 3.16** révèlent bien qu'il est possible d'éclairer l'ensemble des paquets cohérents de plans graphéniques par des rotations successives autour de cette direction de  $\pm 30^\circ$  (cohérent avec l'angle de  $60^\circ$  séparant deux plans 100 ou 110).



**Figure 3.16** : Clichés MET double tilt en fond noir 100 réalisés dans l'épaisseur d'un échantillon de HOPG. Visualisation de l'extinction des différents paquets de plans cohérents en fonction de l'angle de rotation appliqué.

La superposition de ces six fonds noirs aboutit alors à la **Figure 3.17** qui rassemble l'ensemble des désorientations. Cette désorientation confirme les observations faites par EBSD (dans le plan) et révèle la légère surestimation faite sur l'épaisseur des paquets cohérents mesurée grâce aux clichés en fond clair. L'épaisseur de ces domaines cohérents est de l'ordre de 50 à 100 nm.



**Figure 3.17** : Visualisation de l'extinction des diffractions des différents paquets de plans cohérents en fonction de l'angle de rotation appliqué. HOPG brut – clichés MET double tilt en fond noir 100.

### 2.1.3. Conclusion partielle

L'étude structurale complète du HOPG révèle que ce matériau présente des domaines cohérents dans le plan (Oxy) mais également selon la direction orthogonale  $\bar{c}$ . De plus, tous ces domaines cohérents sont désorientés les uns par rapport aux autres par des rotations autour de l'axe  $\bar{c}$ . Les étendues de ces domaines cohérents varient de un à quelques dizaines de microns dans le plan (Oxy) et de 50 à 100 nm dans la direction orthogonale. Enfin, le HOPG présente des pores lenticulaires séparant certains des domaines cohérents. La présence de pores lenticulaires dans la structure du HOPG n'est pas avérée dans la littérature et sont vraisemblablement imputables aux différentes phases de préparation des échantillons et notamment durant les phases d'amincissements.

L'observation de cette structuration est en parfait accord avec certains aspects qualitatifs de l'oxydation mis en évidence dans la partie précédente :

- La présence de marches synonyme d'un retard à l'oxydation au sein d'une même figure d'oxydation ;
- La désorientation des hexagones concentriques formant une même figure d'oxydation (**Figure 3.1 b**)).

## 2.2. Etude post-mortem de l'oxydation du HOPG par MET

### 2.2.1. Intérêt de la préparation FIB

L'identification de la morphologie hexagonale souleve la question de la nature cristallographique des atomes de carbone constituant les bords de ces figures d'oxydation. En effet, contrairement à la morphologie circulaire qui est parfaitement isotrope, les figures d'oxydation hexagonales sont clairement issues d'une oxydation anisotrope et donc préférentielle. La caractérisation cristallographique de cette anisotropie est rendue possible par des observations MET des figures d'oxydation. Toutefois, une telle caractérisation nécessite des coupes transverses selon une direction la plus perpendiculaire possible à deux bords parallèles d'un hexagone. Une telle coupe offre alors une visualisation très précise du profil des figures d'oxydation et permet d'en caractériser l'orientation cristallographique et notamment la nature des plans denses qui les constituent (**Figure 3.18**). Cette figure précise également les deux types de configuration cristallographique les plus probables permettant d'expliquer la présence de la géométrie hexagonale. Ces deux configurations correspondent aux configurations zigzag (cas-1) et bateau (cas-2) des atomes de carbone constituant les différents bords des morphologies hexagonales.

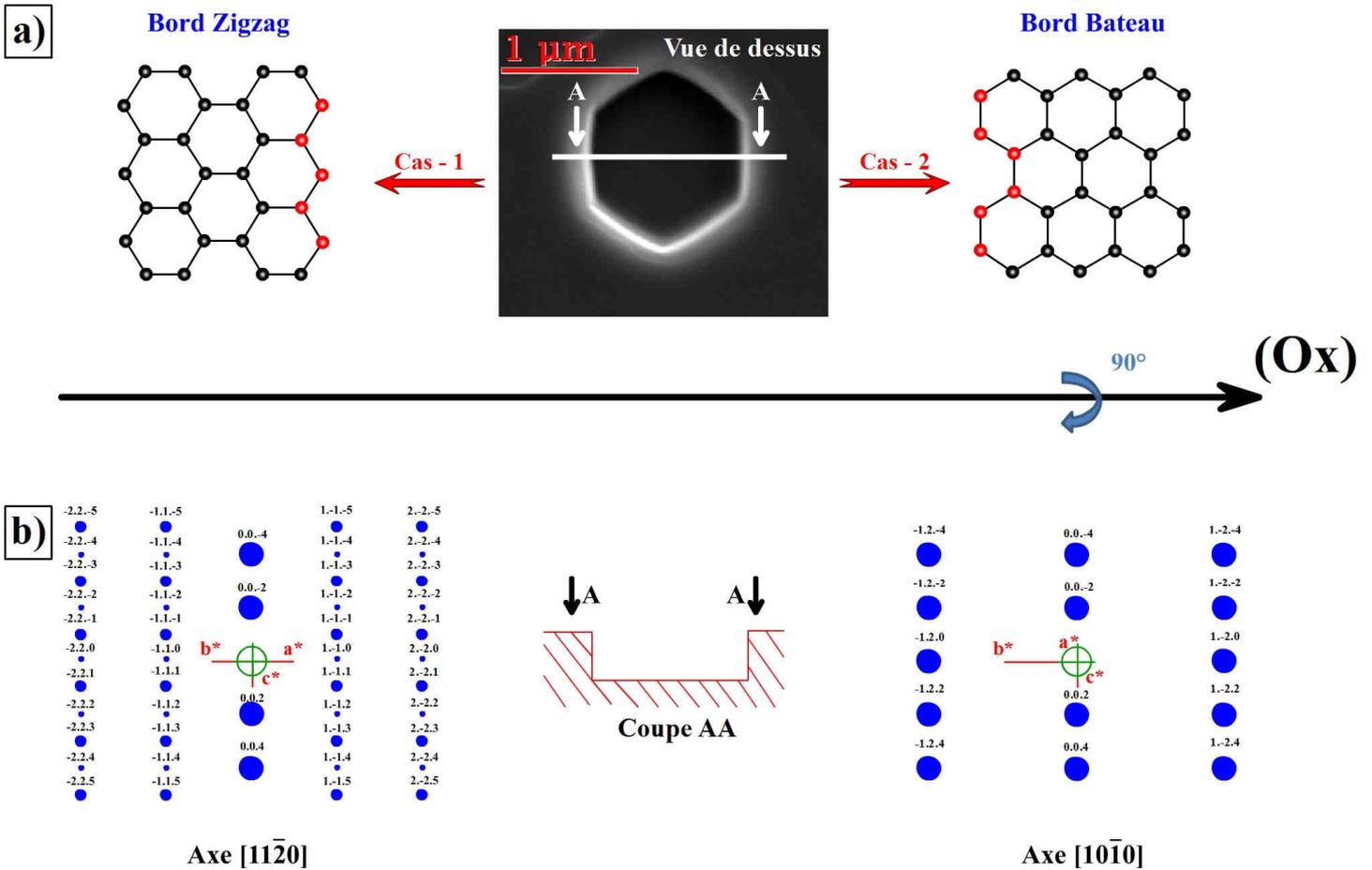


Figure 3.18 : a) Vue de dessus d'une figure d'oxydation hexagonale et schématisations des deux configurations atomiques possibles: cas-1 : Zigzag ; cas-2 : Bateau ; b) Vue en coupe et représentations théoriques des clichés de diffraction en vue transverse correspondant aux deux configurations possibles.

Le recours à la préparation de lames minces par FIB rend possible un tel degré de précision en offrant une visualisation directe de la zone à amincir. Le protocole utilisé pour la préparation de ces lames est détaillé dans le **Chapitre II Partie 2.2.2.2.**

## 2.2.2. Observations MET

### 2.2.2.1. Généralités

La **Figure 3.19** montre un exemple de lame mince réalisée par FIB (cas du HOPG-2-FIB, 556°C, 140 Pa d'O<sub>2</sub>, 8h30 min). Cette lame a été retirée de la masse de l'échantillon suivant une direction schématisée par le trait blanc de la **Figure 3.19 a)** qui traverse quatre figures d'oxydation de géométries différentes.

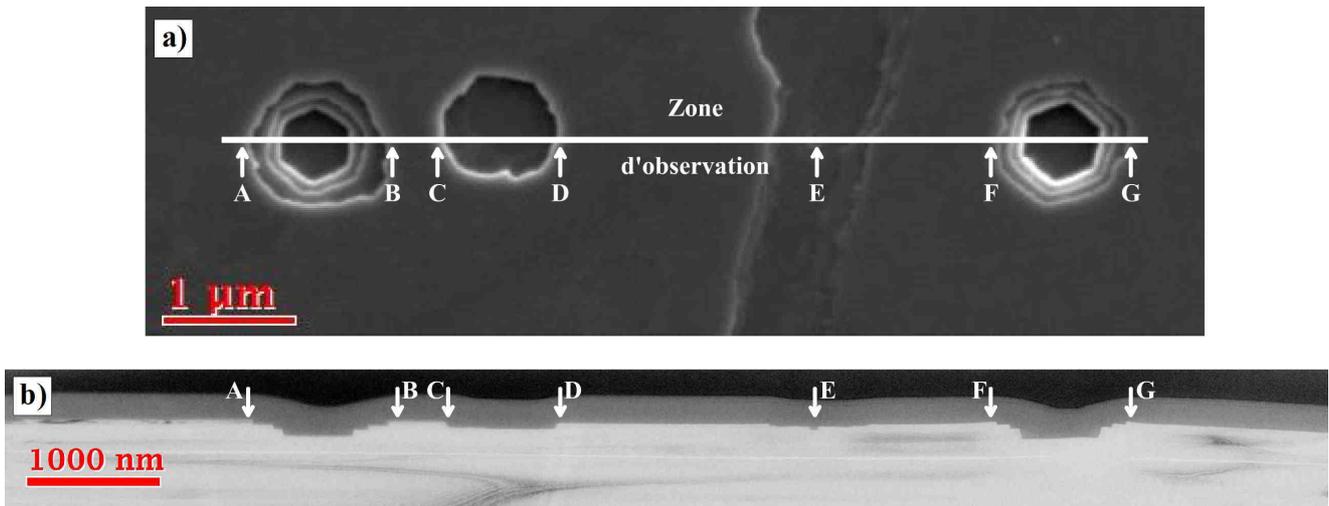


Figure 3.19 : a) Vue de dessus (Image MEB) de la surface de l'échantillon HOPG-2-FIB (556°C, 140 Pa d'O<sub>2</sub>, 8h30 min) avant extraction de la lame mince ; b) Vue en coupe (cliché MET en fond clair) de la lame mince obtenue par FIB. Visualisation de la zone amincie et repérage des différentes figures d'oxydation.

L'observation de ces clichés en fond clair révèle également les informations suivantes :

- Les fonds des figures d'oxydation sont plats et larges, caractérisant un arrêt de l'oxydation dans la direction d'empilement ;
- La présence de profils en marche et donc de retard à l'oxydation dans la troisième direction est confirmée ;
- L'angle entre la paroi d'une marche et la surface d'une autre ou le fond d'un trou n'est pas de 90°.

#### 2.2.2.2. Relation entre marches et paquets cohérents de plans

Ces observations en MET permettent une caractérisation précise des dimensions des figures d'oxydation. Les clichés en fond clair de la **Figure 3.20** reprennent quelques unes de ces dimensions relevées sur la lame mince extraite de l'échantillon HOPG-2-FIB (556°C, 140 Pa d'O<sub>2</sub>, 8h30 min). Ainsi, en considérant que les figures les plus étendues latéralement aient été initiées dès les premiers instants de l'oxydation, il est possible de remonter à une vitesse d'oxydation moyenne de  $1,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette valeur est cohérente avec la vitesse d'oxydation linéique moyenne obtenue après étude par HT-MEBE ( $0,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Associée à cette vitesse, la mesure de la différence de largeur des marches d'une même figure d'oxydation permet une première quantification du retard à l'oxydation dans la troisième direction. A cette température d'essai, ce retard est conséquent et varie entre 2 et 7 heures. En outre, l'important rapport de forme largeur/profondeur de certains trous permet d'affirmer que la propagation de l'oxydation dans la troisième direction s'est arrêtée. A titre d'exemple, pour les figures d'oxydation de la **Figure 3.20**, leur profondeur totale est d'environ 120 nm et l'épaisseur des marches varie entre 20 et 60 nm.

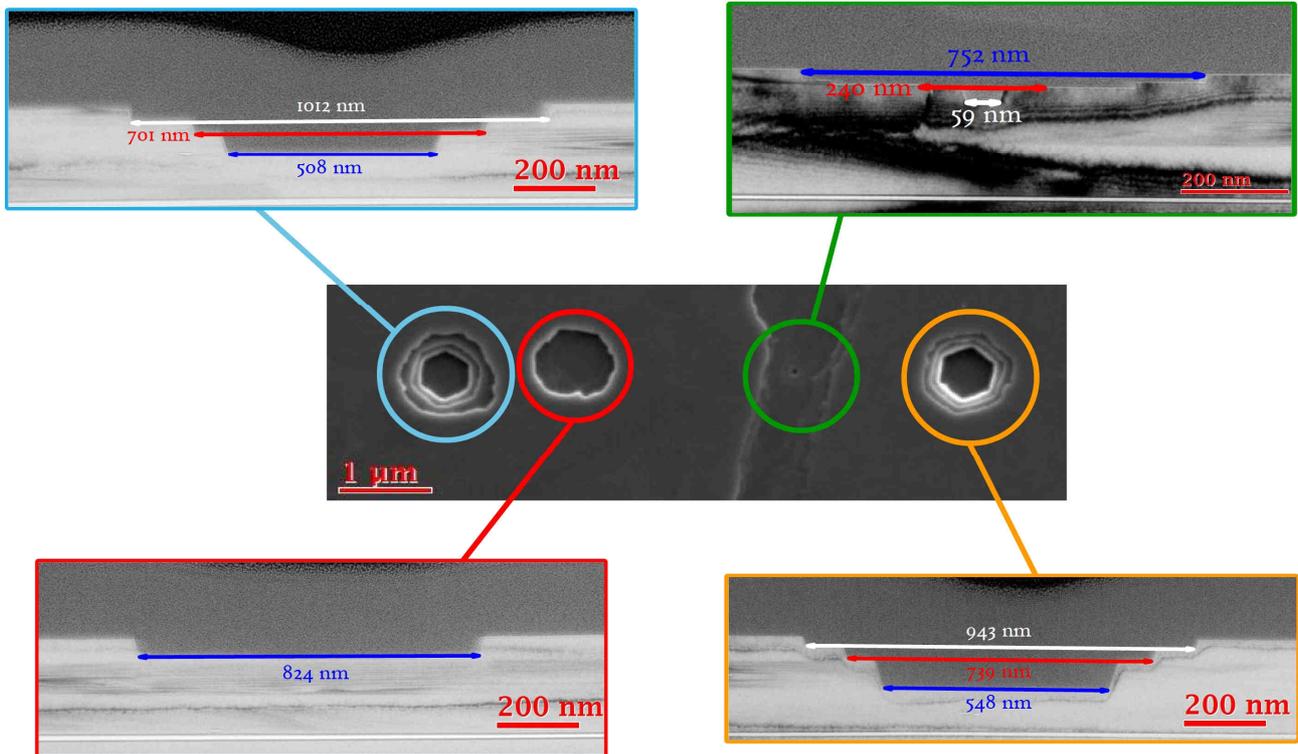


Figure 3.20 : Récapitulatifs des mesures réalisées en MET sur l'étendue latérale des figures d'oxydation.

L'observation en HRTEM issue de l'interférence du faisceau incident et des faisceaux diffractés par les plans 002, offre une visualisation de l'organisation au niveau du coin des différentes marches (**Figure 3.21**). Cette image est extraite de la seconde lame mince réalisée dans l'échantillon HOPG-2-FIB (556°C, 140 Pa d'O<sub>2</sub>, 8h30 min) et révèle la structuration du HOPG au niveau de la jonction entre deux marches différentes. Globalement l'empilement des plans 002 est quasi-parfait mais présente un certain nombre de défauts vraisemblablement induits par le procédé d'amincissement (bombardement ionique). L'amorphisation des contours des marches s'explique également par la technique de préparation utilisée (dépôt électronique de platine protecteur).

En outre, ces clichés révèlent que l'empilement quasi-parfait des plans graphéniques n'est pas modifié par la présence des marches. Par ailleurs, la position des atomes de carbone constituant chaque paquet cohérent de plans graphéniques correspond aux positions théoriques des atomes de carbone dans la maille du graphite. Ainsi, dans la mesure où les différents paquets cohérents de plans graphéniques sont désorientés les uns par rapport aux autres, la position des atomes de carbone de part et d'autre d'une jonction entre deux paquets cohérents de plans n'est plus parfaite. Cette observation associée à une éventuelle élévation de la distance inter-plan au niveau de la jonction entre deux paquets cohérents de plans graphéniques peuvent expliquer les différents retards à la propagation de l'oxydation dans la troisième direction.

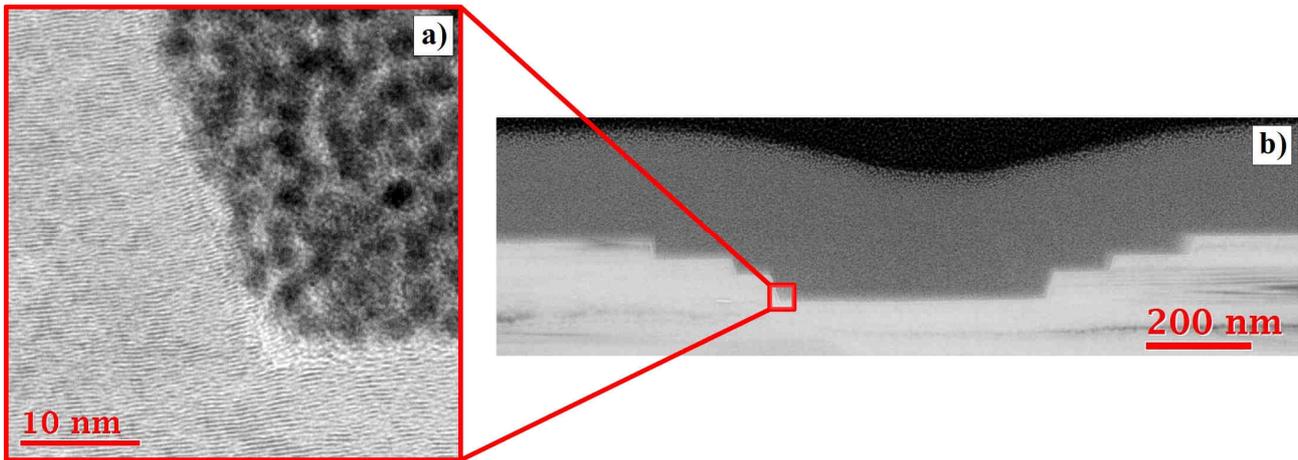


Figure 3.21 : Cliché HRTEM réalisé au niveau du coin d'une marche de l'échantillon HOPG-2-b : a) Cliché HR-TEM ; b) Cliché fond clair correspondant.

L'utilisation du porte échantillon double tilt permet de la même manière que précédemment, « d'éteindre » certaines marches et ainsi de visualiser que chaque marche correspond à un paquet cohérent de plans graphéniques. Cette méthode est toutefois plus délicate que précédemment et est fortement assujéti à la courbure de la lame ainsi qu'à la direction choisie pour la préparation des lames. Ces deux facteurs induisent localement des courbures assimilables à des tilts qui rendent délicates les interprétations.

Les deux clichés en fond noir 100 présentés en **Figure 3.22** sont issus de l'échantillon HOPG-2-FIB. Ces deux exemples parfaitement illustratifs révèlent que chaque marche est bien constituée par un seul paquet cohérent de plans.

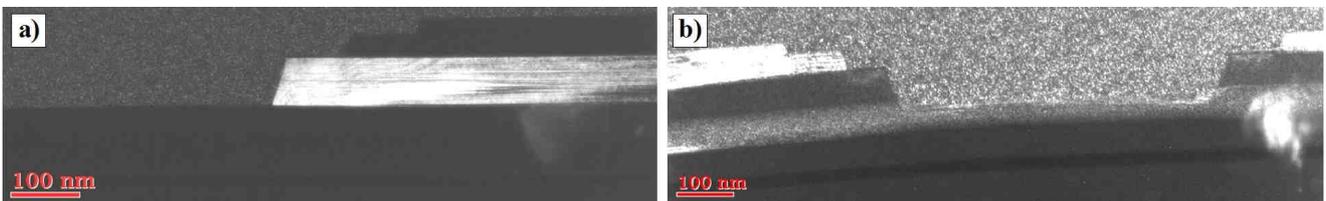


Figure 3.22 : Clichés MET en fond noir 100 de la zone correspondant au cercle orange de la Figure 3.20 : a) non tilté ; b) avec un tilt de 5°.

Par ailleurs, ces deux images révèlent que la propagation de l'oxydation dans la direction d'empilement des plans graphéniques n'est pas arrêtée par le changement de paquet cohérent de plans, mais par un autre type de défaut structural. La nature de ce défaut n'est pas clairement définie mais semble correspondre à une distance inter-plan trop importante ou encore à un défaut d'empilement des atomes de carbone de part et d'autre d'une jonction entre deux paquets cohérents de plans graphéniques.

### 2.2.2.3. Caractérisation cristallographique des directions d'oxydation

#### 2.2.2.3.1. Quantification de la désorientation entre les marches

Les clichés en fond clair réalisés au niveau des contours des marches permettent une quantification précise de l'angle entre la paroi des marches et la surfaces des autres. La **Figure 3.23** reprend pour l'échantillon

HOPG-2-FIB les mesures d'angles réalisées au niveau des marches d'oxydation. D'un point de vue cristallographique, cette mesure représente l'angle réalisé entre une certaine famille de plans et la famille de plans (002). La valeur de cet angle correspond à  $73 \pm 1^\circ$ . Cette valeur est de plus constante sur le domaine de température balayé par les trois lames minces observées (entre 556 et 745°C - domaine basse température générant une morphologie hexagonale).

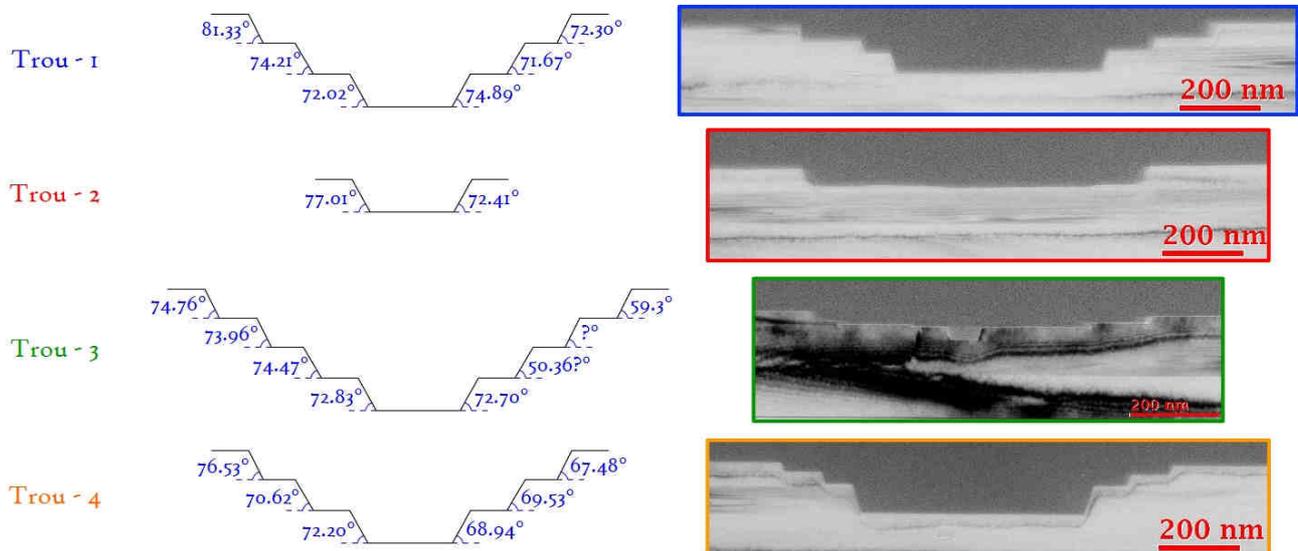


Figure 3.23 : Récapitulatif des mesures d'angles entre les fonds des figures d'oxydation et les faces caractérisant l'oxydation dans la troisième direction. Echantillon HOPG-2-FIB.

La détermination de cette famille de plans nécessite la détermination de l'orientation cristallographique des marches ainsi que la validation des deux conditions suivantes :

- Elle est parallèle à la direction d'observation en MET, justifiant l'importance des découpes FIB (**Figure 3.18**) ;
- Elle fait un angle d'environ  $73^\circ$  avec la famille de plans (002).

Les clichés de diffraction réalisés au niveau des différentes marches sont globalement tous identiques et correspondent à celui présenté en **Figure 3.24**. L'approche cristallographique résumée par la **Figure 3.18** permet d'identifier l'axe de zone suivant :  $[11\bar{2}0]$ .

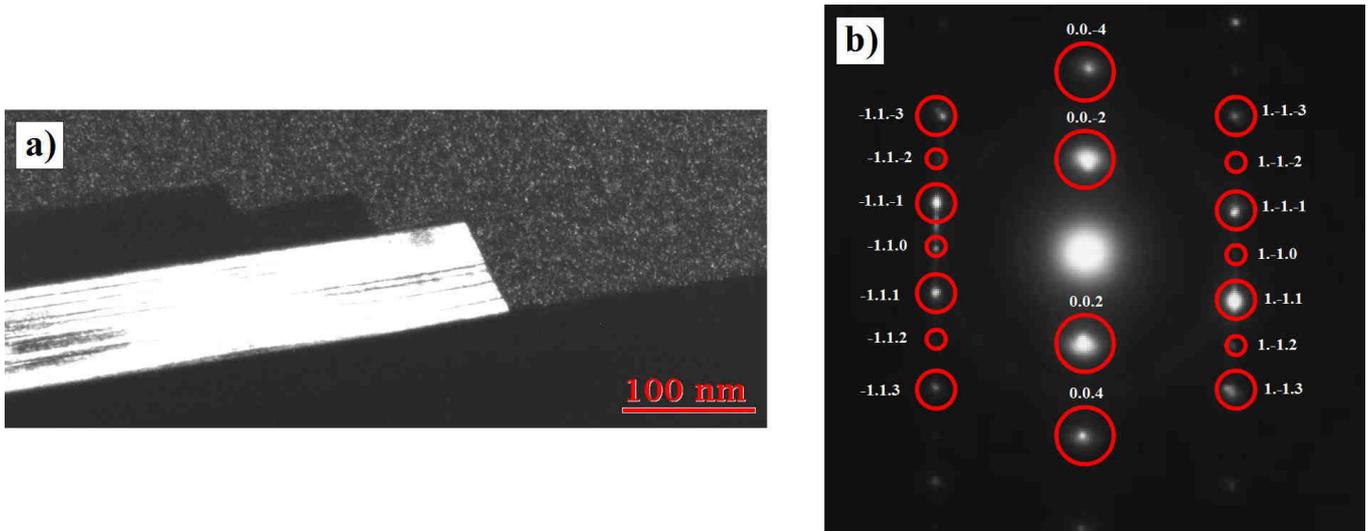


Figure 3.24 : Cliché de Diffraction réalisé au niveau d'une marche sur le HOPG-2-FIB : a) cliché fond noir 100 de la zone diffractante ; b) cliché de diffraction associé.

Grâce à cet axe de zone, il est possible de mesurer les angles réalisés entre les différentes familles de plans (Figure 3.25) et ainsi identifier la famille de plans responsable de l'angle de  $73 \pm 1^\circ$  observé expérimentalement. La famille de plans recherchée correspond alors à la famille  $\{10\bar{1}1\}$ . En outre, cette famille de plans denses présente essentiellement des atomes de carbone en conformation zigzag (Figure 3.18).

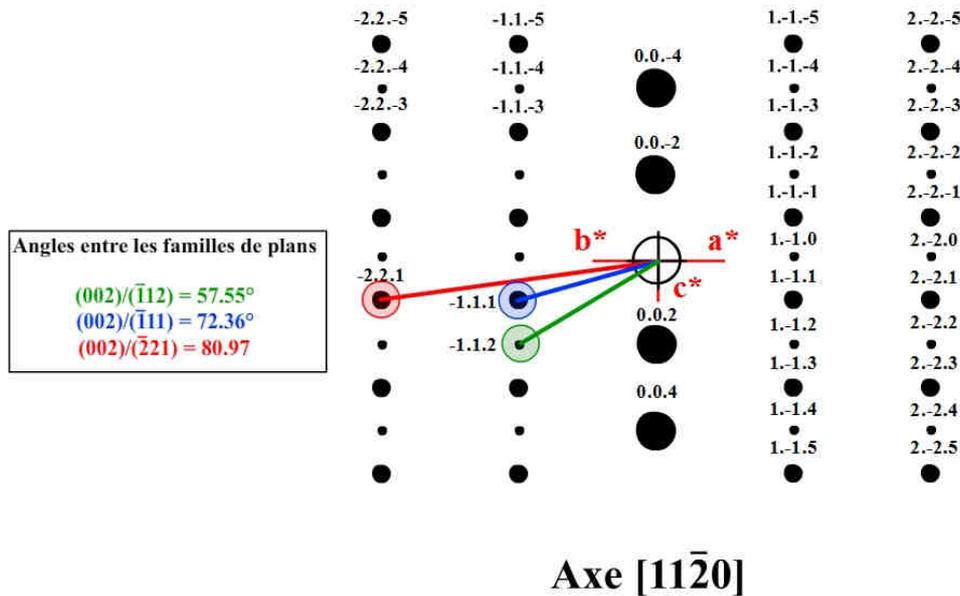


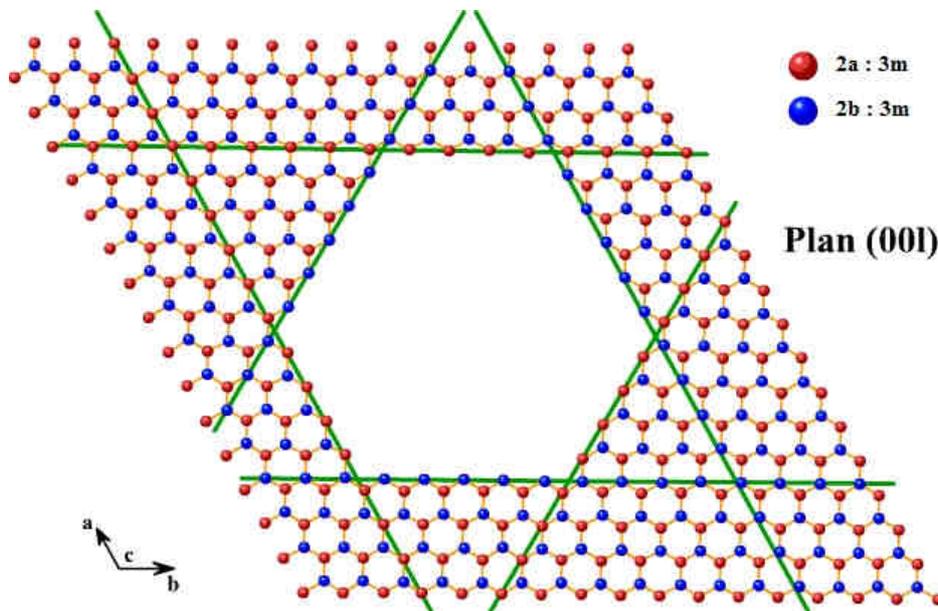
Figure 3.25 : Mesures des angles réalisés entre les différentes familles de plans pour l'axe de zone déterminé en diffraction des électrons.

#### 2.2.2.3.2. Approche théorique

Le groupe d'espace dans lequel cristallise le graphite,  $P6_3/mmc$ , caractérise, entre autre, la présence d'une symétrie 6 et plus particulièrement d'un axe de rotation  $C_6$ . Cet élément de symétrie implique la présence de 12 plans équivalents dans cette famille. Ces 12 plans sont alors obtenus par permutation circulaire des indices de Miller en adoptant la notation (hkil) avec  $i = -h - k$  :

$$\left\{ (10\bar{1}1); (01\bar{1}1); (\bar{1}101); (\bar{1}011); (0\bar{1}11); (\bar{1}\bar{1}01); (10\bar{1}\bar{1}); (01\bar{1}\bar{1}); (\bar{1}\bar{1}0\bar{1}); (\bar{1}01\bar{1}); (0\bar{1}1\bar{1}); (\bar{1}\bar{1}0\bar{1}) \right\}$$

La projection de la **Figure 3.26** montre que l'intersection de 6 plans de cette famille avec la famille de plans  $\{0001\}$  conduit à la formation d'un trou hexagonal. Tous les atomes de carbone formant ce motif hexagonal sont en conformation purement zigzag, confirmant ainsi les observations précédentes. Toutefois, le recours à la notation de Wyckoff révèle que les atomes appartenant à deux bords parallèles ne sont pas équivalents. Plus précisément, les atomes de carbone en position 2a appartenant à un bord de l'hexagone n'occupent pas la même position que les atomes appartenant aux deux autres bords adjacents alors en position 2b. En outre, les dimensions de l'hexagone formé peuvent être modulées en jouant sur la valeur de l'indice 'l' du plan  $(000l)$  intersecteur.



**Figure 3.26 : Représentation de 6 plans de la famille  $\{10\bar{1}1\}$  en projection sur un plan  $(0001)$ .**

Une vue 3D de cette figure d'oxydation théorique conduit enfin à la **Figure 3.27**. Cette représentation met en évidence le positionnement des différents atomes de part et d'autre des plans de la famille  $\{10\bar{1}1\}$ . Ainsi, suivant l'indice 'l' du plan  $(000l)$  intersecteur, les atomes de carbone se trouvent soit légèrement devant ou légèrement derrière les plans de la famille  $\{10\bar{1}1\}$  (cas des plans B), soit ils sont contenus dans ces plans (cas des plans A). Cette dernière observation révèle la forte densité atomique des plans de cette famille.

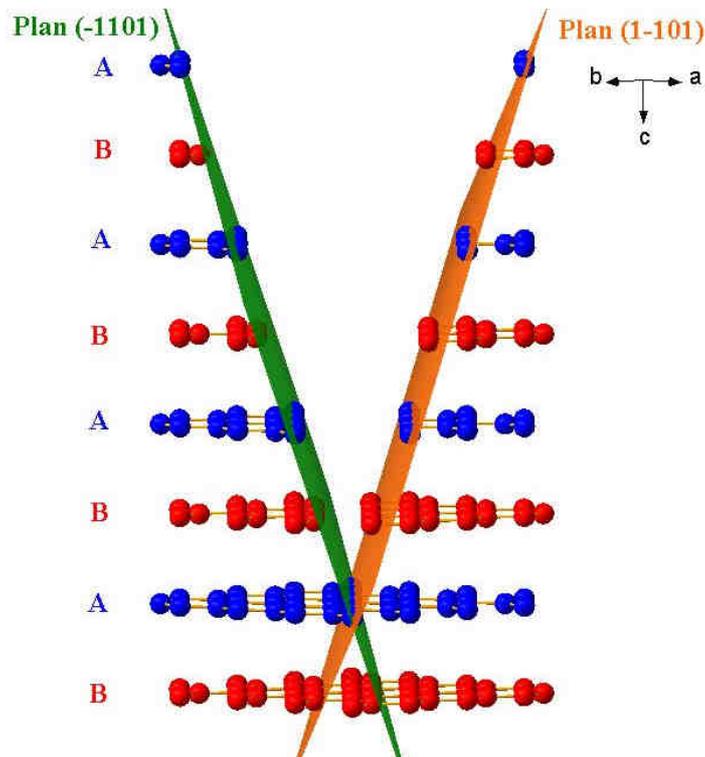


Figure 3.27 : Représentation tridimensionnelle de l'intersection deux plans de la famille  $\{10\bar{1}1\}$  avec 8 plans  $(0001)$ .

#### 2.2.2.4. Influence de la température sur l'angle entre les marches

Parmi les trois échantillons de HOPG, le troisième (HOPG-3-FIB, 745°C, 140 Pa O<sub>2</sub>, 1h 20) a été oxydé dans le domaine de la transition morphologique. Dans ce domaine de température, la morphologie des figures d'oxydation est intermédiaire entre les deux morphologies identifiées. Une étude en section transverse des figures d'oxydation dans ce régime a confirmé la présence d'un angle de  $74 \pm 3^\circ$  et a mis en évidence le développement d'un autre angle caractéristique de  $51 \pm 7^\circ$  (**Figure 3.28**). La présence de ce second angle, plus petit que le précédent, implique le développement d'une autre direction de propagation de l'oxydation suivant la direction d'empilement  $\vec{c}$ . Cette seconde direction semble correspondre à l'intersection des familles de plans  $\{10\bar{1}2\}$  et  $\{0001\}$  (**Figure 3.25**). Cette famille de plan est moins dense que la famille de plans  $\{10\bar{1}1\}$  identifiée précédemment. Ainsi, l'augmentation de la température conduit à la diminution de l'angle entre les différentes marches signifiant que la propagation de l'oxydation dans le plan devient plus importante que celle dans la troisième direction.

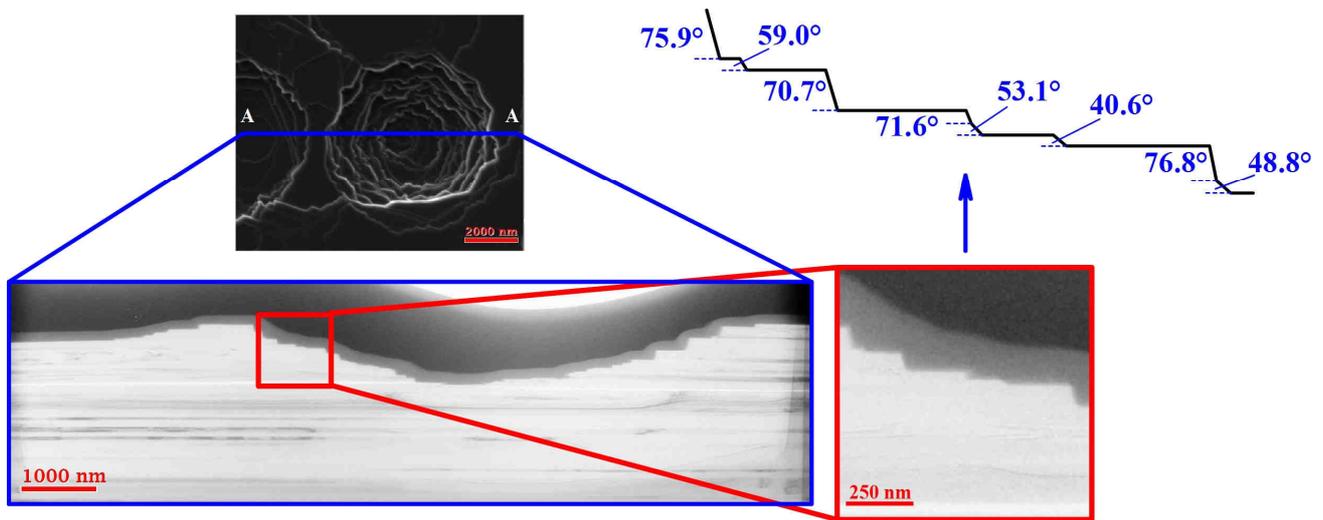


Figure 3.28 : Récapitulatif des mesures d'angles entre les fonds des figures d'oxydation et les faces caractérisant l'oxydation dans la troisième direction. Echantillon HOPG-3-FIB.

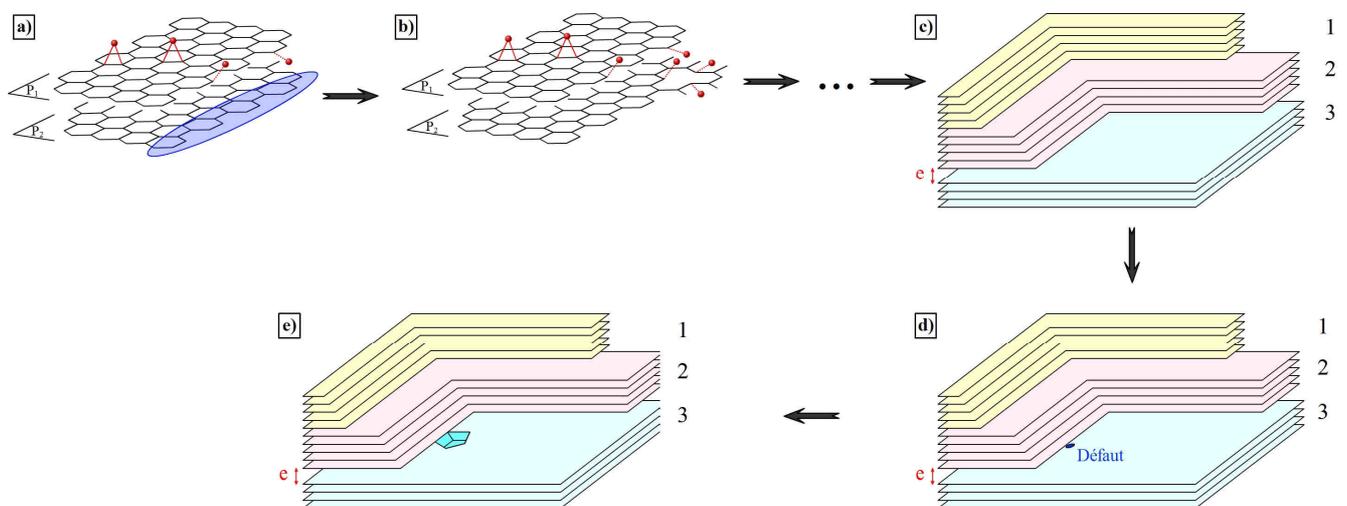
### 2.3. Conclusion

La caractérisation structurale complète du HOPG a mis en évidence une structuration tridimensionnelle particulière constituée de domaines cohérents désorientés les uns par rapport aux autres par des rotations autour de la direction d'empilement  $\vec{c}$ . Ces domaines présentent une étendue latérale statistiquement très dispersée et une épaisseur variant entre 50 et 100 nm.

L'utilisation de la FIB dans la préparation de lames minces selon une direction perpendiculaire à deux bords parallèles des figures d'oxydation a rendu possible l'observation des profils d'oxydation par MET et ainsi faire les observations suivantes :

- Les figures d'oxydation présentent des fonds plats et larges synonyme d'un arrêt de la propagation de l'oxydation dans la troisième direction ;
- La présence de profils en marche confirme la présence de retards à l'oxydation pouvant atteindre quelques heures pour les plus basses températures ;
- Les paquets cohérents de plans graphéniques expliquent à eux seuls la présence des marches ;
- Les parois et la surface de deux marches consécutives réalisent un angle de  $73 \pm 1$  ;
- L'étude des clichés de diffraction associée à une étude théorique ont permis l'identification de la famille de plans denses responsable de l'orientation particulière entre les différentes marches. Ces plans denses appartiennent à la famille  $\{10\bar{1}1\}$  et construisent, par intersection avec la famille de plans 002, les morphologies hexagonales dont les bords sont alors constitués d'atomes de carbone en conformation purement zigzag ;
- L'unique présence des faces zigzag implique que les sites bateau sont plus réactifs que les sites zigzag dans le régime basse température considéré. Cette conclusion va alors à l'encontre de certaines conclusions issues de la littérature<sup>[9], [10], [11], [12]</sup>.

Le mécanisme de propagation de l'oxydation dans la troisième direction n'est pas très bien connu. Toutefois, compte tenu des informations recueillies dans la littérature et celles obtenues jusqu'à présent, il est possible d'établir le mécanisme suivant. Avant toute chose, la probabilité que la propagation de l'oxydation selon l'axe  $\bar{c}$  suive un défaut de dimension finie et s'étendant sur plusieurs paquets de plans est très faible. Les atomes d'oxygène chimisorbés migrent vers les défauts (lacune simple, lacune double, défaut de Stone-Wales, courbure locale...) sous forme de liaisons contraintes de type époxy. Une fois arrivés au niveau d'un défaut, ces atomes d'oxygène vont permettre la gazéification des atomes de carbone constituant le défaut. La surface étant saturée en oxygène (régime réactif), les atomes continuent d'affluer vers le trou en formation. Les fonctions oxygénées formées au niveau de ce trou ne sont alors pas forcément dans le plan graphénique sur lequel elles sont fixées. Cette particularité associée à la forte électronégativité ainsi qu'aux deux doublets non liants de l'oxygène sont à l'origine d'une déstabilisation électronique des atomes de carbone contenus dans le projeté du trou en formation au niveau du plan sous-jacent (**Figure 3.29 a**). Cette déstabilisation électronique contribue à l'augmentation de la réactivité locale des atomes de carbone qui constituent alors de nouveaux défauts bien plus réactifs que leurs voisins. Ces atomes de carbone déstabilisés présentent désormais une probabilité d'être gazéifiés plus grande que leur voisin, générant alors de nouveaux trous sur le plan sous-jacent au trou initial qui continu son accroissement (**Figure 3.29 b**). L'avancée du front d'oxydation au sein d'un paquet cohérent de plans graphéniques constitue alors un mécanisme concerté sur plusieurs plans. Ainsi, tant que la distance inter-plan reste propice à ce processus de déstabilisation successif ( $d_{002} < e$  : inférieure à la distance maximale du turbostratisme maximale), la propagation peut continuer. Dans le cas contraire, elle est stoppée générant les fonds plats et larges observés expérimentalement (**Figure 3.29 c**). La reprise de l'oxydation peut alors provenir soit d'un retour à une distance inter-plan propice à la propagation de l'oxydation dans la troisième direction, soit au découvrément d'un nouveau défaut par l'expansion de la figure d'oxydation sus-jacente (**Figure 3.29 d**). Suivant la vitesse de reprise de l'oxydation dans la troisième direction et vraisemblablement la densité de défauts, les figures d'oxydation peuvent présenter des trous concentriques ou non. Ces processus permettent d'expliquer la non concentricité de certaines figures d'oxydation (**Figure 3.29 e**).

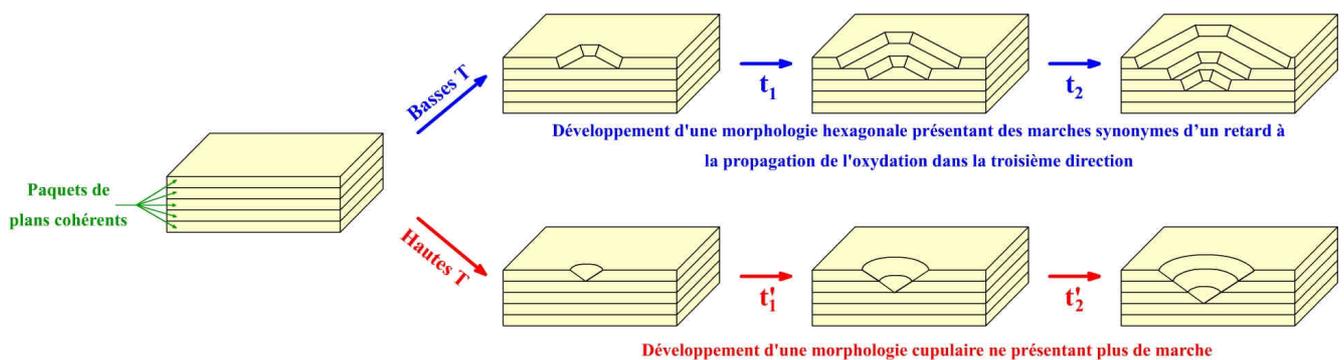


**Figure 3.29** : Schématisation d'un mécanisme de propagation de l'oxydation dans la troisième direction : a) Migration des liaisons époxy jusqu'aux défauts ; b) Déstabilisation du plan sous-jacent et formation d'un nouveau trou ; c) Expansion latérale d'une figure d'oxydation présentant un arrêt de l'oxydation suivant la direction  $c$  ; d) Découvrement d'un nouveau défaut ; e) Activation du défaut et croissance d'un nouveau trou.

Par ailleurs, la présence de marches sur une figure d'oxydation s'explique par la perte de l'empilement idéal ABAB... induit par la désorientation selon l'axe  $\vec{c}$  entre deux paquets cohérents de plans graphéniques. Les atomes de carbone contenus dans le dernier et le premier plan de deux paquets cohérents désorientés ne respectent alors plus la cristallographie du graphite, et la déstabilisation électronique induit par les fonctions oxygénées en formation n'est plus aussi importante que lorsque les atomes suivent l'empilement cristallographique théorique.

Cette étude MET associée à une interprétation cristallographique du graphite au niveau des bords des figures d'oxydation a donc permis de statuer sur la nature cristallographique des directions de propagation de l'oxydation à l'origine de la morphologie hexagonale. De plus, ces conclusions semblent être valables sur une large plage de températures du domaine basse température favorisant la morphologie hexagonale.

Enfin, en ce qui concerne la morphologie cupulaire, l'élévation de la température permettrait aux autres types de sites et notamment aux sites bateau d'exister au niveau des bords de plan : leurs réactivités deviennent du même ordre de grandeur que celle des sites zigzag. Cette observation explique ainsi le caractère isotrope de cette morphologie haute température. Cette élévation de la température entraîne également la modification de l'angle réalisé entre les différentes marches. La famille de plans denses résultant de l'oxydation basse température n'est alors plus prédominante. Par ailleurs, la vitesse de reprise de l'oxydation dans la troisième direction devient plus élevée, tendant à faire disparaître la morphologie en marches des profils des figures d'oxydation (**Figure 3.30**).



**Figure 3.30 : Schématisation de l'oxydation tridimensionnelle d'un échantillon de HOPG à basse et haute température.**

### 3. Compléments : Etudes aux plus fortes $P_{O_2}$

Les résultats apportés par les deux précédents chapitres ont révélé beaucoup d'informations comme notamment l'influence de la température sur la morphologie des figures d'oxydation. Toutefois, ces valeurs ne sont valables que pour une seule pression d'oxygène de 140 Pa. Ils ne peuvent donc pas rendre compte d'une éventuelle influence de ce facteur expérimental sur la transition morphologique et encore moins sur la loi cinétique d'oxydation linéique du HOPG. En outre, pour garantir sa bonne pertinence, cette étude se doit de balayer la même gamme de température ainsi qu'un large domaine de pressions partielles allant de la pression utilisée en HT-MEBE jusqu'à la composition atmosphérique ambiante de 20 kPa d'oxygène. Or, les caractéristiques techniques du HT-MEBE n'offrent pas la possibilité de travailler à de telles pressions d'oxygène, nécessitant alors le recours à une analyse plus conventionnelle et plus macroscopique : l'Analyse ThermoGravimétrique.

#### 3.1. Présentation des essais réalisés en four ATG

L'ATG est une technique de caractérisation macroscopique visant à quantifier la perte de masse de matériaux soumis à une température et une pression oxydante particulière. Cette technique ne semble a priori pas adaptée à la caractérisation de l'influence de la phase oxydante sur la cinétique d'accroissement linéique des figures d'oxydation. C'est pourquoi elle est associée à un protocole de suivi ex-situ en trois phases oxydatives, à la suite desquelles une caractérisation systématique de l'état de surface des différents échantillons est réalisée. Ce protocole, décrit dans le **Chapitre II Partie 2.3.**, assure alors une continuité entre les résultats obtenus avec ces deux moyens de caractérisation. De plus, l'utilisation d'échantillons de taille millimétrique permet une étude statistique plus poussée de l'évolution des vitesses en fonction des facteurs expérimentaux.

Cette étude est menée sur une plage de températures en accord avec celle utilisée précédemment en HT-MEBE (725°C - 875°C) ainsi que sur une plage de pressions partielles en oxygène variant de 1 kPa à 20 kPa. La pression de travail étant de 100 kPa, le gaz complémentaire utilisé est de l'azote. Cette campagne d'essais se compose alors de 12 conditions expérimentales et donc de 48 essais récapitulés dans le **Tableau 5.1.**

Nom Echantillon	PO <sub>2</sub> (Pa)	T (°C)	Nb. essais	Nom Echantillon	PO <sub>2</sub> (Pa)	T (°C)	Nb. essais
HOPG-1-ATG	20000	725	4	HOPG-13-ATG	5000	725	3
HOPG-2-ATG	20000	825	3	HOPG-14-ATG	5000	775	3
HOPG-3-ATG	20000	775	4	HOPG-15-ATG	5000	825	3
HOPG-4-ATG	20000	875	3	HOPG-16-ATG	5000	875	3
HOPG-5-ATG	10000	725	3	HOPG-9-ATG	1000	725	3
HOPG-6-ATG	10000	775	3	HOPG-10-ATG	1000	775	3
HOPG-7-ATG	10000	825	3	HOPG-11-ATG	1000	825	3
HOPG-8-ATG	10000	875	3	HOPG-12-ATG	1000	875	3

**Tableau 3.3 : Récapitulatif des essais réalisés en ATG pour déterminer la dépendance en  $P_{O_2}$  de la loi cinétique d'oxydation linéique du HOPG.**

### 3.2. Influence de la $P_{O_2}$ sur la transition morphologique et la cinétique

#### 3.2.1. Approche qualitative : Devenir de la transition morphologique aux fortes $P_{O_2}$

L'observation systématique en MEB des surfaces oxydées permet un suivi de l'évolution des figures d'oxydation. Toutefois, le repérage de ces trous d'un diamètre moyen de quelques microns sur des surfaces de l'ordre de  $25 \text{ mm}^2$  n'est pas évident. Il repose sur la présence de petites poussières d'alumine à l'intérieur des trous ainsi que sur l'étude systématique de la topographie générale des surfaces. L'ensemble des résultats présentés ici regroupe environ 2500 points de mesures. Ces mesures sont réalisées de la même manière que pour les études au HT-MEBE par analyses d'images.

Les images MEB de la **Figure 3.31** issues de 8 conditions expérimentales extrêmes des domaines d'étude ( $T, P_{O_2}$ ) mettent en évidence la persistance de la transition morphologique. Le domaine de température dans lequel se produit cette transition se situe aux alentours de  $775^\circ\text{C}$  et correspond aux incertitudes de mesure près, à la température moyenne de cette même transition observée en HT-MEBE qui était de  $770^\circ\text{C}$ . La présence de cette transition morphologique pour des pressions partielles en oxygène 10 à 140 fois plus importantes que celle utilisée en HT-MEBE (140 Pa) permet d'affirmer que sur le domaine de pression partielle considéré, la transition morphologique est indépendante de la pression d'oxygène et ne dépend alors que de la température.

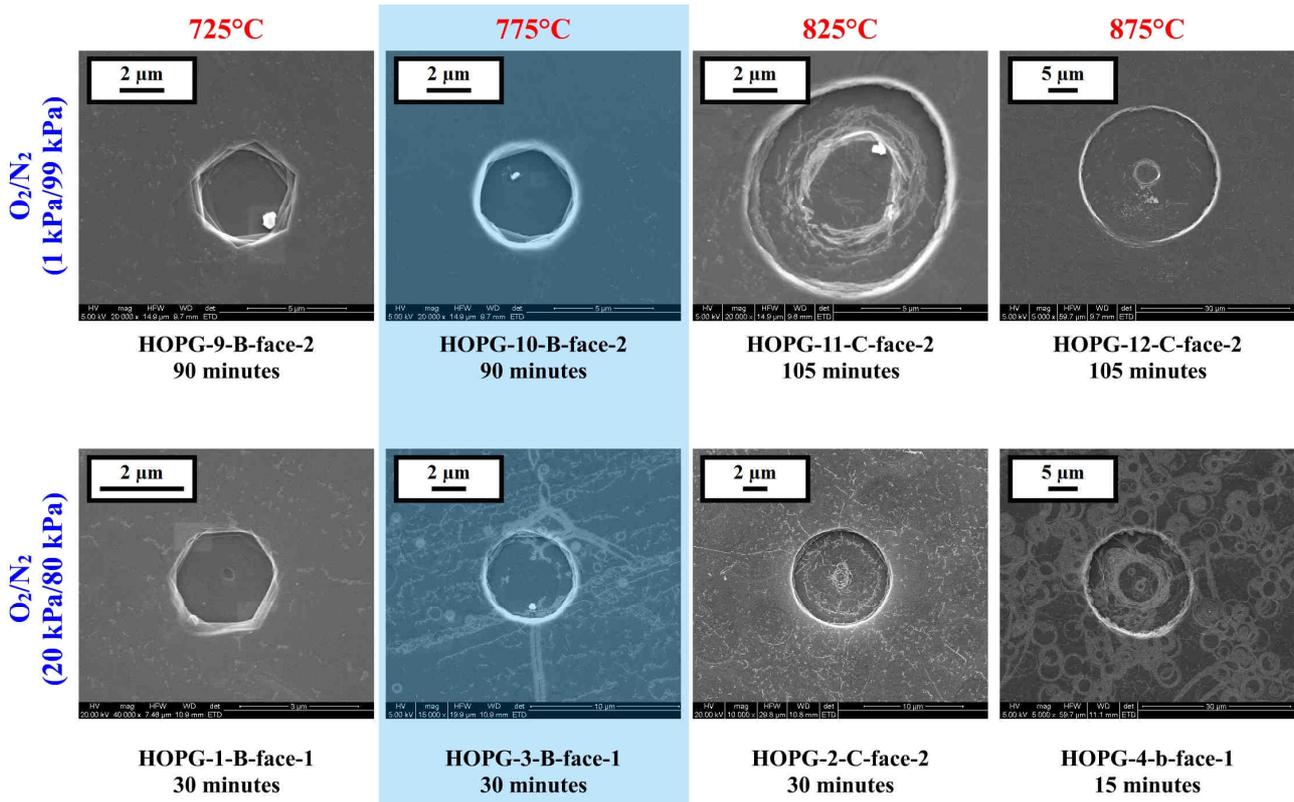


Figure 3.31 : Visualisation qualitative de la transition hexagonale/circulaire en ATG pour les deux pressions partielles extrêmes du domaine étudié et les quatre températures considérées.

En dessous de cette température estimée de la transition morphologique, les figures d'oxydation ne revêtent que des morphologies hexagonales. Dans le domaine estimé de la transition, les figures d'oxydation sont pour la plus part initiées sous une forme hexagonale et tendent à devenir circulaires à la suite des trois temps d'oxydation. Enfin, au-delà de ce domaine, l'initiation hexagonale perdure, mais la proportion en trous hexagonaux diminue très rapidement avec la température pour être nulle à 875°C. Cette constatation met en avant l'effet du temps et donc de la taille des figures d'oxydation sur leur morphologie finale. Ainsi, passée une certaine température, la géométrie hexagonale devient instable et tend à devenir circulaire.

### 3.2.2. Approche cinétique

La Figure 3.32 reprend deux exemples du suivi de l'accroissement linéique des figures d'oxydation pour deux jeux particuliers de conditions expérimentales. La présence de défauts topologiques et la présence de fines particules d'alumine fixées au fond des cavités permettent le repérage et la mesure des vitesses d'accroissement linéique des figures d'oxydation.

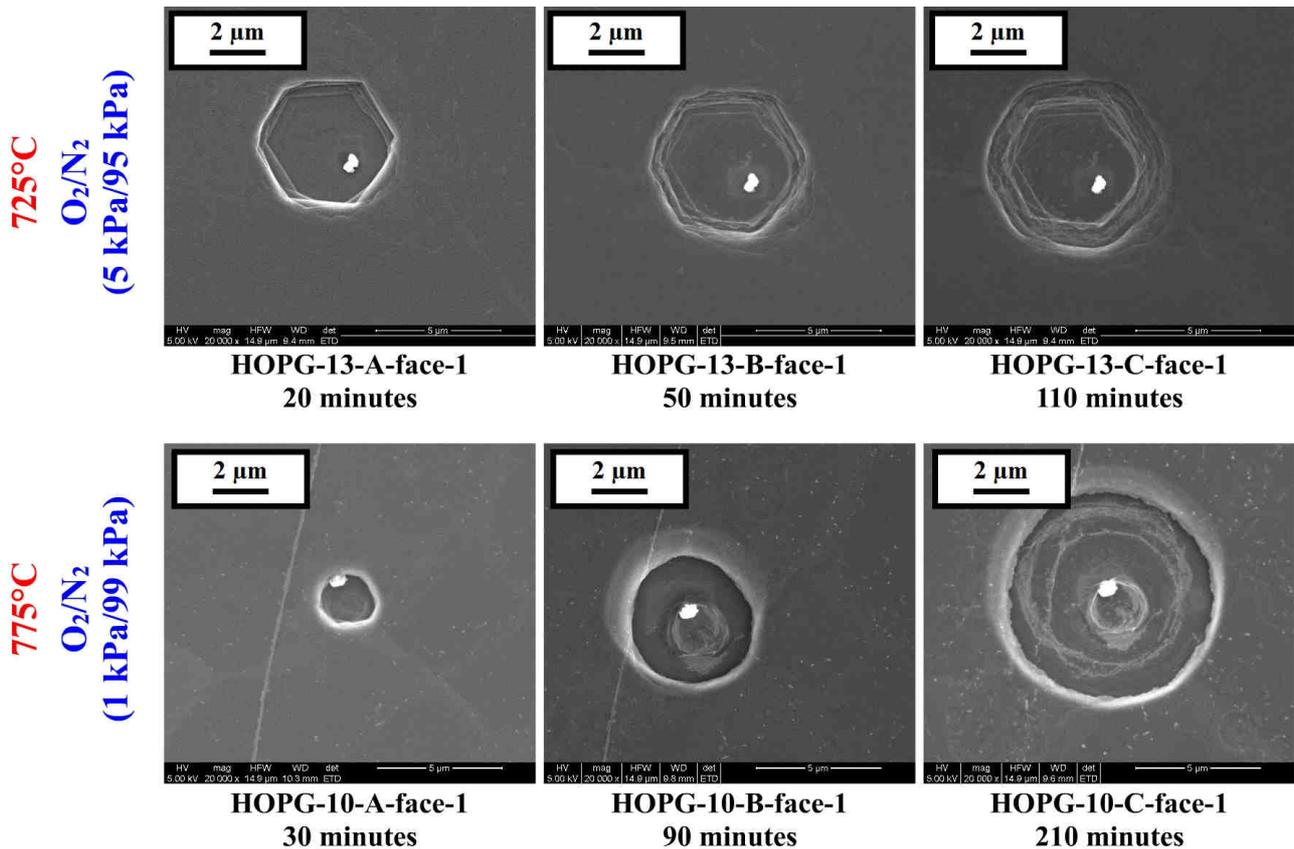


Figure 3.32 : Visualisation de l'accroissement linéique des figures d'oxydation pour deux jeux de conditions expérimentales.

De la même manière que précédemment, l'exploitation quantitative de l'ensemble des résultats peut se faire à l'aide d'une loi du type Arrhenius décrite par l'**Equation 3.1**. En outre, le grand nombre de mesures par échantillon autorise le recours à une discrimination statistique des mesures aberrantes (**Annexe 2**). L'ensemble des valeurs moyennes résultant de cette étude statistique est alors donné avec un domaine d'incertitudes de  $\pm 1,5 \sigma_{\text{réduit}}$  soit avec un taux de confiance de 87%.

### 3.2.2.1. Influence de $P_{O_2}$ sur l'énergie d'activation

Les représentations graphiques des fonctions  $\ln(v) = f(1/T)$  pour chacune des quatre pressions partielles en oxygènes sont reportées en **Figure 3.33**. Une dispersion des valeurs de l'énergie d'activation en fonction de ce facteur expérimental est noté entre  $198 \pm 14$  (1 kPa) et  $230 \pm 10$  (5 kPa)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . De plus, outre l'énergie d'activation obtenue à 1 kPa qui est plus faible que les trois autres, ces dernières présentent des domaines d'incertitudes qui se recouvrent parfaitement. Plus précisément, chacun de ces trois domaines d'incertitudes englobe la valeur moyenne des deux autres valeurs. En ce qui concerne, la valeur basse obtenue à 1 kPa, son domaine d'incertitude lui offre un recouvrement partiel avec les valeurs à 20 et 10 kPa. Ainsi, en première approximation, il est possible de considérer l'énergie d'activation caractérisant le processus d'accroissement linéique des figures d'oxydation comme étant indépendante de la pression partielle en oxygène.

Enfin, ces quatre représentations graphiques ne présentent aucune rupture de pente, signe qu'ici aussi, la transition morphologique ne perturbe pas la cinétique d'oxydation.

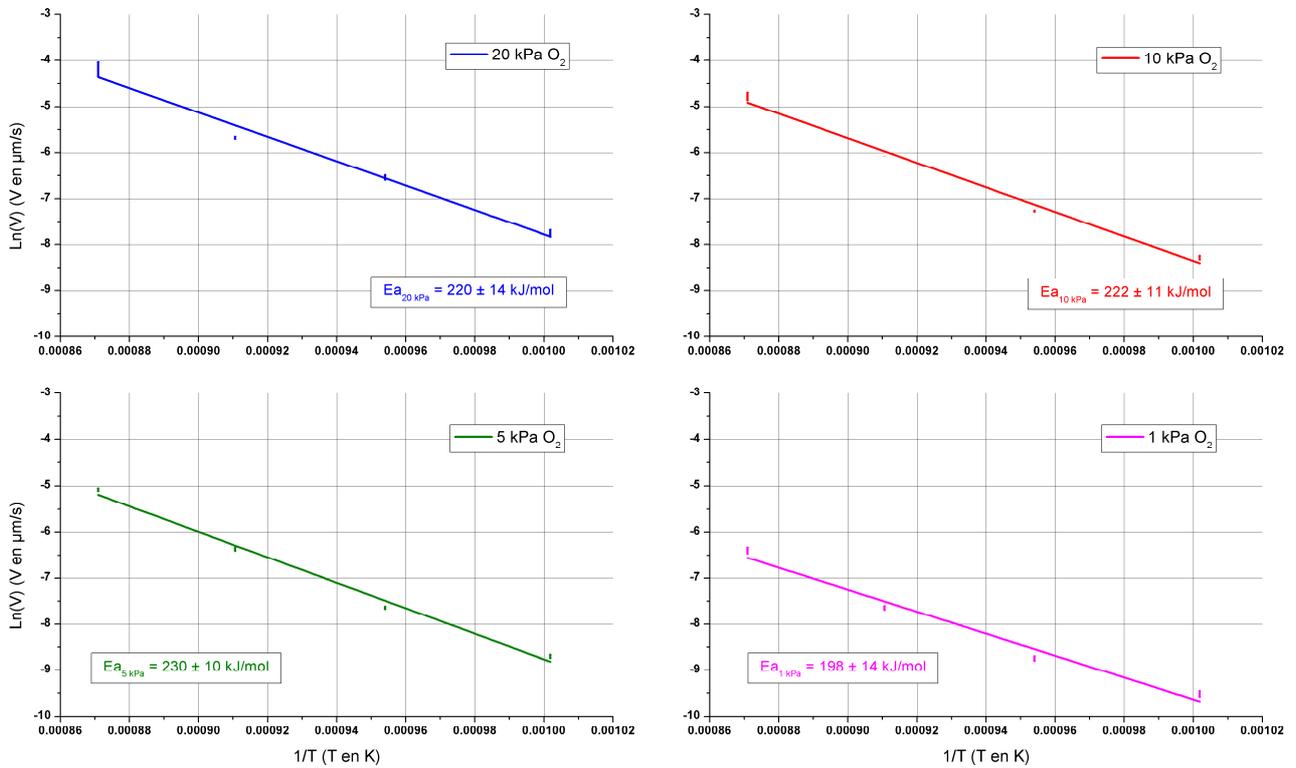
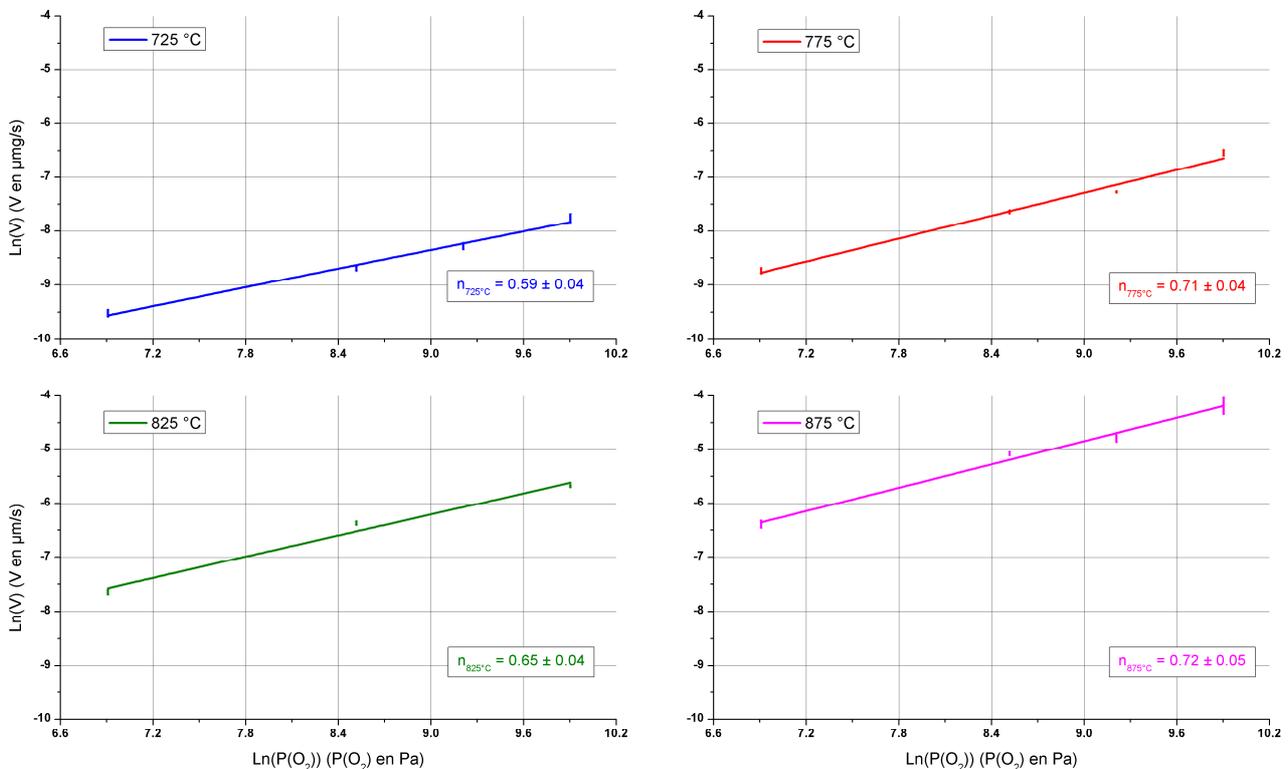


Figure 3.33 : Représentation des fonctions  $\ln(v) = f(1/T)$  pour les quatre pressions partielles étudiées. Oxydation linéique du HOPG-ATG – Incertitudes en  $v \pm 1,5\sigma$ .

### 3.2.2.2. Influence de la température sur l'ordre partiel associé à l'oxygène

L'exploitation des courbes  $\ln(v) = f(\ln(P_{O_2}))$  présentées en **Figure 3.34**, révèlent que l'ordre partiel associé à l'oxygène varie entre  $0,59 \pm 0,04$  ( $725^\circ\text{C}$ ) et  $0,72 \pm 0,05$  ( $875^\circ\text{C}$ ) sur le domaine de températures considéré. En réalité, la valeur obtenue à  $725^\circ\text{C}$  est plus faible que les trois autres qui évoluent d'une manière erratique en fonction de la température. En effet, ces trois dernières valeurs présentent des domaines d'incertitudes offrant un recouvrement partiel mais relativement acceptable compte tenu de la dispersion inhérente à ce paramètre. Pour finir, la valeur obtenue à  $725^\circ\text{C}$  peut prétendre à un recouvrement avec la valeur obtenue à  $822^\circ\text{C}$  à la condition d'étendre les domaines d'incertitudes à  $\pm 2\sigma$ . Ainsi, en première approximation, l'ordre partiel associé à l'oxygène est considéré comme constant sur le domaine de températures exploré.



**Figure 3.34 : Représentation des fonctions  $\ln(v) = f(\ln(P_{O_2}))$  pour les quatre températures étudiées. Oxydation linéique du HOPG-ATG – Incertitudes en  $v \pm 1,5\sigma$ .**

### 3.2.2.3. Description complète de la cinétique d'oxydation linéique du HOPG

Grâce aux deux études cinétiques précédentes, il est désormais possible de modéliser l'ensemble des valeurs de vitesses d'oxydation linéiques mesurées par une loi d'Arrhenius classique. Le résultat de cette modélisation est résumé par la **Relation 6.36**. La valeur du  $\chi^2_{réduit}$  de ce lissage est de 0,99 et traduit un très bon accord entre les vitesses mesurées avec leurs incertitudes et l'utilisation du modèle d'Arrhenius. En outre, ce très bon accord confirme les approximations faites sur la constance de l'énergie d'activation et de l'ordre partiel associé à l'oxygène en fonction respectivement de la pression partielle en oxygène et de la température.

Ainsi, sur les domaines de pressions partielles en oxygène et de températures, la cinétique d'oxydation linéique du HOPG présente une énergie d'activation de  $218 \pm 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , un facteur pré-exponentiel de  $1,3 \pm 0,1\cdot 10^5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ainsi qu'un ordre partiel associé à l'oxygène de  $0,67 \pm 0,04$ .

### Relation 3.3

$$\ln(v)_{\text{HOPG, linéique}} = 11.79 + 0.67 \cdot \ln(P_{\text{O}_2}) - 26179.20 \cdot \frac{1}{T} \quad \chi^2_{\text{réduit}} = 0.99$$

$k_{0, \text{HOPG, linéique}} = 1.3 \pm 0.1 \cdot 10^5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ $n_{\text{HOPG, linéique}} = 0.67 \pm 0.04$ $E_{a, \text{HOPG, linéique}} = 218 \pm 7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
---

### 3.3. Confrontation des techniques d'analyses : HT-MEBE/ATG

La confrontation des résultats cinétiques obtenus par les deux techniques expérimentales ne peut être faite qu'en émettant l'hypothèse selon laquelle l'azote servant de gaz vecteur dans les essais en ATG ne modifie pas les cinétiques mesurées. Cette hypothèse est facilement vérifiable par les deux observations suivantes :

- L'énergie d'activation de la réaction d'oxydation en ATG est indépendante de la pression partielle en oxygène. Une étude similaire a été faite en considérant la pression partielle d'azote. Le résultat de cette modélisation suit une loi d'Arrhenius ( $\chi^2_{\text{réduit}} = 0,94$ ) et présente une énergie d'activation identique à celle déterminée en utilisant la pression partielle en oxygène ;
- Les domaines d'incertitudes des deux valeurs d'énergie d'activation obtenues par les deux techniques sont parfaitement recouvrables ( $E_{a\text{HT-MEBE}} = 202 \pm 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $E_{a\text{ATG}} = 218 \pm 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Or les essais en HT-MEBE ne font pas intervenir d'azote, et la pression totale réactive de l'étude correspond uniquement à la pression partielle en oxygène. Ainsi, les vitesses d'oxydation sont indépendantes de la pression totale.

Ces deux observations permettent de rassembler les deux études au sein d'un même domaine balayant une large gamme de pression d'oxygène (140 Pa à 20 kPa). L'énergie d'activation de la cinétique d'oxydation linéique du HOPG peut alors être considérée comme étant indépendante de la pression partielle en oxygène sur tout ce domaine. En d'autres termes, les mécanismes réactionnels étudiés sont globalement identiques dans les deux cas et peuvent être considérés comme variant tous identiquement avec la pression partielle en oxygène. De plus, l'étude en four ATG a clairement mis en évidence la non-influence de la température (dans le domaine considéré) sur la valeur de l'ordre partiel associé à l'oxygène.

Enfin, grâce à ces conclusions, il est désormais possible de terminer l'analyse de la loi cinétique obtenue en HT-MEBE en utilisant l'ordre partiel associé à l'oxygène déterminé en ATG. La constance de paramètres

énergétiques en fonction des facteurs expérimentaux autorise l'utilisation du facteur  $P_{O_2}^n = 140^{0,67}$  comme diviseur du facteur pré-exponentiel obtenu lors de l'étude en HT-MEBE (qui n'était alors pas découplé du facteur  $P_{O_2}^n$ ). Par extraction de cette composante, la valeur du facteur pré-exponentiel de  $2,0 \pm 0,3 \cdot 10^5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  est en bon accord avec celui obtenu à la suite de l'étude en four ATG ( $1,3 \pm 0,4 \cdot 10^5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Cette bonne concordance permet d'uniformiser la loi d'Arrhenius obtenue en ATG sur les domaines complets de pressions partielles en oxygène et de températures.

#### 4. Retour sur la littérature

Les travaux de E. E. G Hughes et J. M. Thomas<sup>[9], [13], [14]</sup> dans les années 1960 ont mis en évidence la présence de morphologies hexagonales dans du graphite naturel (Ticonderoga) dans le domaine de température où la transition morphologique a été observée. En outre, ils ont réussi à séparer la contribution de l'oxydation zigzag et bateau, aboutissant alors aux cinétiques suivant les deux directions qu'ils considèrent comme possible (faces prismatiques zigzag **Relation 3.4** et faces prismatiques bateau **Relation 3.5**). Il est important de rappeler que ces auteurs envisagent une transition morphologique en fonction de la température qui ne met en jeu que des géométries polygonales hexagonales orientées à basse température selon la direction  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  (faces prismatiques bateau  $\{11\bar{2}1\}$ ) et à haute température selon la direction  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  (faces prismatiques zigzag  $\{10\bar{1}1\}$ ). La transition morphologique se fait par l'intermédiaire d'une structure dodécaédrique. L'interprétation faite par ces auteurs est en désaccord partiel avec les résultats morphologiques exposés ici et, leur transition morphologique peut trouver son explication dans un éventuel turbostratisme ou encore dans la juxtaposition de grains présentant des rotations selon l'axe  $\bar{c}$  légèrement différentes.

##### Relation 3.4

$$V_{\langle 11\bar{2}0 \rangle} = 10^{8,44} \cdot \exp\left(\frac{-62000 * 4.1868}{RT}\right) \xrightarrow[\substack{T = 800^\circ C \\ P_{O_2} = 1.3 kPa (1 cm Hg)}]{} V_{\langle 11\bar{2}0 \rangle} = 6,39 \cdot 10^{-5} g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$$

$$V_{\langle 11\bar{2}0 \rangle} = 2,83 \cdot 10^{-2} \mu m \cdot s^{-1}$$

##### Relation 3.5

$$V_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} = 10^{9,70} \cdot \exp\left(\frac{-66000 * 4.1868}{RT}\right) \xrightarrow[\substack{T = 800^\circ C \\ P_{O_2} = 1.3 kPa (1 cm Hg)}]{} V_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} = 1,78 \cdot 10^{-4} g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$$

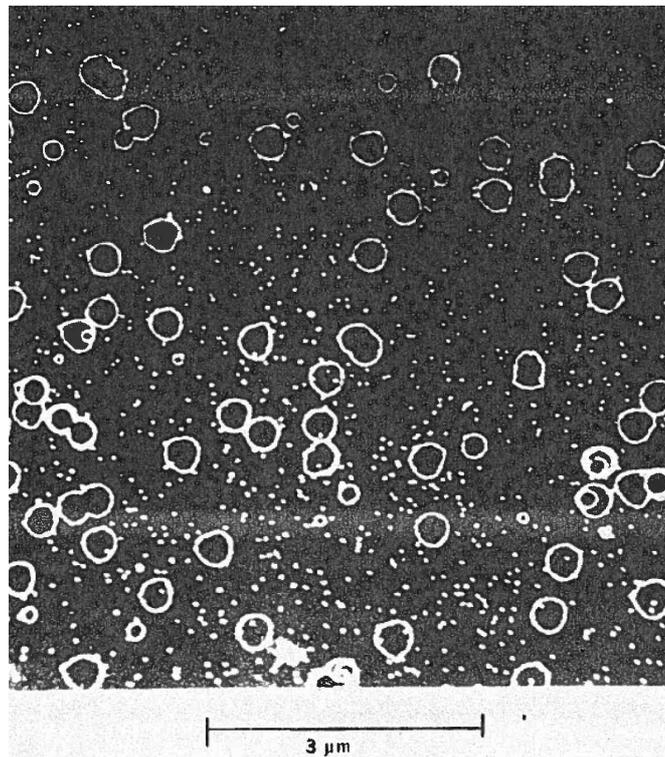
$$V_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} = 7,87 \cdot 10^{-2} \mu m \cdot s^{-1}$$

En outre, les deux cinétiques déterminées par E. E. G Hughes et J. M. Thomas<sup>[15]</sup> sont respectivement 11 et 31 fois plus rapides que la loi cinétique obtenue dans le cadre de cette étude à 800°C ( $2,4 \cdot 10^{-3} \mu m \cdot s^{-1}$ ). L'origine de cette différence n'est évidemment pas connue mais peut probablement s'expliquer par la nature du matériau d'étude (nature et quantité d'impuretés catalytiques), la technique de la mesure de la température, de la nature du mélange gazeux et de la présence éventuelle d'impureté catalytique, de trace d'eau ou encore de l'aspect post-mortem de la mesure associé à un manque statistique.

Comparativement aux résultats de la littérature, l'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que celle trouvée par R. T. Yang<sup>[16]</sup> (entre 168 et 250 kJ·mol<sup>-1</sup>, graphite Ticonderoga) pour une oxydation qu'ils caractérisent de « multi-feuillet ». A titre indicatif, cet auteur trouve une énergie d'activation de 147 kJ·mol<sup>-1</sup>

pour une oxydation dite cette fois de « mono-feuillet ». La différenciation que fait cet auteur entre une oxydation « multi-feuillet » et « mono-feuillet » tient à la manière dont les résultats sont obtenus. Les informations relatives à l'oxydation dite « multi-feuillet » sont extraites des variations de masse lors d'essais en ATG par exemple, alors que les résultats relatifs à l'oxydation qualifiée de « mono-feuillet » sont issus d'observations MET post-mortem. Ces observations sont réalisées à la suite d'un dépôt d'or servant à marquer les bords des figures d'oxydation (les particules d'or viennent se fixer préférentiellement à ces endroits). De plus, la direction d'observation est colinéaire à celle de l'empilement des plans graphéniques et non pas perpendiculaire, n'autorisant aucune quantification exacte du nombre de plans graphéniques formant les figures d'oxydation ainsi observées.

Il ne mentionne pas de valeur pour le coefficient pré-exponentiel. Toutefois, l'étude des clichés MET qu'il présente permet de remonter à une vitesse d'oxydation « mono-feuillet » de  $2,6 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  à  $650^\circ\text{C}$  sous 20 kPa d' $\text{O}_2$ , alors que nos résultats donnent une valeur 6 fois plus faible, de l'ordre de  $4,2 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  (**Figure 3.35**).



**Figure 3.35** : Cliché MET d'une surface de graphite naturel (Ticonderoga) oxydée sous 20 kPa d' $\text{O}_2$  pendant 20 minutes  $650^\circ\text{C}$  puis décoré par dépôt d'or (Tiré de R. T. Yang<sup>[23]</sup>).

Outre cette différence cinétique conséquente, l'étude morphologique des figures d'oxydation obtenues par R. T. Yang à  $650^\circ\text{C}$  et sous 20 kPa d'oxygène révèle un caractère purement circulaire, en désaccord avec les résultats présenté ici, puisque cette température d'étude est clairement dans le domaine de croissance hexagonale.

## Conclusion

L'oxydation linéique du HOPG sous oxygène pur fait intervenir des mécanismes différents suivant la température d'essai. Une étude in-situ au HT-MEBE (domaine basses pressions : 140 Pa) couplée à une étude ex-situ par Analyse ThermoGravimétrique (ATG – domaine hautes pressions : de 1 à 20 kPa) ont révélé la présence d'une transition morphologique des figures d'oxydation indépendante de la pression partielle en oxygène, aux alentours de 1040 K (770°C). Malgré la présence de cette transition, passant de trous hexagonaux à basse température à des trous circulaires à plus haute température, la cinétique linéique (vitesse d'extension des parois des trous) est entièrement descriptible par une loi d'Arrhenius unique sur l'ensemble des domaines de pressions et de températures étudiés ( $P_{O_2} = 140 \text{ Pa} - 20 \text{ kPa}$  ;  $P_{totale} = 140 \text{ Pa} - 100 \text{ kPa}$  ;  $T = 650^\circ\text{C} - 875^\circ\text{C}$ ) :

En outre, l'utilisation de la Microscopie Electronique en Transmission (MET) et de Faisceau d'Ions Focalisé (FIB) a permis d'identifier sans ambiguïté la nature cristallographique des faces des trous hexagonaux ainsi que celle des plans denses responsables de la structuration en marches. Ainsi, les figures d'oxydation basse température présentent essentiellement des atomes en conformation zigzag induit par l'intersection des familles de plans  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{0001\}$ . L'apport de la MET et de la cristallographie du carbone a alors mis en évidence la plus grande stabilité des faces zigzag par rapport aux faces bateau qui s'oxydent plus rapidement dans le domaine des basses températures. Enfin, avec l'augmentation de la température, les hauteurs de marche diminuent de même que les angles les séparant, révélant ainsi la perte des règles de sélection basse température.

Le couplage de toutes ces techniques de caractérisation et notamment l'étude in-situ en HT-MEBE ont permis d'éclaircir certaines zones d'ombre de la bibliographie<sup>[1], [3], [12]</sup>, puisque la transition évoquée ici est clairement définie comme étant dépendante de la température et indépendante de la pression partielle en oxygène ainsi que de l'appareillage et des conditions globales expérimentales. Toutefois, l'absence de rupture de pente dans notre description cinétique par une loi d'Arrhenius au niveau de la transition morphologique reste encore inexplicée et nécessite le recours à la modélisation numérique du phénomène.

## Références

- [1] N. Chen, R. T. Yang, *Ab Initio molecular orbital study of the unified mechanism and pathways for gas-carbon reactions*, Journal Of Physical Chemistry A, 102 (31), 6348-6356, 1998.
- [2] X. Chu, L. D. Schmidt, *Gasification of graphite studied by scanning tunneling microscopy*, Carbon, 29 (8), 1251-1255, 1991
- [3] X. Chu, L. D. Schmidt, *Reactions of NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> with the basal plane of graphite*, Surface Science, 268 (1-3), 325-332, 1991.
- [4] I. W. Smith, *The intrinsic reactivity of carbons to oxygen*, Fuel, 57 (7), 409-414, 1978.
- [5] L. Bonnetain, G. Hoynant, Chapitre 17 : *Oxydation des Graphites aux températures moyennes*, dans Les carbonés Tomes II , A. Pacault (dir.), 129-192, GFEC, Masson Ed. Paris, 1965.
- [6] A. Yoshida, Y. Hishiyama, *Electron channeling effect on highly oriented graphites-size evaluation and oriented mapping of crystals*, Journal Of Materials Research, 7 (6), 1400-1405, 1992.
- [7] S. A. Scott, Thèse : *Self-Assembly of Sb and Bi Nanostructures on Graphite*, University of Canterbury, 2005.
- [8] J. C. Gonzalez, M. Munoz, N. Garcia, J. Barzola-Quiquia, D. Spoddig, K. Schindler, P. Esquinazi, *Size Effects in the Magnetoresistance of Graphite: Absence of Magnetoresistance in Micrometer size Samples*, Physical Review Letters, 99 (21), art. no. 216601, 2007.
- [9] E. E. G. Hughes, B. R. Williams, J. M. Thomas, *Etching of graphite surfaces with oxygen*, Transactions Of The Faraday Society, 58, 2011-2016, 1962.
- [10] S. E. Stein, R. L. Brown, *Chemical theory of graphite-like molecules*, Carbon, 23 (1), 105-109, 1985.
- [11] A. Incze, A. Pasturel, C. Chatillon, *Ab initio study of graphite prismatic surfaces*, Applied Surface Science, 177 (4), 221-225, 2001.
- [12] A. Incze, A. Pasturel, C. Chatillon, *Oxidation of graphite by atomic oxygen: A first-principles approach*, Surface Science, 537 (1-3), 55-63, 2003.
- [13] J. M. Thomas, Chapitre 3 : *Microscopic studies of graphite oxidation*, dans P. L. Walker Jr., Chemistry and physics of carbon vol. 1, 122-202, M. Dekker Inc., New York, 1965.

- [14] E. E. G. Hughes, J. M. Thomas, *Topography of Oxidized Graphite Crystals*, Nature, 193 (**4818**), 838-840, 1962.
- [15] J. M. Thomas, E. E. G. Hughes, *Localized oxidation rates on graphite surfaces by optical microscopy*, Carbon, 1 (**2**), 209-210, 1964.
- [16] R. T. Yang, Chapitre 3 : *Etch-decoration electron microscopy studies of the gas-carbon reactions*, dans P. L. Walker Jr. and P. A. Thrower, Chemistry and physics of carbon vol. 19, 163-210, M. Dekker Inc., New York, 1984.



# Chapitre IV

*Simulation numérique de l'oxydation  
linéique de matériaux carbonés idéaux*



Les précédents résultats ont montré l'influence de la température sur la réactivité des sites de bords principalement bateau et zigzag. Cependant, l'expérimentation trouve ses limites dès lors qu'il s'agit d'estimer les lois cinétiques d'oxydation intrinsèques à chacun de ces sites réactifs. Contrairement aux travaux de E. E. G. Hughes et J. M. Thomas<sup>[1]</sup>, les travaux réalisés dans cette étude ne mettent en évidence qu'une seule morphologie hexagonale ne faisant intervenir que des sites zigzag, rendant alors impossible la détermination expérimentale des cinétiques de départ associées à chacun des deux sites considérés. En effet, en considérant que les sites bateau et zigzag sont les principaux acteurs de la dégradation des plans graphéniques et en supposant que la cinétique globale est une composition linéaire des cinétiques intrinsèques à chacun de ces deux sites, la linéarisation du système présente alors quatre inconnues  $\{E_{a,i}; k_i = P_{O_2}^n \cdot k_{0,i} \text{ avec } i = AC \text{ ou } ZZ\}$ . Or, sur le plan expérimental, une seule loi cinétique est obtenue, puisque la transition morphologique n'a mis en évidence aucune rupture de pente de la courbe d'Arrhenius globale. Pour résoudre le système, il manque alors trois équations. Cette barrière expérimentale impose le recours à la simulation numérique afin d'obtenir ces valeurs. Le choix de l'algorithme de calcul est crucial et dépend indéniablement du type de résultats que l'on souhaite obtenir et confronter à l'expérimentation.

## 1. Rapide description des modèles existants

La modélisation de l'oxydation de matériaux carbonés idéaux n'est pas récente et parmi les travaux présents dans la littérature, ceux de E. F. Brown<sup>[2]</sup> et de F. Stevens *et al.*<sup>[3]</sup> sont incontournables. Le modèle mis au point par E. F. Brown repose sur les travaux de thèse de C. Eklund<sup>[4]</sup> et considère la présence de quatre sites réactifs correspondant aux sites zigzag, bateau, hexagone ressortant (**Figure 4.1 a**) ainsi qu'aux liaisons pendantes simples. Ce dernier site très réactif est systématiquement nettoyé dès qu'il apparaît. Le modèle de E. F. Brown traite les sites « hexagone ressortant » de la même manière que les sites zigzag et bateau. Son modèle est purement stochastique (probabilités : site zigzag 1/100, site bateau 1/10 ( $P_{AC} / P_{ZZ} = 10$ ) et site hexagone ressortant 1/5) et ne fournit aucune donnée cinétique. La principale information véhiculée par ce modèle est la présence de morphologie hexagonale ne mettant en jeu que des sites zigzag (**Figure 4.1 b**). Bien que les maillages utilisés par cet auteur soient de faibles dimensions ( $\approx 2\,000$  atomes), il confirme ainsi les résultats apportés par J. M. Thomas<sup>[5]</sup> et R. T. Yang *et al.*<sup>[6]</sup> sur la réactivité plus importante des sites bateau par rapport aux sites zigzag lors de la formation des figures d'oxydation hexagonales.

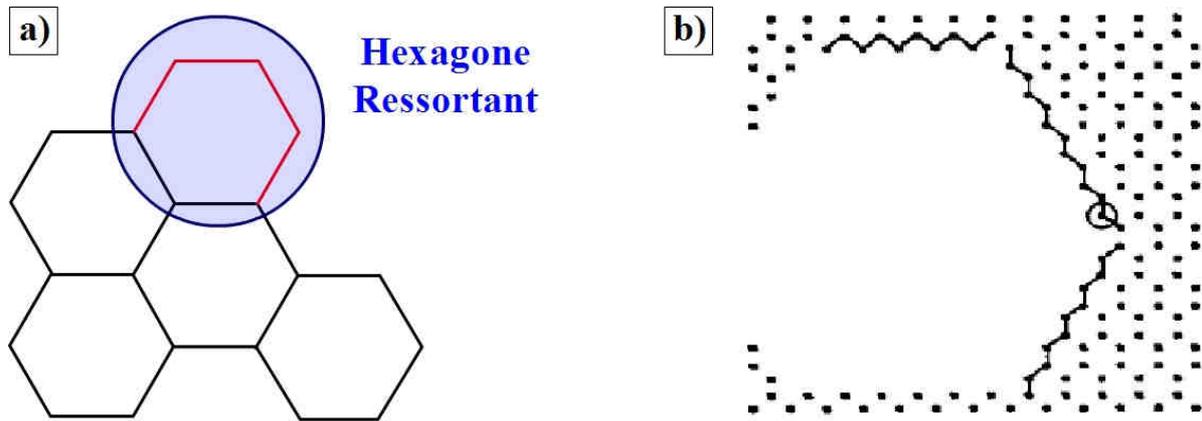


Figure 4.1 : a) Schématisation d'un site hexagonal ressortant ; b) Résultat qualitatif de la modélisation réalisée par E. F. Brown<sup>[43]</sup>.

Le modèle de F. Stevens *et al.*<sup>[3]</sup> est plus récent et est porté par un maillage carré comme en témoigne le maillage de la **Figure 4.2**. Ce maillage bien que de dimension importante ( $\approx 1\,700\,000$  atomes), est différent de celui utilisé par E. F. Brown<sup>[43]</sup>. Ce second modèle considère 5 sites actifs différents : les quatre évoqués par E. F. Brown et un cinquième correspondant à un fragment linéaire.

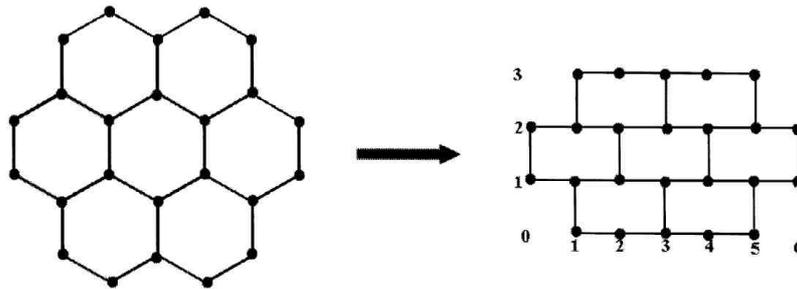


Figure 4.2 : Réseau graphénique et maillage utilisé par F. Stevens *et al.*<sup>[3]</sup> dans leur modèle (Extrait de F. Stevens *et al.*<sup>[3]</sup>).

Leurs calculs sont conduits sur un seul plan graphénique et les résultats 2D sont extrapolés en 3D par de simples considérations morphologiques. Leur modèle permet d'expliquer la différence de morphologie entre une oxydation mono et multi-plan. Ces deux processus oxydatifs mettent en jeu respectivement, et selon les résultats apportés par certains auteurs<sup>[6], [7], [8], [9], [10]</sup>, des figures d'oxydation hexagonales avec des sites zigzag et des sites bateau. Les notions d'oxydation mono et multi-feuillet sont relativement floues et semblent correspondre pour ces auteurs, à deux types d'essai d'oxydation différents sans aucune mesure expérimentale de l'épaisseur des figures d'oxydation considérées :

- Oxydation mono-feuillet : La phase d'oxydation est de très courte durée. Un marquage des figures d'oxydation par de l'or peut être fait dans certains cas et les observations par MET ne permettent de visualiser que les dimensions latérales des figures d'oxydation (pas d'observation en section) ;
- Oxydation multi-feuillet : L'oxydation est généralement réalisée en four ATG et la perte de masse est associée à la formation de figures d'oxydation d'épaisseur supérieure à la distance inter-feuillet.

Les résultats issus du modèle de F. Stevens *et al.*<sup>[3]</sup> n'ont pas mis en évidence de figure d'oxydation hexagonale constituée de bords bateau. Ils en concluent que la formation de telles structures ne peut pas être faite à partir de leur choix de modélisation et que le processus d'oxydation multi-feuillet est bien plus complexe que l'oxydation mono-feuillet.

Ces deux modèles constituent une base très intéressante pour le développement d'un nouveau modèle. Ils présentent toutefois certaines lacunes majeures (aucune évolution cinétique et morphologique) qu'il faut impérativement combler pour modéliser complètement les résultats expérimentaux présentés dans le Chapitre précédents. Ainsi, le modèle développé dans cette partie doit être capable de :

- Mettre en évidence une transition morphologique dans la gamme de températures identifiée au chapitre précédent ;
- Reproduire au mieux la loi cinétique d'accroissement linéique des figures d'oxydation identifiée précédemment dans la bonne gamme de températures ;
- Mettre en évidence la prédominance des faces prismatiques zigzag créées par oxydation à basse température.

## 2. Conception du modèle numérique

### 2.1. Le Choix du KMC rejection-free

#### 2.1.1. Les limites de la dynamique moléculaire

Pour répondre à de telles problématiques, de nombreux auteurs se sont tournés vers la dynamique moléculaire pour calculer les forces d'interaction par exemple entre les différents atomes en présence (ou le potentiel dont elles dérivent). A ce titre, suivant la méthode de calcul de ce potentiel, on distingue la dynamique moléculaire *ab initio* lorsque le potentiel est calculé à partir des premiers principes de la mécanique quantique, de la dynamique moléculaire classique si les forces dérivent d'un potentiel fixé empiriquement. Cependant, la limitation des capacités de calcul rend cette approche très lourde dès lors qu'il s'agit de simuler des évolutions sur d'importantes dimensions. Elle nécessite en outre, une bonne connaissance des équations régissant les différents mouvements des espèces ainsi qu'un pas d'itération en temps très court de l'ordre de la femtoseconde afin d'assurer une bonne convergence des résultats. Enfin, le temps maximal de simulation n'excède pas quelques microsecondes, alors qu'un suivi expérimental a une durée minimale de quelques minutes. En conséquence, le recours à la dynamique moléculaire pour modéliser l'oxydation linéique ne semble pas pertinent, même pour les matériaux graphitiques idéaux <sup>[11]</sup>.

#### 2.1.2. Justification du choix de la méthode KMC rejection free

Comme évoqué en introduction, l'oxydation du HOPG peut être considérée comme un processus ne mettant en jeu (dans le plan) que deux types de sites : bateau et zigzag. Ainsi, l'un ou l'autre de ces sites disparaît successivement pour aboutir après un certain temps à la formation d'une figure d'oxydation. Le choix de l'un ou l'autre des deux sites peut être considéré comme un processus purement stochastique paramétré par leur probabilité de départ ou plus exactement de leur fréquence intrinsèque de départ. Dans ce cas, la simple connaissance des probabilités de départ de chacun des sites responsables de la dégradation est nécessaire pour simuler le phénomène d'oxydation sur des temps relativement longs (de quelques secondes à quelques dizaines de minutes). Une telle modélisation stochastique itérative ne nécessite pas la connaissance du passé du système mais simplement de son état présent pour pouvoir définir son état futur. Cette modélisation correspond alors à un processus dit de Markov (ou encore chaîne de Markov), décrivant la base de l'algorithme Monte-Carlo Cinétique décrit pour la première fois dans les années 1940. La première utilisation publiée de cet algorithme n'est pas précise mais il est possible de citer les travaux de W. M. Young et E. W. Elcock<sup>[12]</sup>, J. R. Beeler<sup>[13]</sup> ou encore ceux de D. R. Cox<sup>[14]</sup>. Dès lors, plusieurs déclinaisons de cet algorithme ont été faites comme notamment celle de A. B. Bortz, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz<sup>[15]</sup> (algorithme BKL), modélisant différents phénomènes dans lesquels des effets collectifs sont produits par des interactions locales entre particules à deux états (Modèle d'Ising) ou encore celle éponyme de T. D. Gillespie<sup>[16]</sup> décrivant les réactions chimiques complexes.

Dans sa version classique, l'algorithme Monte-Carlo cinétique est utilisé pour modéliser les sauts aléatoires d'un système d'un état initial vers un ensemble d'états finaux possibles. Le nombre total  $N_t$  de sauts effectués à un instant  $t$  est modélisé par un processus de comptage de Poisson (ou de Bernoulli dans le cas d'un comptage discret). Ces processus sont, en réalité, des processus de Markov servant à modéliser la naissance et la mort d'évènements (ici processus de naissance de trous = mort de sites). A chaque évènement est associée une probabilité d'acceptation ou de rejet, impliquant le tirage de deux nombres aléatoires pour sélectionner l'évènement et définir si la transition est acceptée ou rejetée. À l'issue de chaque itération ou saut aléatoire, les conséquences de la transition entre l'état  $i$  et l'état  $i + 1$  sont évaluées et la modélisation est alors réactualisée pour soit aboutir à une nouvelle itération, soit être arrêtée. Toutefois, dans cette version classique du KMC (rejection KMC) la sélection d'un évènement n'est pas assurée d'aboutir à une évolution du système surtout quand la probabilité de rejet est forte, induisant alors des temps de modélisation relativement longs. C'est pourquoi, une variante du KMC s'affranchissant de la probabilité de rejet associée à chaque évènement a été développée. Cette modification a alors pour conséquence une évolution systématique du système après chaque itération, réduisant ainsi les temps de calcul<sup>[11], [17], [18]</sup>. En d'autres termes, cette nouvelle approche systémique aussi appelée KMC rejection-free ou BKL<sup>[14]</sup>, implique que chaque évènement tiré aléatoirement aboutisse nécessairement à une évolution du système<sup>[15]</sup>. Avec cet algorithme, l'évaluation du temps entre deux évènements devient alors obligatoire, ce qui augmente le temps CPU/itérations tout en apportant une notion temporelle indispensable à la confrontation avec l'expérimental.

La relation entre le temps KMC obtenu à partir de l'algorithme standard et le temps physique est fortement controversé et est au mieux empirique<sup>[18, 19]</sup>. C'est donc pour toutes ces raisons que le KMC dans sa variante rejection-free a été choisi pour réaliser ce modèle. Il permet le développement d'un modèle numérique simple, dont les réponses qualitatives (transition morphologique) et quantitatives (lois cinétique d'accroissement linéique des figures d'oxydation) sont directement comparables aux résultats expérimentaux.

## ***2.2. Approche théorique de la simulation KMC rejection free***

### ***2.2.1. Description générale de l'algorithme KMC***

L'idée majeure du KMC est de générer à l'aide de probabilités d'occurrence, une séquence d'évolutions du système à partir d'un état initial particulier représentatif d'un état initial expérimental (**Relation 4.1**)<sup>[20]</sup>.

#### **Relation 4.1**

$$(\alpha_0, t_0) \xrightarrow{t_1} \alpha_1 \xrightarrow{t_2} \alpha_2 \xrightarrow{t_3} \alpha_3 \xrightarrow{t_4} \alpha_4 \dots$$

avec :  $\alpha_i$ , l'état du système au temps  $t_i$

2.2.2. Notion de classes d'environnements

Dans le cas de l'oxydation du carbone, les évènements considérés dans cette partie correspondent aux différents environnements possibles pour un atome de carbone positionné dans son réseau graphitique (Groupe d'espace P63/mmc). Ces différents environnements sont définis à partir des premiers et seconds plus proches voisins que possède chaque atome de carbone, impliquant alors 16 possibilités résumées par la **Figure 4.3**. Par la suite et pour alléger les notations, les termes de premiers et seconds plus proches voisins seront respectivement dénommés premiers et seconds voisins.

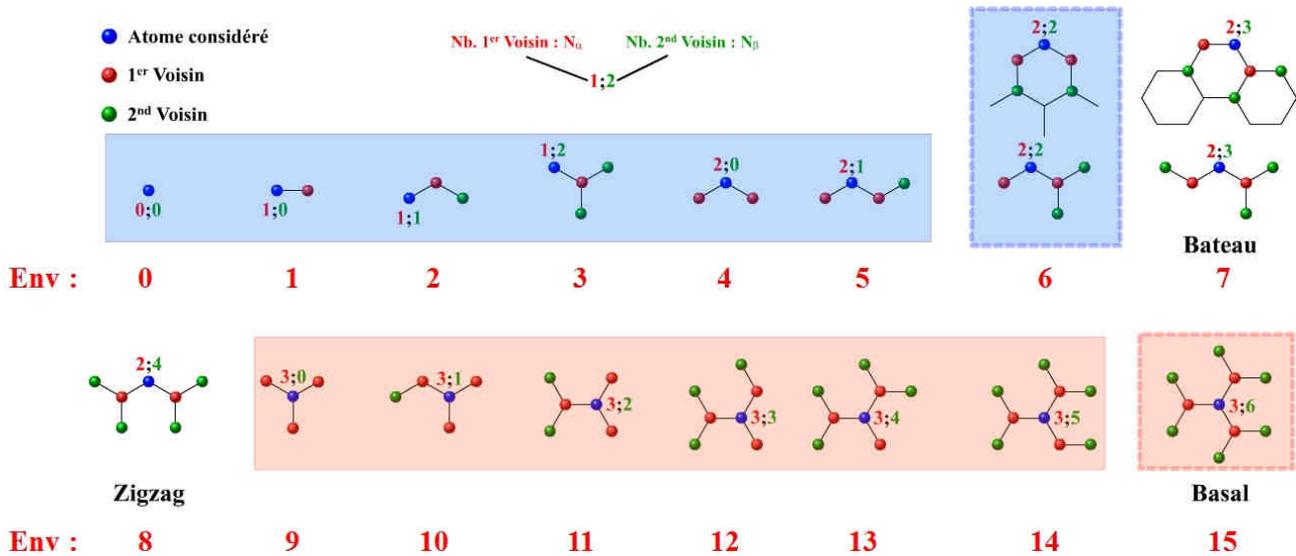


Figure 4.3 : Schématisation des 16 environnements définis à partir des premiers et seconds voisins et rencontrés lors de l'oxydation d'un plan graphénique.

Chaque évènement correspond alors à la suppression d'un atome présentant un environnement particulier. La classification de ces environnements est faite simplement par nombre de premiers voisins,  $N_\alpha$ , croissant puis par nombre de seconds voisins,  $N_\beta$ , croissant. Cette classification basique permet alors une détermination du numéro de chaque environnement (ou classe d'environnements),  $Env$ , grâce à la **Relation 4.2**.

Relation 4.2

$$Env = N_\alpha \cdot N_\alpha + N_\beta \Rightarrow Env \in [0, 15]$$

avec :  $Env$ , le numéro de la classe d'environnements correspondant à un atome  $A$  ;  
 $N_\alpha$ , le nombre de premiers voisins de l'atome  $A$  ;  
 $N_\beta$ , le nombre de seconds voisins de l'atome  $A$  ;

Tous ces évènements n'ont pas la même probabilité (ou fréquence) d'occurrence,  $P_{Env}$ . Ainsi, suivant leur connectivité au reste du réseau, il est possible de distinguer les groupes suivants :

- Les atomes appartenant à l'évènement « zéro » correspondent aux atomes qui ont été supprimés à la suite des différentes itérations d'oxydation numérique ;
- Les atomes dont l'évènement est compris entre 1 et 5 sont considérés comme très réactifs car faiblement liés au reste du réseau. Ces atomes ne rentrent pas dans la description du modèle et durant la procédure d'oxydation, ils seront immédiatement éliminés à la suite de leur formation ;
- Les atomes dont l'évènement est compris entre 9 à 14 sont très peu réactifs car fortement lié au reste du réseau. Ils ne sont pas non plus considérés dans la description du modèle et durant le processus d'oxydation, leur réactivité sera considérée comme étant nulle ;
- Les atomes de bords classiques : bateau ( $Env = 7$ ) et zigzag ( $Env = 8$ ) ;
- Les atomes basaux ( $Env = 15$ ) ne seront considérés comme réactifs que dans la partie 3D ;
- Les atomes en configuration Hexagone Ressortant ( $Env = 6$ ) dont le comportement est détaillé dans la **Partie 3.3.1.**

Comme chaque environnement,  $Env$ , comprenant un nombre d'atomes,  $A_{Env}$ , évolue au cours du temps, il convient désormais d'utiliser la notion de classe d'environnements. Le couple  $(A_{Env}, P_{Env})$  ainsi formé pour chaque classe d'environnements possède alors une fréquence relative (au sens statistique),  $k_{Env}$ , définie simplement par la **Relation 4.3**.

### **Relation 4.3**

$$k_{Env} = A_{Env} \cdot P_{Env}$$

avec :  $k_{Env}$ , la fréquence relative associée à la classe d'environnements  $Env$  ;

$A_{Env}$ , le nombre d'éléments appartenant à la classe d'environnements  $Env$  ;

$P_{Env}$ , la probabilité associée à la classe d'environnements  $Env$ .

La fréquence totale du système indispensable à la détermination de l'évolution du système d'un état  $i$  à un état  $i + 1$  correspond à la somme des fréquences relatives associées à chacune des différentes classes d'environnements (**Relation A5.6**).

**Relation 4.4**

$$k_{Tot} = \sum_{i=0}^{N_{Env}} k_i = \sum_{i=0}^{N_{Env}} A_i \cdot P_i$$

avec :  $k_{Tot}$ , la fréquence totale du système ;

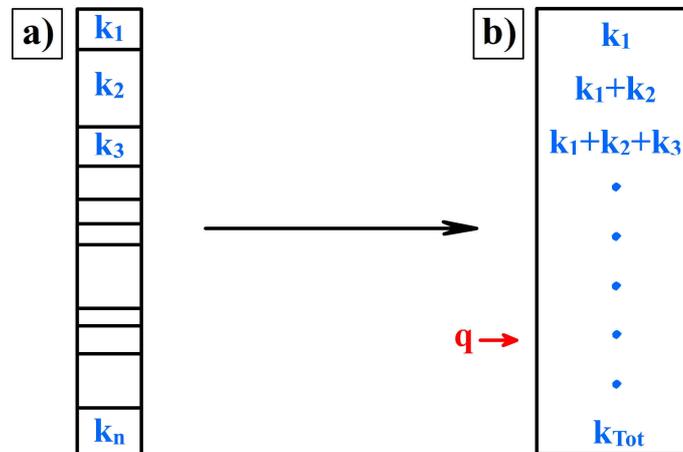
$k_i$ , la fréquence relative associée à la classe d'environnements  $Env = i$  ;

$A_i$ , le nombre d'éléments appartenant à la classe d'environnements  $Env = i$  ;

$P_i$ , la probabilité associée à la classe d'environnements  $Env = i$  ;

$N_{Env}$ , le nombre total de classe d'environnements.

La notation  $k_{Env}$  permet de représenter schématiquement l'importance de chacune des classes d'environnements,  $Env$ , par une case dont la hauteur lui est proportionnelle (**Figure 4.4 a**)). Cependant, à cette représentation sera préférée celle de la **Figure 4.4 b**). Dans cette seconde représentation, chaque case correspond à une somme partielle des probabilités pondérées. Ainsi, à la suite du tirage d'un nombre aléatoire uniformément réparti sur  $[0 \text{ et } k_{Tot}]$ , il est possible de déterminer la classe d'environnements qui conduira à l'évolution du système.



**Figure 4.4** : Schématisation de la procédure de sélection d'une classe d'environnements. a) Empilement numérique des classes d'environnements ; b) Empilement numérique des sommes partielles des  $k_{Env}$ . (Tiré de A. F. Voter<sup>[11]</sup>).

2.2.3. Schématisation de l'algorithme KMC

L'algorithme d'oxydation développé pour simuler le processus d'oxydation linéique d'un matériau graphitique idéal (et par extension en 3D) peut se décomposer selon les 8 étapes suivantes<sup>[11], [20]</sup> :

- **Etape 1** : Création du maillage (**Annexe 4 Partie 1.2. et 1.3.**), Initialisation des variables globales (**Annexe 4 Partie 1.4.1.**) et de la variable temps ;
- **Etape 2** : Formation de la liste des sommes partielles des  $k_{Env}$  (**Annexe 4 Partie 1.4.2.**) ;

- **Etape 3** : Tirage d'un nombre aléatoire,  $r$ , uniformément réparti sur  $]0, 1[$  servant au calcul du temps KMC grâce à la **Relation 4.5** qui est détaillée dans la **Partie 2.2.4.**. Ce temps caractérise alors la durée mise par le système pour passer de l'état  $i$  à l'état  $i + 1$  ;

**Relation 4.5**

$$\Delta t = -\frac{1}{k_{Tot}} \ln(r)$$

avec :  $\Delta t$ , le pas de temps nécessaire au passage de l'état  $i$  à l'état  $i + 1$  (s) ;  
 $r$ , un nombre aléatoire uniformément réparti sur  $]0, 1[$  ;  
 $k_{Tot}$ , la fréquence totale du système.

- **Etape 4** : Tirage d'un nombre aléatoire,  $q$ , uniformément réparti sur  $[0$  et  $k_{Tot}]$  afin de déterminer la classe d'environnements qui fera évoluer le système (**Annexe 4 Partie 1.5.1.**) ;
- **Etape 5** : Tirage d'un nombre aléatoire,  $s$ , uniformément réparti entre 0 et le nombre total d'atomes contenus dans la classe d'environnements déterminée dans l'**Etape 4**. Ce tirage sert à assurer la sélection stochastique d'un atome dans cette classe d'environnements (**Annexe 4 Partie 1.5.1.**) ;
- **Etape 6** : Réalisation de l'évolution du système (**Annexe 4 Partie 1.5.2.**) ;
- **Etape 7** : Incrémentation du temps :  $t_{KMC} = t_{KMC} + \Delta t$  (**Annexe 4 Partie 1.5.3.**) ;
- **Etape 8** : Arrêt ou poursuite de la simulation à partir de l'**Etape 2** en fonction des conditions d'arrêt (**Annexe 4 Partie 1.5.4.**).

*2.2.4. Cas particulier de la détermination du temps KMC*

La détermination du temps KMC caractérisant le passage d'un état  $i$  à l'état  $i + 1$  est l'unique opération permettant de relier l'évolution du système numérique discrétisée dans le temps (temps KMC) à celle obtenue expérimentalement.

La probabilité,  $p_{survie}(t)$ , que le système a de ne pas être encore sorti de l'état  $i$  avant un temps  $t$ , est descriptible à l'aide de la **Relation 4.6**.

**Relation 4.6**

$$p_{survie}(t) = \exp(-k_{Tot} \cdot t) \qquad \text{avec } t \in [0, +\infty[$$

avec :  $p_{survie}(t)$ , la probabilité qu'à le système d'être encore dans l'état  $i$  au bout d'un temps  $t$  ;  
 $t$ , le temps (s) ;  
 $k_{Tot}$ , la probabilité pondérée totale.

A contrario, la probabilité,  $p(t)$ , qu'à le système de quitter l'état  $i$  au bout d'un temps  $t'$  correspond alors à  $1 - p_{survi}(t')$  (**Relation 4.7**).

**Relation 4.7**

$$p(t) = 1 - \exp(-k_{Tot} \cdot t') \quad \text{avec } t' \in [0, +\infty[$$

avec :  $p(t)$ , la probabilité qu'à le système de quitter l'état  $i$  au bout d'un temps  $t'$  ;  
 $t'$ , le temps (s) ;  
 $k_{Tot}$ , la probabilité pondérée totale.

La fonction de distribution statistique décrivant le temps nécessaire au système pour quitter l'état  $i$  dérive directement de la **Relation 4.7** et correspond à une simple distribution de Poisson (**Relation 4.8**)<sup>[21]</sup>.

**Relation 4.8**

$$Q(t) = k_{Tot} \cdot \exp(-k_{Tot} \cdot t) \quad \text{avec } t \in [0, +\infty[$$

avec :  $Q(t)$ , la fonction de distribution statistique décrivant le temps nécessaire pour quitter l'état  $i$  ;  
 $t$ , le temps (s) ;  
 $k_{Tot}$ , la probabilité pondérée totale.

Cette fonction de distribution est centrée sur la moyenne des temps nécessaires à la sortie de l'état  $i$  (**Relation 4.9**).

**Relation 4.9**

$$\overline{\Delta t} = \int_0^{\infty} t \cdot Q(t) dt = \frac{1}{k_{Tot}}$$

avec :  $\overline{\Delta t}$ , moyenne des temps nécessaire à la sortie de l'état  $i$  du système ;  
 $t$ , le temps (s) ;  
 $Q(t)$ , la fonction de distribution statistique décrivant le temps nécessaire pour quitter l'état  $i$  ;  
 $k_{Tot}$ , la probabilité pondérée totale.

### 3. Modélisation stochastique 2D du processus d'oxydation linéique

Avant de chercher à identifier les lois cinétiques d'oxydation relatives aux différentes conformations des atomes constituant le bord des figures d'oxydation, il faut déterminer l'influence des paramètres d'entrée sur la présence d'une transition morphologique numérique ou encore sur d'éventuels régimes transitoires. Dans une première étape, le modèle est développé de manière à produire des résultats purement stochastiques, et sa validation sera réalisée après l'introduction de la notion de cinétique numérique et avec elle le calcul effectif d'un temps numérique.

#### 3.1. Définition des probabilités d'occurrence

Le modèle purement stochastique utilise des probabilités d'occurrence pour chacune des différentes classes d'environnements. Ces probabilités sont alors descriptibles par la **Relation 4.10**.

#### Relation 4.10

$$P_{Env} = \frac{f_{Env}}{\sum_{j=0}^{N_{Env}} f_j} \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=0}^{N_{Env}} P_i = 1$$

avec :  $P_{Env}$ , la probabilité associée à la classe d'environnements  $Env$  ;  
 $f_{Env}$  et  $f_j$ , les fréquences associées aux classes d'environnements  $Env$  et  $j$  ;  
 $N_{Env}$ , le nombre total d'environnements.

Cette notation fait intervenir la notion de fréquences élémentaires d'acte,  $f_j$ , dont les valeurs sont inaccessibles expérimentalement. C'est pourquoi, dans un premier temps, les probabilités d'occurrence ne sont pas définies directement à l'aide de la **Relation 4.10**. L'utilisation des probabilités d'occurrence de chacune des différentes classes est alors faite sans aucune connaissance des valeurs exactes des  $f_j$ . En outre, parmi toutes les probabilités évoquées précédemment, seules les probabilités suivantes sont prises en considération (**Figure 4.3**) :

- $P_H$  : probabilité associée à la classe d'environnements relatifs aux atomes en conformation dite hexagone ressortant ;
- $P_{AC}$  : probabilité associée à la classe d'environnements relatifs aux atomes en conformation bateau (armchair) ;
- $P_{ZZ}$  : probabilité associée à la classe d'environnements relatifs aux atomes en conformation zigzag ;

- $P_p$  : probabilité associée à la classe d'environnements relatifs aux atomes en position de pitting (uniquement dans le cas multi-feuillet).

### 3.2. Influence des paramètres sur le comportement temporel du rayon de giration

L'une des réponses du modèle correspond au calcul du rayon moyen de giration des figures d'oxydation numérique en expansion (**Annexe 4 Partie 1.6.**). Cette réponse tracée en fonction du temps KMC, correspondant ici à un nombre rendu adimensionné par l'utilisation de probabilités et non de fréquences (**Relation 4.10**), conduit aux observations suivantes :

- L'évolution de ce rayon en fonction du temps KMC adimensionné conduit pour des valeurs de  $P_{AC}$  proche de l'unité à un régime transitoire (**Figure 4.5**) ;
- Pour des valeurs importantes de  $P_{AC}$  (proches de 1), ce régime disparaît au bout d'environ 2000 itérations, nécessitant alors des géométries adéquates (maillage supérieur à 10 000 atomes par plan) pour assurer la pertinence des résultats de simulations ;
- Ce régime transitoire n'est dépendant que de la probabilité  $P_{AC}$  et ne dépend pas des probabilités  $P_{ZZ}$  et  $P_H$  ;
- Ce régime disparaît très rapidement avec la diminution de  $P_{AC}$ .

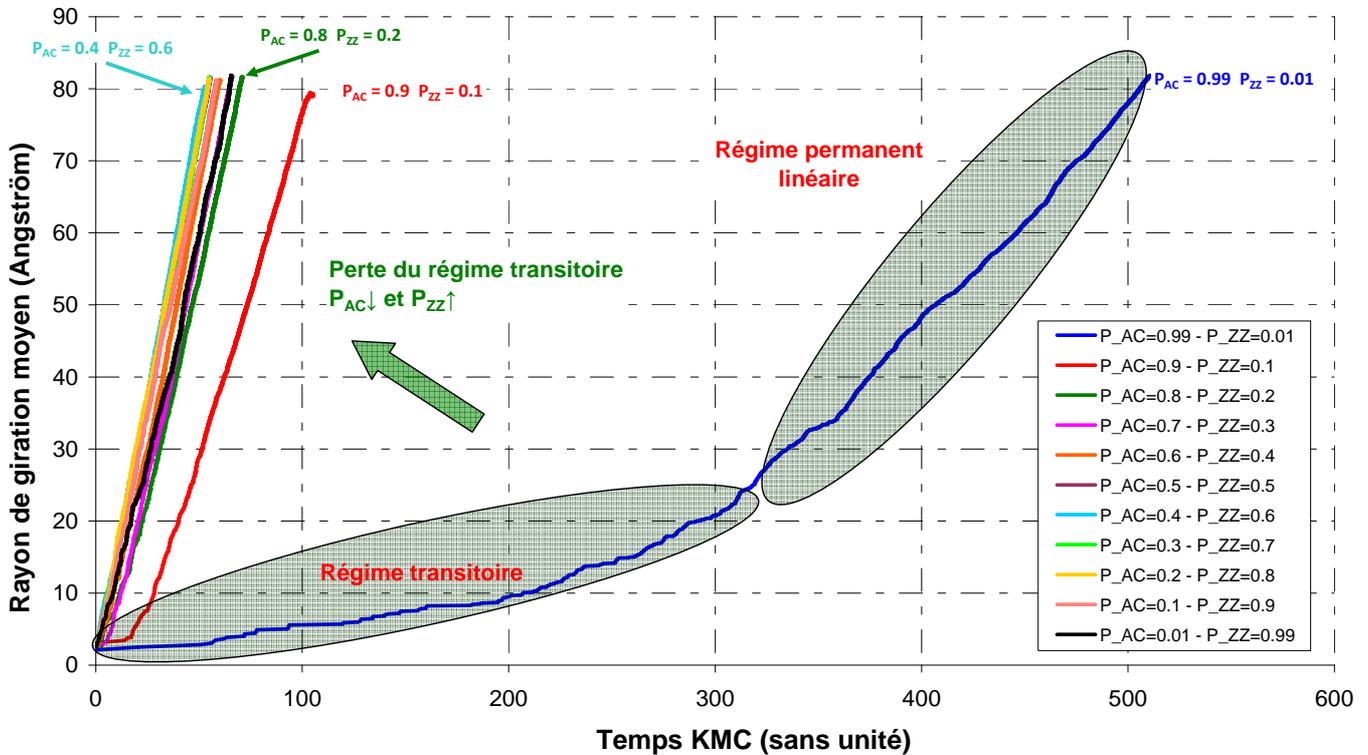


Figure 4.5 : Evolution du rayon moyen de giration pour différents trous d'oxydation numérique générés en différents point du «pseudo- binaire»  $P_{AC}$ - $P_{ZZ}$ . Structure 12800 atomes – 5000 itérations.

La présence du régime transitoire lors du développement des morphologies hexagonales est à mettre en relation avec les résultats issus du modèle de E. F. Brown<sup>[43]</sup>. En effet, compte tenu des tailles réduites des maillages utilisés par cet auteur, il est fort probable que les résultats qu'il a obtenus et confrontés aux résultats de J. M. Thomas<sup>[5]</sup> correspondent à un régime transitoire.

### 3.3. Influence des probabilités d'occurrence sur les morphologies des trous obtenus

#### 3.3.1. Cas de $P_H$ relative aux conformations hexagones ressortant

Les résultats obtenus mettent en évidence que la probabilité  $P_H$  intervient essentiellement sur la rugosité numérique ainsi que sur la formation de fragments indésirables. La prise en compte de cette probabilité associée à une valeur de  $P_{ZZ}$  forte et donc une valeur de  $P_{AC}$  faible conduit à la formation de figures d'oxydation présentant d'importante rugosité, voire même des canaux (**Figure 4.6**). En outre, cette rugosité perdure même pour des géométries très grandes et des temps de calculs très longs.

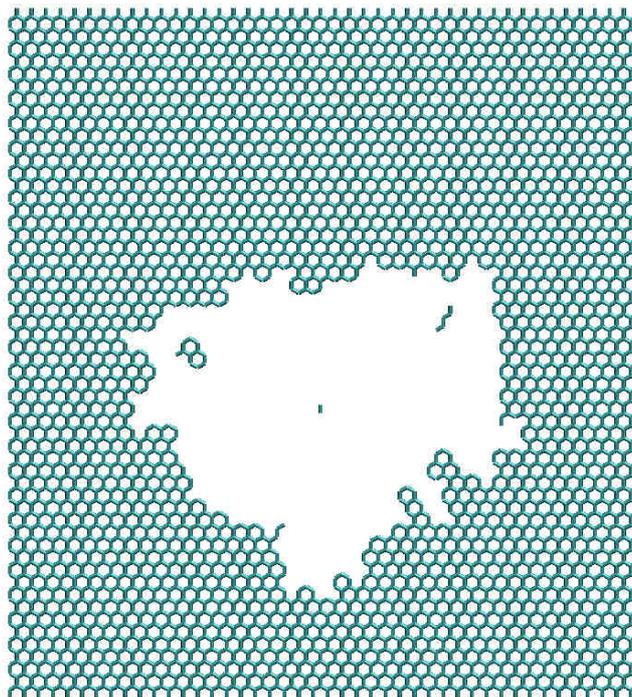


Figure 4.6 : Résultats de simulation sur un petit maillage 5000 atomes,  $P_H=0,4$ ,  $P_{AC} = 0,01$  et  $P_{ZZ} =0,59$  500 itérations.

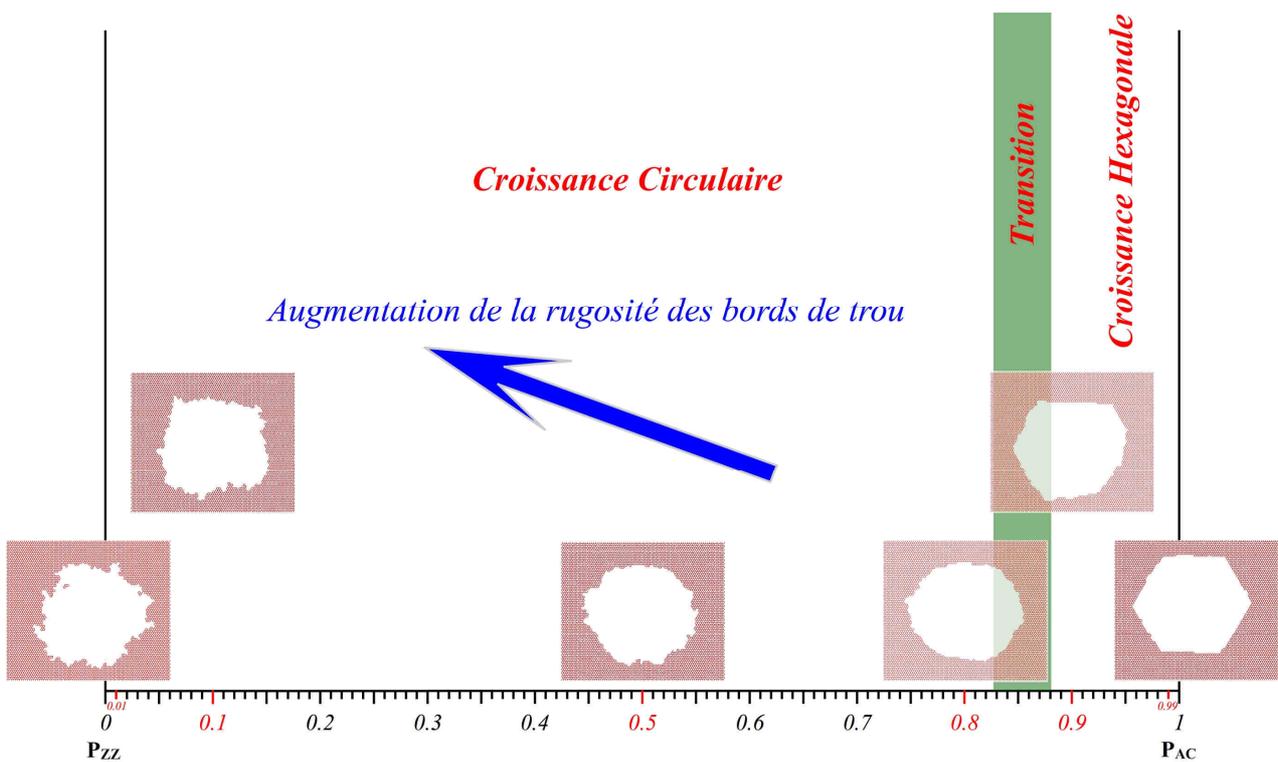
Enfin, les simulations montrent qu'une valeur de  $P_H$  grande mais finie ou bien infinie a très peu d'influence sur le résultat final en termes de dimension et de morphologie globale du trou d'oxydation. Il est toutefois indispensable de la prendre en compte afin d'assurer la convexité des trous d'oxydation. En conséquence, dans toute la suite de cette étude,  $P_H$  est considérée comme infinie. D'un point de vue pratique, ces hexagones ressortant sont systématiquement éliminés dès lors qu'ils apparaissent.

### 3.3.2. Cas du rapport $P_{AC} / P_{ZZ}$

Désormais pour alléger les notations, les ratios  $P_{AC} / P_{ZZ}$  et  $N_{AC} / N_{ZZ}$  seront respectivement notés  $\alpha$  et  $\rho$ .

#### 3.3.2.1. Approche Morphologique

L'influence de la variation conjointe de ces deux probabilités ( $P_{AC} + P_{ZZ} = 1$ ) sur la morphologie des figures d'oxydation est présentée en **Figure 4.7**. Ce diagramme révèle, en premier lieu, la présence d'une transition morphologique pour une valeur de  $P_{AC}$  de l'ordre de 0,85. La diminution de  $P_{AC}$  entraîne une modification morphologique des figures d'oxydation qui passent d'une géométrie purement hexagonale ( $P_{AC} = 0,99$ ) à une géométrie circulaire ( $P_{AC} \approx 0,50$ ) en passant par une géométrie hybride ( $P_{AC} = 0,80 - 0,85$ ).



**Figure 4.7 : Evolution morphologique des figures d'oxydation en fonction des probabilités associées aux sites bateau et zigzag. Structure 12800 atomes – 5000 itérations.**

Enfin, la diminution de  $P_{AC}$  en dessous de 0,50 n'entraîne pas de nouvelle transition de la morphologie vers une nouvelle structure gouvernée par la probabilité d'occurrence des sites zigzag, mais simplement le développement d'une rugosité numérique. Pour des valeurs de  $P_{AC}$  en dessous de 0,50, la morphologie globale reste circulaire avec une rugosité qui croît avec l'augmentation de  $P_{ZZ}$ . D'un point de vue purement qualitatif, la mise en évidence de cette transition morphologique est très encourageante pour la validation du modèle.

3.3.2.2. Approche pseudo-cinétique

L'étude précise de l'évolution du rapport du nombre de sites bateau,  $N_{AC}$ , sur celui des sites zigzag,  $N_{ZZ}$ , offre une appréciation quantitative du basculement morphologique comme en atteste le graphique de la **Figure 4.8**. Le lissage de cette évolution est réalisé par une fonction exponentielle décroissante décrite par la **Relation 4.11** ( $\chi^2_{réduit}$  de 0,97). L'abscisse de la transition morphologique,  $\tau_1$ , vaut  $6,54 \pm 1,24$  et correspond à une valeur moyenne de  $P_{AC}$  de  $0,86 \pm 0,03$ . Le rapport  $\rho_{critique}$  correspondant à la transition morphologique vaut  $a + \frac{b}{e} = 0,73 \pm 0,10$ .

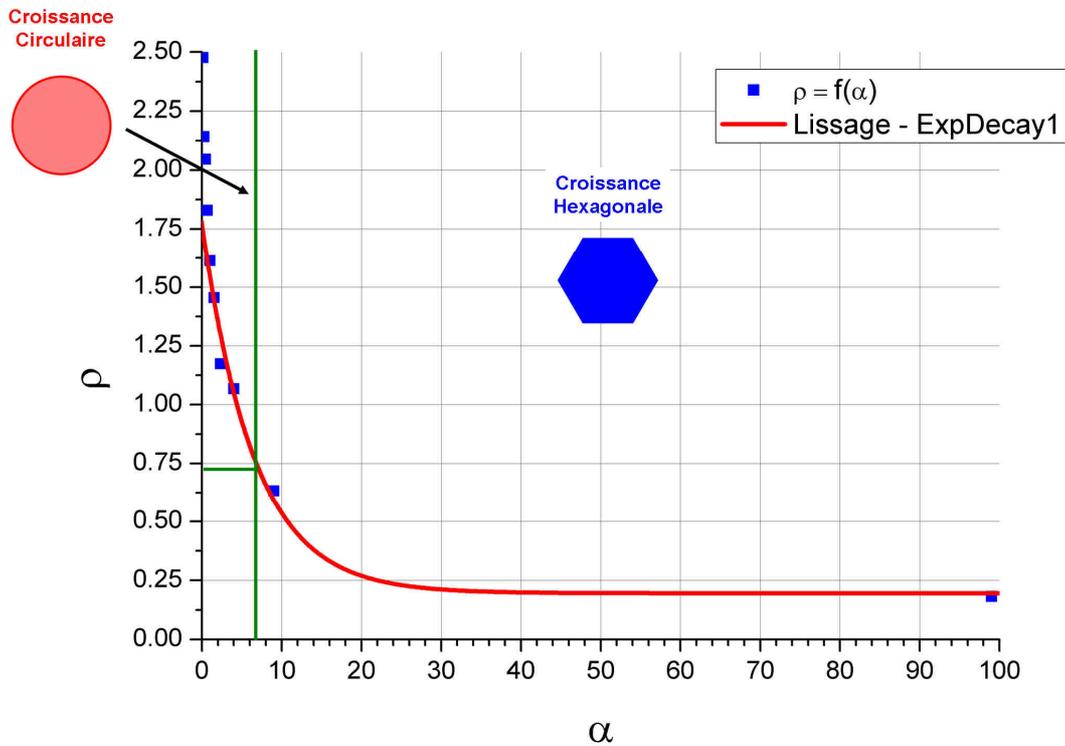


Figure 4.8 : Evolution de la fonction  $\rho = f(\alpha)$  dans le cas purement stochastique.

Relation 4.11

$$\rho = a + b \cdot e^{-\frac{\alpha_0 - \alpha}{\tau_1}} \quad \chi^2_{réduit} = 0.97$$

- avec :  $\rho$ , le rapport du nombre de sites bateau sur celui de sites zigzag ;
- $a$ , une constante ( $a = 0,20 \pm 0,06$ ) ;
- $b$ , l'amplitude ( $b = 1,46 \pm 0,11$ ) ;
- $\alpha$ , le rapport de la probabilité associée aux sites bateau sur celle associées aux sites zigzag ;
- $\alpha_0$ , le centre de la fonction ( $\alpha_0 = 0,49 \pm 0,01$ ) ;
- $\tau_1$ , la constante de décroissance ( $\tau_1 = 6,54 \pm 1,24$ ).

Ces observations mettent en avant le fait que le développement de la morphologie hexagonale est gouverné par  $P_{ZZ}$ , impliquant alors une stabilité plus importante des sites zigzag pour cette géométrie particulière. La morphologie circulaire, quant à elle, semble nécessiter une réactivité similaire des deux sites pour pouvoir exister. Ce graphique révèle également que la morphologie hexagonale semble n'exister que pour un rapport  $\rho$  inférieur à  $\rho_{critique}$ , alors que la morphologie circulaire existe pour des valeurs de ce rapport supérieur à cette limite. D'un point de vue qualitatif, tous ces résultats sont cohérents avec le caractère anisotrope de l'oxydation à basse température qui favorise la formation de figures d'oxydation hexagonales. Ils sont également en accord avec le caractère isotrope de l'oxydation haute température qui favorise, quant à elle, des figures d'oxydation davantage circulaires. L'analogie entre le rapport  $\alpha$  et la température sur la transition morphologique est assez évident, et la présence de figures d'oxydation hexagonales constituées d'atomes de carbone en conformation zigzag offre un second élément de validation du modèle.

En ce qui concerne l'évolution de la vitesse linéique d'accroissement des figures d'oxydation en fonction du rapport  $\alpha$ , la courbe présentée en **Figure 4.9** révèle une évolution identique à celle décrite pour l'évolution du rapport  $\rho = f(\alpha)$ . L'ajustement de cette évolution par une loi identique à la **Relation 4.11** conduit à la **Relation 4.12** qui présente un  $\chi^2_{réduit}$  de 0,99.

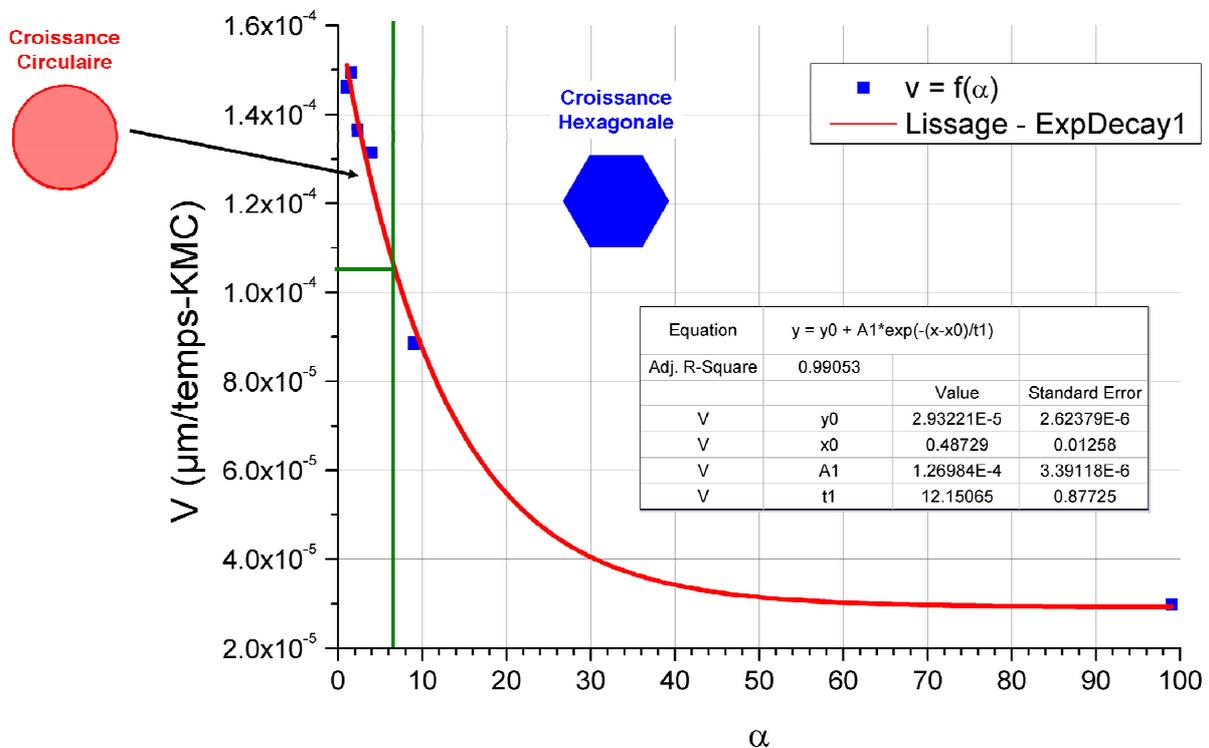


Figure 4.9 : Evolution de la vitesse d'accroissement linéique du trou d'oxydation en fonction du rapport  $\alpha$ .

#### Relation 4.12

$$v = c + d \cdot e^{-\frac{\alpha_0 - \alpha}{\tau_2}} \quad \chi^2_{réduit} = 0.99$$

avec :  $v$ , la vitesse d'accroissement linéique du trou d'oxydation ( $\mu\text{m}\cdot\text{temps}^{-1}$ );  
 $c$ , une constante ( $c = 2,93 \pm 0,26 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}\cdot\text{temps}^{-1}$ );  
 $d$ , l'amplitude ( $d = 1,27 \pm 0,03 \cdot 10^{-4}$ );  
 $\alpha$ , le rapport de la probabilité associée aux sites bateau sur celle associées aux sites zigzag ;  
 $\alpha_0$ , le centre de la fonction ( $\alpha_0 = 0,49 \pm 0,01$ );  
 $\tau_2$ , la constante de décroissance ( $\tau_2 = 11,15 \pm 0,88$ ).

### 3.4. Conclusion

Le développement de ce modèle numérique simple dans sa version purement stochastique a été partiellement validé grâce à un certain nombre de résultats expérimentaux :

- En révélant la présence d'une transition morphologique associée à un rapport  $\tau_1$  de  $6,54 \pm 1,24$  (soit  $P_{AC} = 0,86 \pm 0,03$ );
- En identifiant la nature des sites responsables de la formation de l'une ou l'autre des deux morphologies, et à l'exclusion d'autres sites.

Ainsi, pour un rapport  $\alpha$  élevé, la réactivité des atomes de carbone en conformation zigzag est plus faible que celle des sites bateau, expliquant l'anisotropie de la géométrie hexagonale dans le régime d'oxydation basse température. Cette réactivité augmente alors avec la diminution du rapport  $\alpha$  et atteint une limite lorsque  $\alpha = 1$ , traduisant l'équivalence des deux sites et par voie de conséquence la formation d'une morphologie circulaire isotrope.

L'introduction dans ce modèle de la notion de cinétique numérique et avec elle le calcul effectif d'un temps numérique devient désormais indispensable pour assurer une confrontation des réponses produites par ce modèle avec les données expérimentales.

## 4. Modélisation cinétique 2D du processus d'oxydation linéique

La version stochastique du modèle n'offre pour l'instant aucune paramétrisation temporelle de ses réponses et par voie de conséquence, n'autorise pas l'identification des lois cinétiques régissant le départ des sites bateau et zigzag. Toutefois, ce frein a pu être levé par l'exploitation de la cinétique expérimentale déterminée dans le **Chapitre III** qui introduit alors la notion de fréquence d'occurrence, indispensable au calcul d'un temps KMC correctement dimensionné.

L'identification des lois cinétiques élémentaires régissant le départ des atomes de carbone en conformation zigzag et bateau n'est pas évidente dans la mesure où ces données expérimentales ne sont accessibles que par méthode inverse. Cette méthodologie se décompose de la manière suivante :

- Identifier par discrimination qualitative les potentiels quadruplets de facteurs  $\{(E_{a, AC}, k_{0,AC}); (E_{a, ZZ}, k_{0,ZZ})\}$  ;
- Alimenter le modèle avec ces quadruplets sous la forme d'un plan d'expérience ;
- Utiliser les régresseurs analytiques issus de ce plan et donnant les réponses numériques du modèle  $(E_{a, eff}, k_{eff}, T_{transition})$  en fonction des facteurs d'entrée  $\{(E_{a, AC}, k_{0,AC}); (E_{a, ZZ}, k_{0,ZZ})\}$  ;
- Résoudre le système d'équations afin d'obtenir le quadruplet  $\{(E_{a, AC}, k_{0,AC}); (E_{a, ZZ}, k_{0,ZZ})\}$  optimal pour modéliser par régression analytique les données expérimentales  $(E_a, k, T_{transition})_{expérimentales}$  ;
- Utiliser ce quadruplet optimal pour réaliser une ultime modélisation directe et vérifier l'accord entre les réponses expérimentales et numériques : C'est la validation du modèle.

### 4.1. Définition des nouvelles probabilités d'occurrence

#### 4.1.1. Retour sur les données expérimentales de validation

Compte tenu des maillages utilisés qui représentent environ 3600 nm<sup>2</sup>, la technique expérimentale offrant le meilleur rapprochement en termes de taille des figures d'oxydation correspond à la HT-MEBE plutôt que l'ATG. Ainsi, la cinétique linéique d'oxydation de référence pour cette étude correspond à celle obtenue au cours des études HT-MEBE (**Chapitre III Partie 1.4.**). L'expression de cette loi cinétique de type Arrhenius correspond à la **Relation 4.13.**

**Relation 4.13**

$$\ln(v)_{HOPG,linéique,MEBE} = n \cdot \ln(P_{O_2}) + \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} = 15,51 - 24236,21 \cdot \frac{1}{T} \quad \chi^2_{réduit} = 0,61$$

$$P_{O_2}^n \cdot k_{0,HOPG,linéique,MEBE} = 5.5 \pm 0.8 \cdot 10^6 \mu m \cdot s^{-1}$$

$$E_{a,HOPG,linéique,MEBE} = 202 \pm 20 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\begin{cases} P_{O_2} = 140 Pa \\ n = 0.67 \pm 0.04 \end{cases}$$

avec :  $v$ , la vitesse d'accroissement linéique des figures d'oxydation ( $\mu m \cdot s^{-1}$ ) ;

$P_{O_2}$ , la pression partielle en oxygène (140 Pa) ;

$E_a$ , l'énergie d'activation associée à la réaction d'oxydation linéique ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ) ; ;

$k_0$ , le facteur pré-exponentiel associé à la réaction d'oxydation linéique ( $\mu m \cdot s^{-1}$ ) ;

$n$ , l'ordre partiel associé à la pression partielle en oxygène ;

$T$ , la température du système (K) ;

$R$ , la constante universelle des gaz parfaits ( $8,314462 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

Compte tenu du fait que la pression en oxygène n'influe pas sur la température de la transition morphologique, mais seulement sur la cinétique, sa dépendance n'est pas prise en compte dans le modèle (le terme  $P_{O_2}^n$  est alors contenu dans le terme  $k$ ). L'identification par méthode inverse proposée dans cette étude ne concerne alors que les énergies d'activation ainsi que le produit  $P_{O_2}^n \cdot k_0$ .

Enfin, outre la loi cinétique expérimentale, la transition morphologique et la température de cette transition constituent les éléments de validation du modèle cinétique.

**4.1.2. Notion de fréquence d'acte élémentaire**

Le remplacement des probabilités par leur correspondance fréquentielle nécessite la prise en compte des deux considérations suivantes :

- Le modèle cinétique caractérisant le départ de chacun des différents types d'atomes correspond à une loi classique d'Arrhenius décrite par la **Relation 4.13**. L'expression de ces lois en entrée du modèle offre une évolution en température indispensable à l'établissement des lois cinétiques numériques en sortie du modèle (morphologie = f(T), rayon de giration = f(T)) ;
- La conversion des cinétiques en fréquences nécessite l'introduction des distances caractéristiques correspondant au recul moyen du front local d'oxydation. La définition de ces distances est donnée dans la partie suivante.

Les paramètres d'entrée correspondent aux paramètres cinétiques des deux lois d'Arrhenius associés à chacun des sites considérés :  $\{(E_{a,AC}, k_{0,AC}) ; (E_{a,ZZ}, k_{0,ZZ})\}$ . Or, afin d'exprimer ces lois en fréquences, il faut les diviser par une distance caractéristique. Cette distance propre à chaque conformation correspond à l'avancée du

front moyen d'oxydation consécutivement au départ de chacun de ces sites ( $d_{c,AC} = \frac{a}{2}$  et  $d_{c,ZZ} = \frac{a}{2\sqrt{3}}$ , Figure 4.10). Cette conversion aboutit aux différentes fréquences d'acte élémentaire grâce à la Relation 4.14.

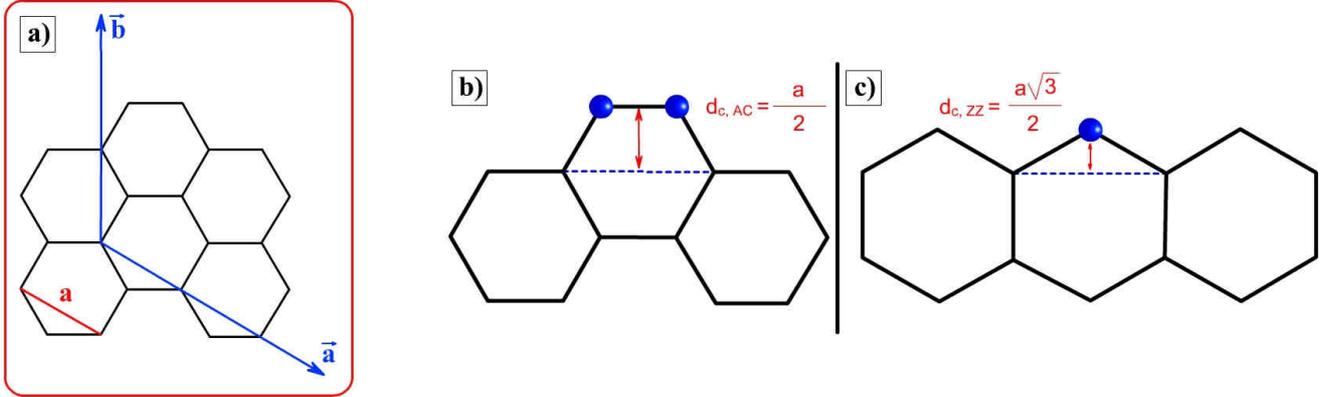


Figure 4.10 : a) Représentation d'un plan graphénique et schématisation des distances caractérisant l'avancée du front moyen d'oxydation à la suite du départ des sites : b) site bateau ; c) site zig-zag.

#### Relation 4.14

$$f_i = \frac{v_i}{d_{c,i}} = \frac{k_i}{d_{c,i}} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \quad \text{où } i \in \{AC, ZZ\}$$

avec :  $f_i$ , la fréquence d'occurrence associée à la classe d'environnements  $i$  ( $s^{-1}$ ) ;  
 $d_{c,i}$ , la distance caractéristique associée au départ du site  $i$  ( $\mu\text{m}$ ) ;  
 $v_i$ , la cinétique élémentaire associée au départ du site  $i$  ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;  
 $k_i$ , le facteur pré-exponentiel associé au départ du site  $i$  ( $k_i = P_{O_2}^n \cdot k_{0,i}$ ) ;  
 $E_{a,i}$ , l'énergie d'activation associée au départ du site  $i$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;  
 $R$ , la constante universelle des gaz parfait ( $8,314462 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ;  
 $T$ , la température du système (K).

L'introduction de la **Relation 4.14** permet d'explicitier l'expression du rapport  $\alpha$  de la manière suivante (**Relation 4.15**).

#### Relation 4.15

$$\alpha = \frac{P_{AC}}{P_{ZZ}} = \frac{f_{AC}}{f_{ZZ}} \cdot \frac{f_{Tot}}{f_{Tot}} = \frac{d_{c,ZZ}}{d_{c,AC}} \frac{k_{AC} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,AC}}{RT}\right)}{k_{ZZ} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,ZZ}}{RT}\right)} = A \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right)$$

avec  $A = \frac{d_{c,ZZ} \cdot k_{AC}}{d_{c,AC} \cdot k_{ZZ}}$  et  $\Delta E_a = E_{a,ZZ} - E_{a,AC}$

$$D'où \quad \alpha - \alpha_0 = A \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right) - A \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT_0}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT_0}\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) - 1\right)$$

Cette expression révèle que l'énergie d'activation globale n'est pas celle d'un mécanisme élémentaire mais d'une différence d'énergie d'activation de deux mécanismes. En outre, ce  $\Delta E_a$  est indépendant de la température. Par ailleurs, en utilisant cette expression dans la **Relation 4.11**, il devient possible d'exprimer l'évolution du rapport  $\rho$  en fonction de la température du système (**Relation 4.16**).

#### Relation 4.16

$$\frac{N_{AC}}{N_{ZZ}} = \rho = a + b \cdot e^{-\frac{\alpha - \alpha_0}{\tau_1}} = a + b \cdot \exp\left[\frac{-A}{\tau_1} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT_0}\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{T_0}{T}\right) - 1\right)\right]$$

Cette expression met en évidence un phénomène de compétition, activé thermiquement, entre le nombre de sites bateau et celui des sites zigzag. Ainsi, en fixant le paramètre  $\tau_1$  qui correspond à la transition morphologique ( $\tau_1 = 6,54 \pm 1,24$ ) et connaissant les paramètres  $A$  et  $\Delta E_a$ , il est possible d'accéder à la température de transition correspondant à la variable  $T_0$ . Le bon accord entre cette fonction d'ajustement et la réponse du modèle donnant  $\rho = f(T)$  associé à une valeur de  $T_0$  en accord avec les données expérimentales sert d'élément de discrimination des quadruplets  $\{(E_{a, AC}, k_{0, AC}); (E_{a, ZZ}, k_{0, ZZ})\}$ .

#### 4.1.3. Calcul du temps KMC

L'utilisation de fréquences d'acte élémentaire permet alors le calcul d'un temps KMC physique (**Relation 4.17** dérivant de la **Relation 4.5**) qui, une fois relié à la variation du rayon moyen de giration (**Annexe 4 Partie 1.6**), aboutit à l'obtention de cinétiques numériques de croissance linéique des trous d'oxydation. Cette évolution numérique est alors directement comparable aux lois cinétiques expérimentales.

#### Relation 4.17

$$\Delta t = \frac{-\ln(r)}{f_{Tot}} = \frac{-\ln(r)}{\sum_{i=1}^{N_{Env}} N_i f_i}$$

avec :  $\Delta t$ , l'incrément de temps KMC (s) ;  
 $r$ , un nombre aléatoire tiré avec une distribution uniforme dans  $]0 ; 1[$  ;  
 $N_i$ , le nombre d'atomes associés à la classe d'environnements  $i$  ;  
 $N_{Env}$ , le nombre total d'évènements ;  
 $f_i$ , la fréquence associée à la classe d'environnements  $i$  ( $s^{-1}$ ) ;

$f_{Tot}$ , la fréquence totale ( $s^{-1}$ ).

## 4.2. Discrimination des quadruplets en vue d'une modélisation validée

### 4.2.1. Problématique

Il n'existe pas dans la littérature de données cinétiques précises associées aux cinétiques d'oxydation des atomes de carbone en conformation zigzag et bateau. De plus, toutes informations recueillies pour l'heure ne permettent pas d'affirmer avec certitude laquelle des énergies d'activation est la plus grande et lequel des facteurs pré-exponentiels est le plus important. C'est pourquoi, il est nécessaire de balayer méthodiquement la plus large gamme de quadruplets  $\{(E_{a, AC}, k_{0,AC}); (E_{a, ZZ}, k_{0,ZZ})\}$  qui soit et de progresser par éliminations successives jusqu'à l'obtention du meilleur quadruplet possible. Cette progression est réalisée en plusieurs étapes décrites ci-après.

### 4.2.2. Première discrimination

Le cas trivial d'une égalité des énergies d'activation entre les deux mécanismes n'est pas envisageable. En effet, ce cas implique une indépendance du rapport  $\alpha$  en fonction de la température, induisant alors une absence évidente de transition morphologique.

Par ailleurs, la fonction  $\alpha = f(T)$  est une fonction qui décroît avec l'augmentation de la température sur le domaine  $]0; \infty[$ . Cette caractéristique implique alors que la dérivée de cette fonction soit négative (**Relation 4.18**). Cette relation permet d'écarter les cas où l'énergie d'activation des sites bateau est supérieures à celle des sites zigzag (i. e.  $E_{a, AC} > E_{a, ZZ}$ ). Ce groupe de quadruplets implique une transition morphologique numérique inversée où les morphologies circulaires sont présentes à basse température et où les morphologies hexagonales ne sont présentes qu'à haute température (**Annexe 4 Partie 4.1.**).

#### Relation 4.18

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\ln(\alpha))}{\partial T} < 0 &\Leftrightarrow \frac{\partial(\ln(A))}{\partial T} + \frac{\partial\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right)}{\partial T} < 0 \\ &\Leftrightarrow -\frac{\Delta E_a}{RT^2} < 0 \\ &\Leftrightarrow E_{a, AC} < E_{a, ZZ} \end{aligned}$$

En ce qui concerne les facteurs pré-exponentiels, les cas où  $k_{0,AC}$  est strictement supérieur à  $k_{0,ZZ}$  ne permet pas d'obtenir un  $\rho_{critique}$  aux alentours de la température de transition. En effet, pour tout  $\Delta E_a > 0$ , un rapport  $\frac{k_{AC}}{k_{ZZ}}$  supérieur à l'unité conduit à une valeur de  $\rho$  inférieure à  $\rho_{critique}$  pour des températures bien

supérieures à la température de transition (jusqu'à 1500K). Un tel rapport  $\frac{k_{AC}}{k_{ZZ}}$  conduit alors à la persistance de la morphologie hexagonale bien au-delà de la température de transition. De telles modélisations ont été conduites et ont confirmé la persistance de la morphologie hexagonale sur tout le domaine de températures considéré (**Annexe 4 Partie 4.2.**).

Suite à ces considérations, il ne reste désormais plus que deux couples de quadruplets possibles :

- Cas 1 :  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} = k_{0,ZZ}$  ;
- Cas 2 :  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} < k_{0,ZZ}$ .

#### 4.2.3. Seconde discrimination

Cette seconde discrimination s'attarde maintenant sur les réponses du modèle afin d'identifier le quadruplet permettant une modélisation optimale du comportement expérimental. Toutes les modélisations réalisées dans cette partie l'ont été sur des maillages de 150 000 atomes ( $\approx 3600 \text{ nm}^2$ ) durant 50 000 itérations. La plage de température s'étale quant à elle de 100 K à 2500 K avec un pas de 100 K.

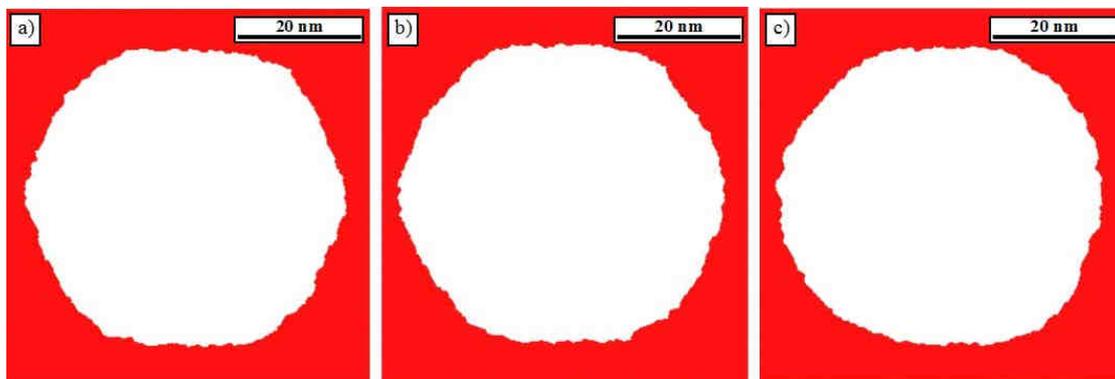
##### 4.2.3.1. Cas 1 : $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$ et $k_{0,AC} = k_{0,ZZ}$

###### 4.2.3.1.1. Présentation des modélisations réalisées

Cet ensemble de quadruplets présente une énergie d'activation associée aux sites bateau inférieure à celle des sites zigzag et des facteurs pré-exponentiels identiques. Les quadruplets choisis pour ce cas de figure sont récapitulés dans le **Tableau 7** de l'**Annexe 4 Partie 4.3.**

###### 4.2.3.1.2. Aspect qualitatif : transition morphologique numérique

D'un point de vue purement qualitatif, de tels quadruplets cinétiques aboutissent à une transition morphologique identifiable aux alentours de 1400 K (**Figure 4.11**). Cette transition n'est pas clairement marquée et s'étale sur une plage de température de près de 200 K.



**Figure 4.11** : Modélisation de l'oxydation linéique de 150 000 atomes sur 50 000 itérations avec  $\{(E_{a,AC} = 205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, k_{0,AC} = 2.4\cdot 10^7 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}) ; (E_{a,ZZ} = 225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, k_{0,ZZ} = 2.4\cdot 10^7 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})\}$  - Calcul 52 . a) 1200 K, b) 1300 K et c) 1500 K.

4.2.3.1.3. Aspect quantitatif :  $T_{transition}$  et cinétique linéique

Le tracer de l'évolution  $\rho = f(T)$  conduit à une évolution bi-asymptotique représentée en **Figure 4.12** dans le cas du Calcul-52. L'utilisation de la **Relation 4.16** pour ajuster cette évolution nécessite de rendre libre le paramètre  $\tau_1$  afin d'assurer la convergence de l'ajustement. De ce fait, le modèle n'est pas pertinent pour ajuster l'évolution  $\rho = f(T)$  fournie par le modèle avec des données d'entrée mettant en jeu des facteurs pré-exponentiels égaux. Toutefois, la présence de ce comportement bi-asymptotique, sous-entend là aussi un phénomène de compétition entre deux entités et a motivé l'utilisation d'une loi de mortalité de type Gompertz-Makeham décrite par l'**Équation 4.19**. Cette loi décrit la dynamique de la mortalité et traduit la compétition qu'il peut exister entre deux variables qui sont en l'occurrence les quantités de sites bateau et zigzag. Dans le cas présent, l'asymptote basse température apparaît vers 200 K et l'asymptote haute température vers 2000 K.

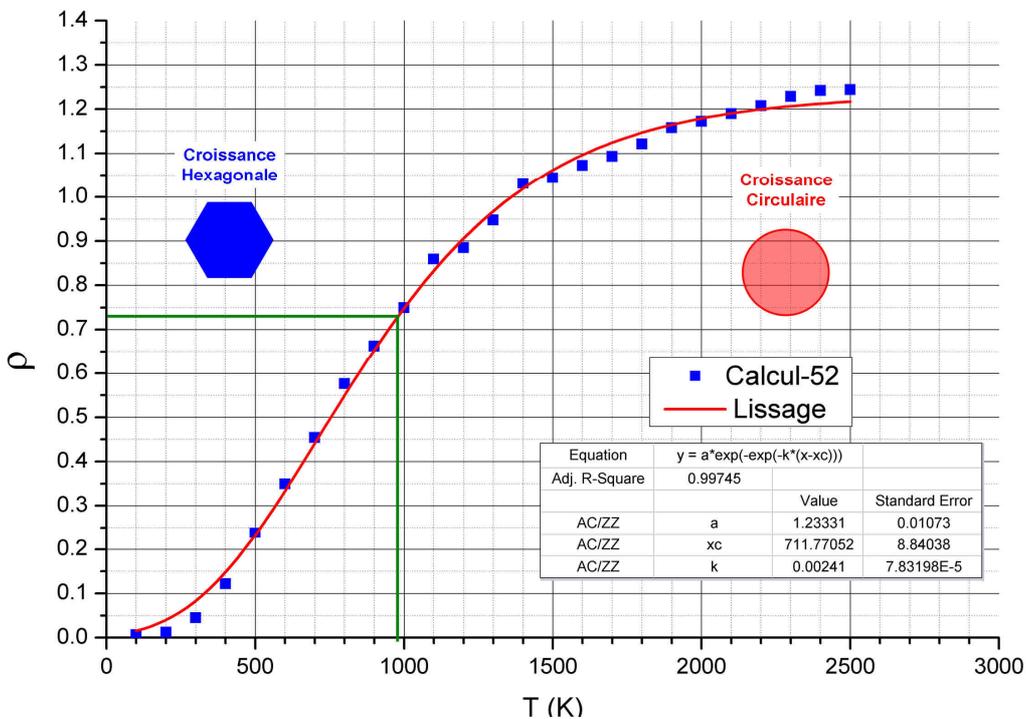


Figure 4.12 : Evolution du rapport  $\rho$  en fonction de la température et modélisation de la courbe obtenue par un modèle de Gompertz-Makeham. Calcul-52.

Équation 4.19

$$\rho = a \cdot \exp \left[ - \exp \left( k \cdot \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right) \right) \right]$$

- avec :  $\rho$ , le rapport du nombre de sites bateau sur celui de sites zigzag ;
- $a$ , la capacité limite du milieu ;
- $k$ , une constante ;
- $T_c$ , l'abscisse du point d'inflexion de la courbe (ici en K) ;
- $T$ , la température (en K) ;

Ce modèle permet également de remonter à l'abscisse du point d'inflexion de l'évolution  $\rho = f(T)$ , correspondant alors à la température à partir de laquelle l'un des deux sites prend l'ascendant sur l'autre. En d'autres termes, cette température correspond à la température de transition morphologique. La valeur de cette température correspond pour le cas présenté (Calcul-52), à  $711 \pm 9$  K. L'analyse des autres combinaisons de paramètres de calcul résumée en **Annexe 4 Partie 4.3 (Tableau 8)**, montre que cette température est la même pour tous les quadruplets cinétiques testés. Cependant, bien que constante, cette valeur est très en-deçà de la valeur déterminable par lecture graphique du rapport  $\rho_{critique}$ , correspondant dans le cas présent à une température de transition de 980 K.

En ce qui concerne les lois cinétiques numériques traduisant l'accroissement linéique des figures d'oxydation, le graphique de la **Figure 4.13** reprend toutes les évolutions obtenues avec cette famille de quadruplets. Ces représentations graphiques montrent qu'il est possible de moduler la pente (énergie d'activation) et l'ordonnée à l'origine (facteur pré-exponentiel) des différentes lois cinétiques numériques obtenues en jouant sur les valeurs des quadruplets d'entrée. Toutefois, avec la contrainte d'égalité des deux facteurs pré-exponentiels associés aux deux conformations considérées, il est très difficile de modéliser correctement la loi cinétique expérimentale. Par ailleurs, toutes ces évolutions sont parfaitement linéaires et ne présentent aucune rupture de pente apparente.

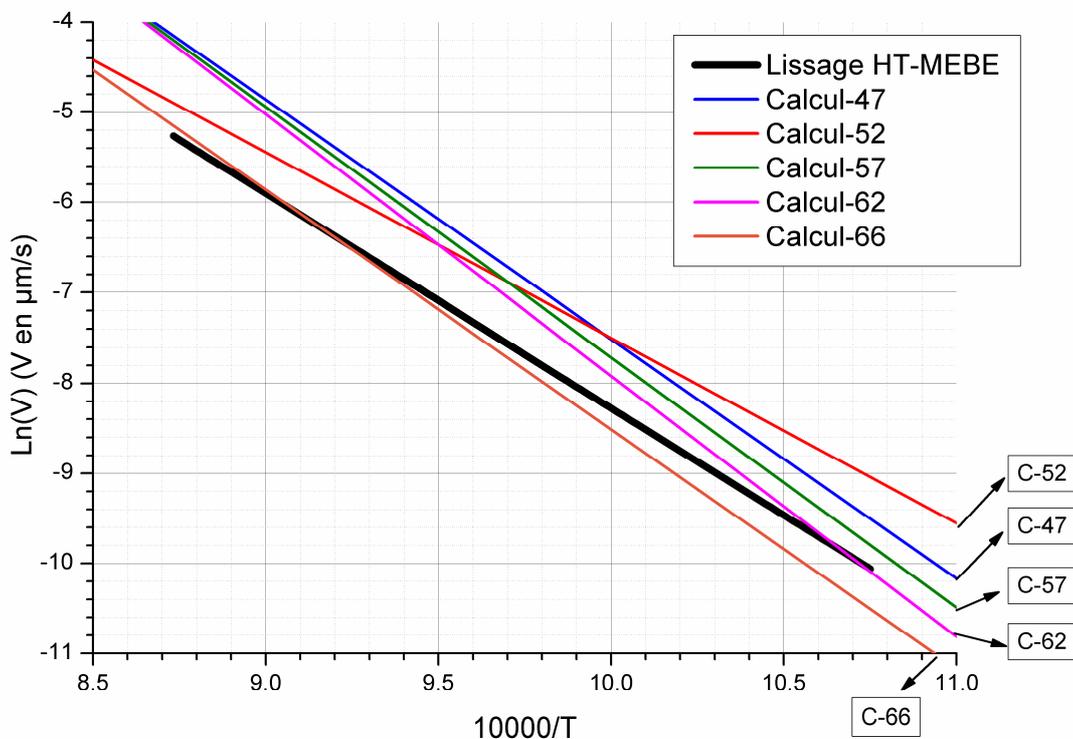


Figure 4.13 : Lois cinétiques expérimentales et numériques obtenues pour le Cas 1 :  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} = k_{0,ZZ}$ .

#### 4.2.3.1.4. Conclusion partielle

Ce groupe de quadruplets fournit des résultats très intéressants en termes de transition morphologiques et de température de transition. Le modèle de Gompertz-Makeham offre une alternative au modèle décrit par la **Relation 4.16** avec un très bon ajustement de l'évolution  $\rho = f(T)$  tout en traduisant une compétition activée thermiquement entre les différents sites considérés. Cependant, toutes ces informations ne se recoupent pas entre elles et conduisent à un écart de près de 600 K entre les différentes méthodes de détermination de la température de transition :

- Transition morphologique  $\rightarrow T_{\text{transition}} \approx 1400$  K.
- Inflexion de la modélisation de  $\rho = f(T) \rightarrow T_{\text{transition}} \approx 711 \pm 9$  K.
- Lecture graphique du rapport  $\rho \approx 0,8 \rightarrow T_{\text{transition}} \approx 980$  K.

En outre, le désaccord avec le modèle décrit par la **Relation 4.16**, la différence entre les trois températures de transition obtenues et l'absence d'une modularité du point d'inflexion du modèle de Gompertz-Makeham utilisé montrent que cet ensemble de quadruplets ne permet pas de modéliser complètement le processus d'oxydation linéique expérimental.

Enfin, si l'asymptote basse température est cohérente avec la morphologie hexagonale qui ne peut exister qu'avec des sites de bords purement zigzag ( $\rho$  proche de zéro), il n'en va pas de même pour l'asymptote à haute température. En réalité, d'un point de vue purement numérique, cette asymptote horizontale ne devrait pas exister, car la morphologie circulaire haute température peut exister avec un rapport  $\rho$  n'ayant pas de limite à cause principalement du développement de la rugosité mise en évidence dans la partie précédente (contour « fractal » de la figure d'oxydation).

#### 4.2.3.2. Cas 2 : $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$ et $k_{0,AC} < k_{0,ZZ}$

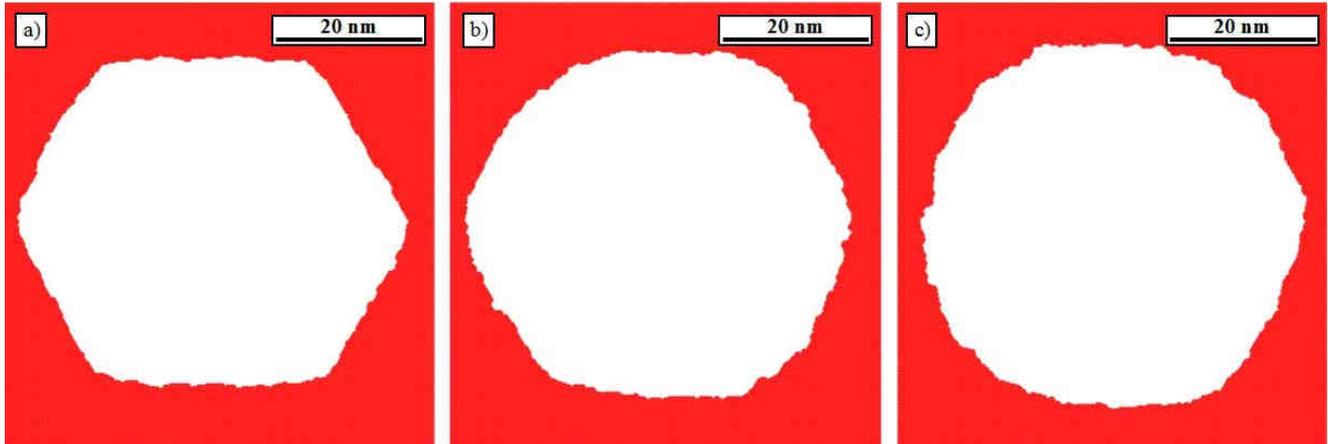
##### 4.2.3.2.1. Présentation des modélisations réalisées

Les deux paramètres cinétiques associés aux sites bateau sont strictement inférieurs à leur homologue zigzag. Ces deux ensembles constituent la majorité des quadruplets potentiels discriminés dans la première phase d'élimination. Le récapitulatif des modélisations réalisées dans ce cas de figure a été reporté dans le **Tableau 9** de l'**Annexe 4 Partie 4.4.** L'ensemble des résultats obtenus à partir de ces modélisations ont été récapitulés dans le **Tableau 10** de cette même annexe.

Ce second cas regroupe davantage de quadruplets pour la simple raison qu'il constitue le dernier cas susceptible de modéliser le comportement expérimental de l'oxydation linéique.

#### 4.2.3.2.2. Aspect qualitatif : transition morphologique numérique

L'observation qualitative de la transition morphologique aboutit à une température de transition située aux alentours de 1100 K (**Figure 4.14**). Contrairement au groupe précédent, la transition morphologique est clairement marquée et s'étale sur une plage de température de l'ordre de 100 K (pas de la modélisation).



**Figure 4.14 : Modélisation de l'oxydation linéique de 150 000 atomes sur 50 000 itérations avec  $\{(E_{a,AC} = 186 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, k_{0,AC} = 1.0\cdot 10^6 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}) ; (E_{a,ZZ} = 244 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, k_{0,ZZ} = 7.5\cdot 10^7 \text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})\}$  - Calcul 24 . a) 1000 K, b) 1100 K et c) 1200 K.**

#### 4.2.3.2.3. Aspect quantitatif : $T_{\text{transition}}$ et cinétique linéique

L'étude plus approfondie de l'évolution du rapport  $\rho = f(T)$  aboutit au même comportement que précédemment avec cependant quelques différences au niveau des asymptotes (**Figure 4.15**). En effet, l'asymptote basse température est plus marquée et est atteinte dès 500 K alors qu'elle l'était en dessous de 250 K dans le cas précédent. En ce qui concerne la seconde asymptote, elle est désormais oblique et non plus horizontale. L'utilisation du modèle décrit par la **Relation 4.16** aboutit à une température de transition de  $1097 \pm 5 \text{ K}$  et le modèle de Gompertz-Makeham à une température de transition de  $1109 \pm 15 \text{ K}$ . En ce qui concerne la température obtenue pour un rapport  $\rho_{\text{critique}}$ , elle vaut environ 1070 K. En outre, d'un point de vue purement numérique, cette allure correspond mieux aux attentes, puisqu'elle présente :

- Une seule asymptote horizontale clairement marquée ;
- Un point d'inflexion signe d'une transition de régime issue de la compétition entre deux entités ;
- Une asymptote oblique traduisant le développement de contour de plus en plus rugueux.

Enfin, les trois différentes voies d'obtention de la température de la transition morphologique sont désormais cohérentes entre elles. Cette valeur peut d'ailleurs être modulée grâce aux facteurs d'entrée afin qu'elle coïncide avec la valeur obtenue expérimentalement.

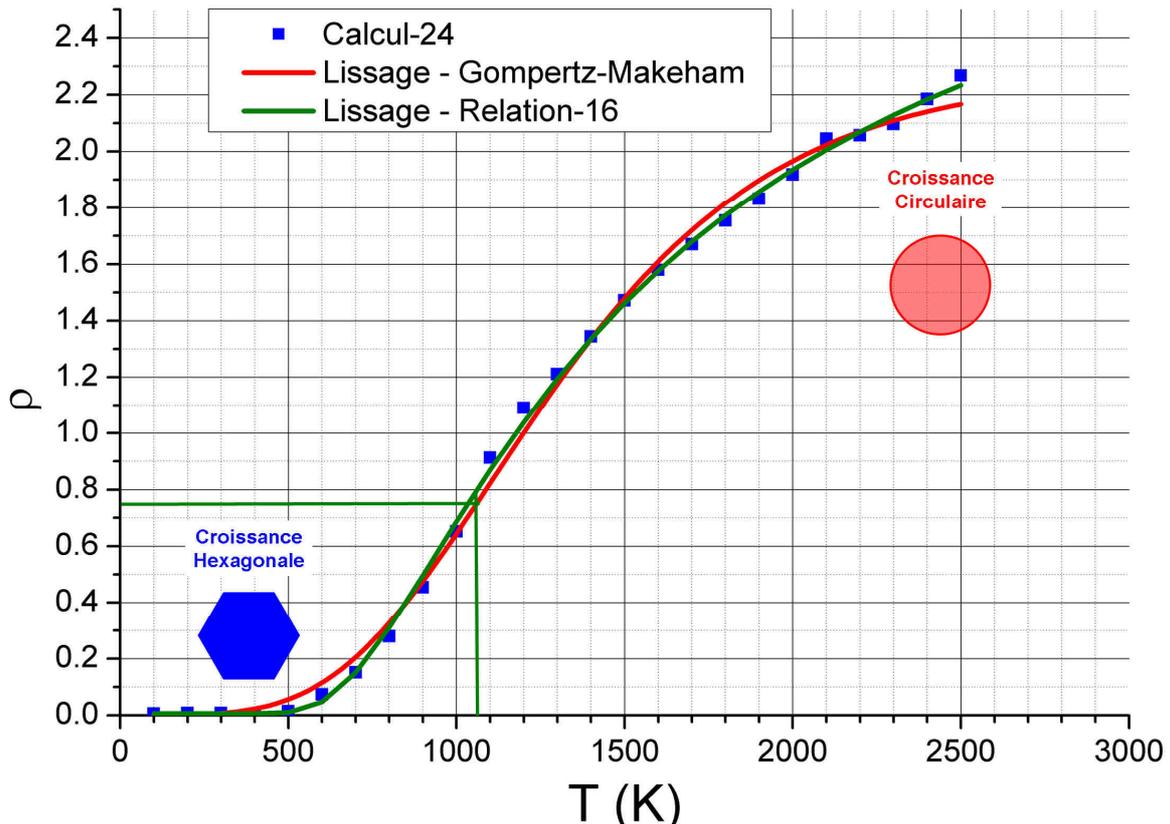


Figure 4.15 : Evolution du rapport  $\rho$  en fonction de la température et ajustement de la courbe obtenue par la Relation 4.16 et le modèle de Gompertz-Makeham. Calcul-24.

Quelques unes des lois cinétiques obtenues avec cette série de quadruplets ont été représentées sur le graphique de la **Figure 4.16**. Elles révèlent la grande modularité des réponses du modèle en termes d'énergies d'activation et de facteurs pré-exponentiels. Ainsi, il est possible :

- De moduler la pente de la loi cinétique numérique et donc l'énergie d'activation de la cinétique numérique d'oxydation linéique, en jouant sur la différence entre les valeurs d'énergie d'activation ;
- De translater l'ordonnée à l'origine de la loi cinétique numérique et donc la valeur du facteur pré-exponentiel de la cinétique numérique d'oxydation linéique, en modifiant le rapport des deux facteurs pré-exponentiels (autres calculs).

De la même manière que pour les trois autres ensembles de quadruplets, toutes ces évolutions ne présentent aucune rupture de pente apparente.

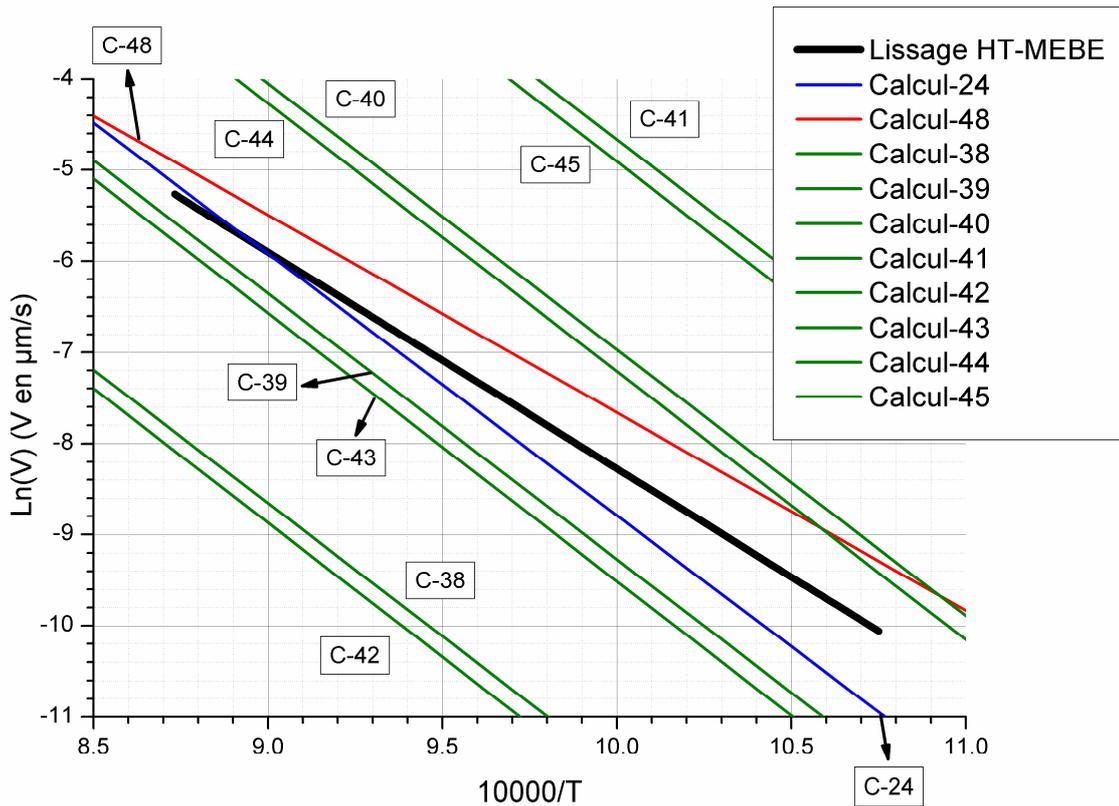


Figure 4.16 : Lois cinétiques expérimentales et numériques obtenues pour le Cas 2 :  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} < k_{0,ZZ}$ .

#### 4.2.3.2.4. Conclusion partielle

Ce dernier groupe de quadruplets permet une modélisation très encourageante de la transition morphologique dans une gamme de températures numériques qu'il est possible de moduler en jouant sur les facteurs d'entrée du modèle. En outre, la concordance entre les différentes méthodes de détermination de la température de transition numérique constitue un autre facteur de choix envers ce quatrième groupe. Enfin, au regard des lois cinétiques numériques d'oxydation linéiques, il est également possible de moduler leur comportement avec beaucoup de sensibilité en jouant une fois encore sur les facteurs d'entrée.

#### 4.2.4. Conclusion

Cette approche par discrimination progressive a permis de réduire à un seul cas de figure, le nombre de quadruplets cinétiques possibles. Ainsi, pour pouvoir modéliser le processus expérimental d'oxydation linéique, il faut utiliser des valeurs d'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel associées aux sites bateau toutes les deux strictement inférieures à leurs homologues zigzag. Cependant, bien qu'unique, ce groupe contient encore beaucoup de cas possibles, rendant la détermination du meilleur quadruplet susceptible de modéliser complètement le comportement expérimental impensable par une méthode manuelle. Il faut alors recourir à une identification de ce quadruplet par méthode inverse, passant par l'expression analytique des réponses du modèle ( $E_{a, lin., num.}$ ,  $k_{0, lin., num.}$ ,  $T_{transition, lin., num.}$ ) en fonction des facteurs d'entrée ( $\{(E_{a, AC}, k_{0,AC}) ; (E_{a, ZZ}, k_{0,ZZ})\}$ ).

### 4.3. Identification des lois cinétiques élémentaires

#### 4.3.1. Présentation de l'étude

La détermination du meilleur quadruplet susceptible de reproduire complètement le processus d'oxydation linéique repose sur les étapes suivantes :

- 1) La réalisation de plans d'expériences (factoriels complets à 4 facteurs et 2 niveaux) sur le modèle numérique dont la résolution aboutit à l'obtention des lois analytiques exprimant les réponses du modèle en fonction des facteurs d'entrée (**Relation A4.1**) :

#### Équation 4.20

$$\begin{aligned} E_{a, \text{lin.}, \text{num.}} &= f\{E_{a, AC}, k_{0, AC}; E_{a, ZZ}, k_{0, ZZ}\} \\ k_{0, \text{lin.}, \text{num.}} &= f\{E_{a, AC}, k_{0, AC}; E_{a, ZZ}, k_{0, ZZ}\} \\ T_{\text{transition}, \text{lin.}, \text{num.}} &= f\{E_{a, AC}, k_{0, AC}; E_{a, ZZ}, k_{0, ZZ}\} \end{aligned}$$

- 2) La résolution numérique du **Système 4.21** conduit à l'identification d'un quadruplet unique :

#### Système 4.21

$$\begin{cases} E_{a, \text{lin.}, \text{exp.}} = f\{E_{a, AC}, k_{0, AC}; E_{a, ZZ}, k_{0, ZZ}\} \\ k_{0, \text{lin.}, \text{exp.}} = f\{E_{a, AC}, k_{0, AC}; E_{a, ZZ}, k_{0, ZZ}\} \\ T_{\text{transition}, \text{lin.}, \text{exp.}} = f\{E_{a, AC}, k_{0, AC}; E_{a, ZZ}, k_{0, ZZ}\} \\ \rho(T_{\text{transition}}) = \rho_{\text{critique}} \end{cases}$$

- 3) L'utilisation de ce quadruplet pour une ultime modélisation permet (ou non) la modélisation complète du processus expérimental d'oxydation linéique.

Il est important de préciser que le modèle ne fournit que trois réponses et que la problématique générale consiste à identifier quatre inconnues. L'utilisation d'une quatrième équation dans l'étape 3) permet alors de résoudre ce problème, en liant les quatre inconnues entre-elles.

Dans le cas où le quadruplet déterminé par cette méthode aboutirait à une modélisation complète du phénomène expérimental d'oxydation linéique, il sera alors possible de valider à la fois l'approche utilisée mais également le modèle développé.

#### 4.3.1.1. Présentation des plans d'expérience

L'approche utilisée dans cette première étape correspond à la réalisation de deux plans factoriels complets à deux niveaux de type  $2^4$ . Ces plans sont composés de 4 facteurs correspondant au quadruplet cinétique variant d'un niveau haut à un niveau bas. La réalisation de ces deux plans implique alors 32 modélisations résumées par les matrices d'essais récapitulées dans le **Tableau 11** de l'**Annexe 4 Partie 5.1.**

Ces deux plans d'expériences sont réalisés de telle sorte qu'ils englobent très largement les valeurs expérimentales d'énergie d'activation et de facteur pré-exponentiel obtenues en HT-MEBE ( $P_{O_2} = 140$  Pa). La résolution du premier plan d'expérience et l'intégration du second plan pour une résolution classique du second ordre avec des régresseurs du second ordre simplement conjugués, n'a pas été très concluante (mauvais  $\chi^2_{réduit}$  dans les deux cas). En conséquence, la résolution de ces deux plans d'expérience n'est pas faite de manière décorrélée. Les 32 réponses numériques sont donc regroupées pour permettre une résolution plus complexe mettant en jeu des régresseurs du second ordre conjugués ( $x_i * x_j$ ) et non conjugués ( $x_i^2$ ). La résolution de ce plan d'expérience composite peut alors s'apparenter à un plan d'expérience pour surface de réponses et aboutit à des lois analytiques de la forme décrite par la **Relation A4.6**. La méthode générale de résolution des plans d'expérience est présentée en **Annexe 3**.

#### Relation 4.22

$$y = a_0 + a_1 E_{a,AC} + a_2 E_{a,ZZ} + a_3 k_{0,AC} + a_4 k_{0,ZZ} + a_{11} E_{a,AC}^2 + a_{22} E_{a,ZZ}^2 + a_{33} k_{0,AC}^2 + a_{44} k_{0,ZZ}^2 + a_{12} E_{a,AC} E_{a,ZZ} + a_{13} E_{a,AC} k_{0,AC} + a_{14} E_{a,AC} k_{0,ZZ} + a_{23} E_{a,ZZ} k_{0,AC} + a_{24} E_{a,ZZ} k_{0,ZZ} + a_{34} k_{0,AC} k_{0,ZZ}$$

#### 4.3.1.2. Présentations des expressions analytiques

Comme exposé précédemment, la résolution de ce plan composite permet d'exprimer les réponses du modèle ( $E_{a, lin., num.}$ ,  $k_{0, lin., num.}$ ,  $T_{transition, lin., num.}$ ) en fonction des 4 facteurs cinétiques numériques d'entrée ( $\{E_{a, AC}, k_{0,AC}\}; \{E_{a, ZZ}, k_{0,ZZ}\}$ ). Le résumé complet de l'ajustement par les moindres carrés utilisé pour cette étape est présenté **Annexe 4 Partie 5.2.** de même que les trois expressions analytiques recherchées. L'exploitation de ces ajustements et des différents tests de Fisher appliqués aux différents régresseurs (facteur simple, conjugué de facteurs, produit de facteurs) ont conduits aux observations suivantes :

- Cas de la réponse  $E_{a, Lin., Num.}$  :
  - o Le  $\chi^2_{réduit}$  est de 0,95 et traduit un bon accord entre les réponses accompagnées de leur incertitude et le modèle a priori choisi ;

- Les régresseurs pertinents triés par importance croissante sont :  $+E_{a, AC}$ ,  $+E_{a, ZZ}$ ,  $+(k_{0, AC} * E_{a, ZZ})$ ,  $-(E_{a, AC} * k_{0, AC})$ ,  $-(k_{0, AC} * k_{0, ZZ})$ ,  $-k_{0, AC}$ ,  $+k_{0, ZZ}$  et  $+(k_{0, AC} * k_{0, AC})$  ;
  - Les autres régresseurs sont négligeables ;
  - La valeur de cette réponse est majoritairement induite par les énergies d'activation relatives aux deux sites considérés ;
  - Le facteur pré-exponentiel associé aux sites bateau est prépondérant face à son homologue zigzag et face à l'énergie d'activation associée aux sites bateau. En revanche, il ne l'est pas face à l'énergie d'activation associée aux sites zigzag ;
- Cas de la réponse  $k_0$ , Lin., Num. :
- Le  $\chi^2_{réduit}$  est de 0,99 et traduit un très bon accord entre les réponses accompagnées de leur incertitude et le modèle a priori choisi ;
  - Les régresseurs pertinents triés par importance croissante sont :  $-(E_{a, AC} * k_{0, AC})$ ,  $+(E_{a, ZZ} * k_{0, AC})$ ,  $+(E_{a, AC} * k_{0, ZZ})$ ,  $-(E_{a, ZZ} * k_{0, ZZ})$ ,  $-(k_{0, AC} * k_{0, ZZ})$ ,  $+k_{0, ZZ}$ ,  $-E_{a, AC}$ ,  $+E_{a, ZZ}$
  - Les autres régresseurs sont négligeables ;
  - Le facteur pré-exponentiel associé aux sites bateau est négligeable ;
  - Les régresseurs du second ordre conjugués mélangeant les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation sont prépondérants face aux régresseurs correspondant aux facteurs simples ;
  - Les effets de  $k_{0, ZZ}$  et de  $E_{a, ZZ}$  sont positifs mais l'effet de leur conjugaison est négatif, soulignant l'importance de la prise en compte de ces régresseurs ;
- Cas de la réponse  $X_C$ , Lin., Num. :
- Le  $\chi^2_{réduit}$  est de 0,94 et traduit un bon accord entre les réponses accompagnées de leur incertitude et le modèle a priori choisi ;
  - Les régresseurs pertinents triés par importance croissante sont :  $+E_{a, ZZ}$ ,  $-E_{a, AC}$ ,  $+k_{0, AC}$ ,  $-k_{0, ZZ}$ ,  $+(k_{0, ZZ} * k_{0, ZZ})$ ,  $-(k_{0, AC} * k_{0, AC})$ ,  $+(E_{a, ZZ} * k_{0, AC})$ ,  $-(E_{a, AC} * k_{0, AC})$ ,  $-(k_{0, ZZ} * k_{0, AC})$
  - Les autres régresseurs sont négligeables ;
  - Pour les mêmes sites, les régresseurs correspondant aux énergies d'activation ont des effets opposés aux facteurs pré-exponentiels ;
  - L'énergie d'activation associée aux sites zigzag est le facteur le plus influent ;
  - Les régresseurs du second ordre non conjugués mettant en jeu les facteurs pré-exponentiels sont très importants ;

D'une manière générale, le modèle a priori choisi pour exprimer les réponses du modèle en fonctions des quatre facteurs est largement satisfaisant (**Relation A4.6**). Il a d'ailleurs mis en évidence les effets des différents régresseurs sur les réponses et notamment l'importance de certains régresseurs conjugués et non

conjugués. Ces trois expressions analytiques sont désormais suffisamment pertinentes (très bon  $\chi^2_{réduit}$ ) pour pouvoir résoudre numériquement le **Système 4.21**.

#### 4.3.1.3. Résolution du système complet : obtention d'un unique quadruplet cinétique

La résolution du système d'équations non linéaires a été faite grâce à la fonction *fsolve* de Matlab©. Cette résolution nécessite un vecteur de départ correspondant au vecteur  $X_0$  suivant :

#### Relation 4.23

$$X_0 = \begin{bmatrix} 150000 \\ 100000 \\ 250000 \\ 5000000 \end{bmatrix}$$

La modification de ce vecteur n'a aucune influence sur les résultats retournés par la fonction *fsolve*. Le choix de ce vecteur particulier a été fait pour accroître la rapidité de la convergence de la résolution tout en restant cohérent avec les données expérimentales. Par ailleurs, la méthode employée par *fsolve* pour résoudre ce système est de type Gauss-Newton et le résultat ainsi obtenu correspond au **Système 4.24**. En outre, la convergence est effective au bout de 55 itérations.

#### Système 4.24

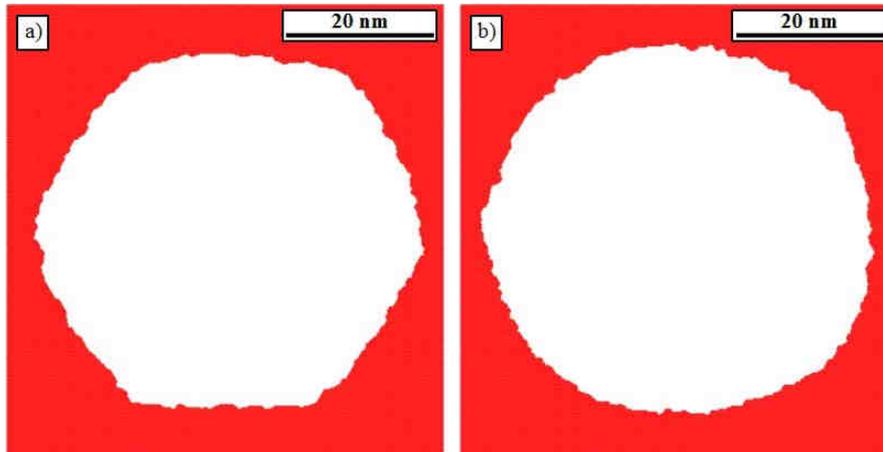
$$\begin{cases} E_{a, lin., exp.} = f\{E_{a, AC}, k_{0, AC}; E_{a, ZZ}, k_{0, ZZ}\} = 201.51 \cdot 10^5 \\ k_{0, lin., exp.} = f\{E_{a, AC}, k_{0, AC}; E_{a, ZZ}, k_{0, ZZ}\} = 5.45 \cdot 10^6 \\ T_{transition, lin., exp.} = f\{E_{a, AC}, k_{0, AC}; E_{a, ZZ}, k_{0, ZZ}\} = 1040 \\ \rho_{critique} = 0,73 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} E_{a, AC} = 171680 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ k_{0, AC} = 162000 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \\ E_{a, ZZ} = 228820 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ k_{0, ZZ} = 18000000 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \end{cases}$$

#### 4.3.2. Validation du modèle cinétique 2D

La dernière étape de cette identification consiste en l'utilisation du quadruplet précédemment déterminé dans une ultime modélisation. Les réponses du modèle obtenues à la suite de cette modélisation sont présentées ci-après. Cette modélisation a été réalisée sur un maillage de 150 000 atomes, sur une plage de températures allant de 100 K et 2500 K avec un pas de 100 K durant 50 000 itérations pour chaque incrément de température.

#### 4.3.2.1. Transition morphologique qualitative

L'observation qualitative des figures d'oxydation numériques montre une transition morphologique entre 1000 et 1100 K. Cette transition illustrée par la **Figure 4.17** est très nette sur une plage de températures d'à peine 100 K.



**Figure 4.17** : Modélisation de l'oxydation linéique de 150 000 atomes sur 50 000 itérations avec le quadruplet cinétique identifié précédemment : a) à 1000 K et b) 1100 K.

#### 4.3.2.2. Température de la transition morphologique

L'ajustement de l'évolution du rapport  $\rho = f(T)$  par le modèle décrit par la **Relation 4.16** ainsi que par le modèle de Gompertz-Makeham (**Équation 4.19**) conduit à la représentation graphique de la **Figure 4.18**. Ces deux modèles aboutissent respectivement à une température de transition numérique de  $1097 \pm 5$  K et  $1056 \pm 11$  K. Ces deux températures sont en bon accord avec la lecture graphique du rapport  $\rho$  limite de 0,73 qui conduit à une température de transition de 995 K. Ces températures coïncident enfin avec les observations qualitatives précédemment faites.

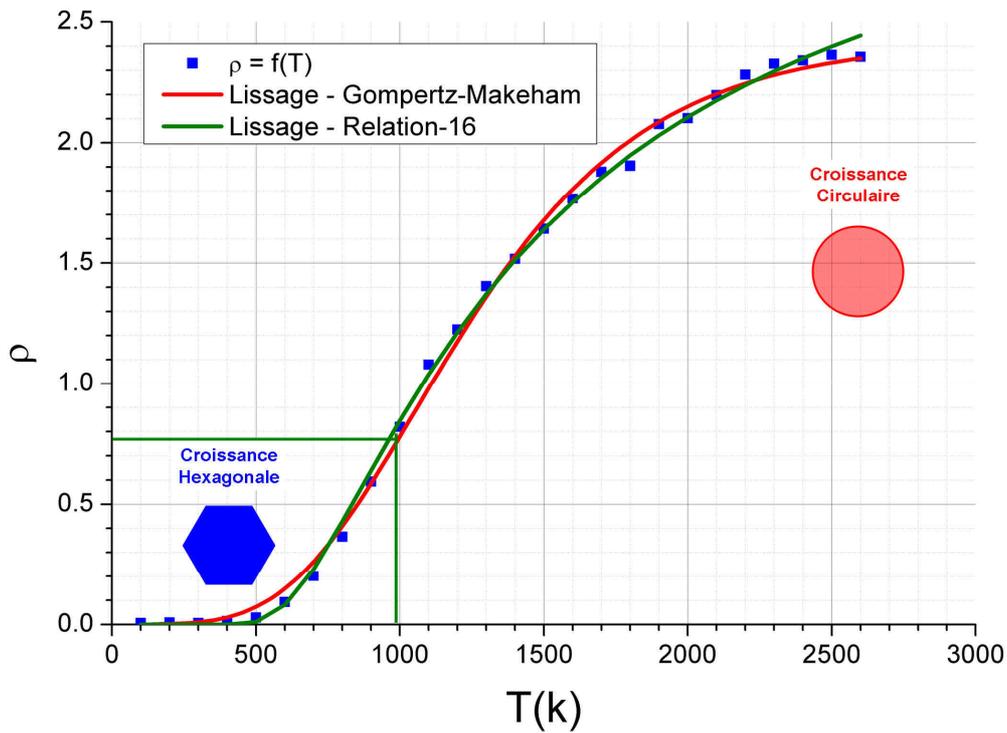


Figure 4.18 : Evolution du rapport  $\rho$  en fonction de la température et modélisation de la courbe obtenue par un modèle de Gompertz-Makeham. Calcul utilisant le quadruplet cinétique identifié.

#### 4.3.2.3. Cinétique d'oxydation linéique

La cinétique numérique d'accroissement linéique des figures d'oxydation obtenue en utilisant le quadruplet cinétique discriminé précédemment coïncide parfaitement, sur le domaine de températures considéré, avec la loi cinétique expérimentale déterminée en HT-MEBE ( $P_{O_2} = 140$  Pa). Ce très bon accord entre les données expérimentales et numériques est mis en évidence sur le graphique de la **Figure 4.19**. Enfin, sur la plage de températures considérée, aucune rupture de pente n'est visible sur la courbe d'Arrhenius.

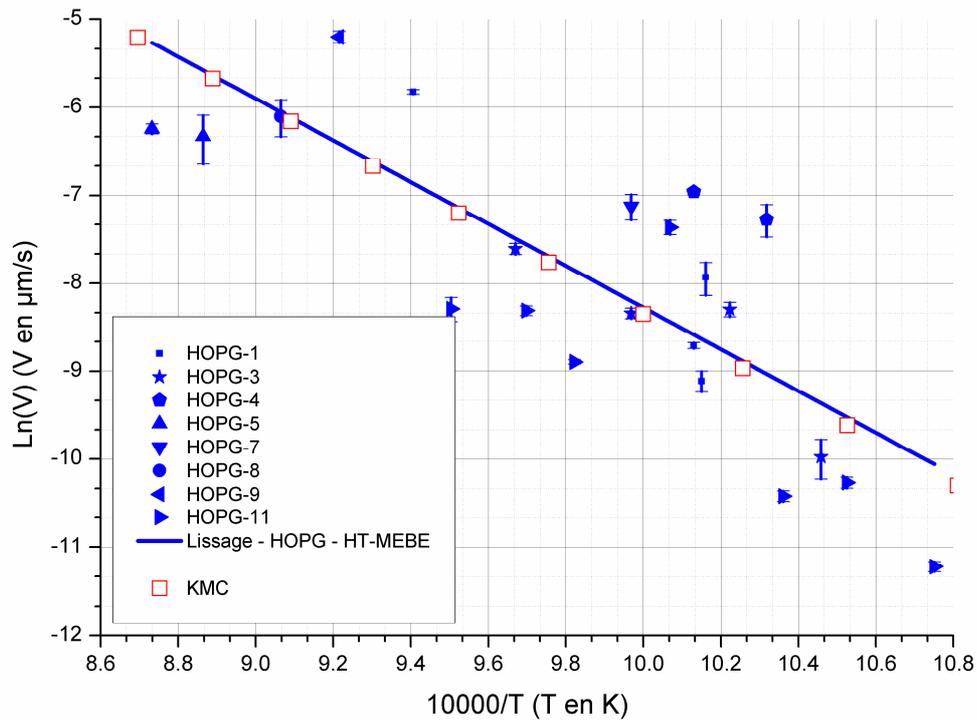


Figure 4.19 : Lois cinétiques expérimentale d'oxydation linéique dans le cas du HOPG et numérique obtenue à partir du quadruplet cinétique déterminé ( $P_{O_2} = 140 \text{ Pa}$ ).

#### 4.4. Conclusion

Face à l'infinité de combinaisons possibles pour l'identification du meilleur quadruplet cinétique, il a fallu mettre en place une méthodologie rigoureuse et robuste capable de réduire progressivement le nombre de ces possibilités à un unique cas. Ainsi, partant des résultats issus du modèle stochastique, il a d'abord été possible de discriminer les quadruplets potentiels à quatre ensembles bien particuliers. L'étude de ces quatre groupes a ensuite conduit à l'identification d'un unique type de quadruplet :  $\{(E_{a,AC} < E_{a,ZZ}, k_{0,AC} < k_{0,ZZ})\}$ .

La méthodologie en trois temps employée pour identifier le meilleur quadruplet cinétique susceptible de modéliser complètement le processus expérimental d'oxydation linéique est validé par la cohérence entre les données expérimentales en HT-MEBE et les derniers résultats de modélisation. Ainsi, l'utilisation d'un plan d'expérience composite pour surfaces de réponse a permis l'établissement des lois analytiques exprimant les réponses du modèle en fonction des facteurs d'entrée. Ensuite, la résolution numérique du système obtenue pour décrire les paramètres cinétiques expérimentaux en fonction de ces facteurs a abouti à l'obtention d'un unique quadruplet. Ce meilleur quadruplet utilisé en tant que donnée d'entrée pour le modèle numérique a enfin permis la réalisation d'une ultime modélisation dont les réponses sont en très bon accord avec les données expérimentales (dans les conditions expérimentales d'étude). Cette approche a conduit dans le cadre de cette étude à l'obtention du quadruplet suivant qui permet d'expliquer par l'intermédiaire du modèle développé, le processus expérimental d'oxydation linéique de matériaux carbonés proches de graphite. Le faible écart entre les énergies d'activation d'un côté et les facteurs pré-exponentiels de l'autre, associé à des sens de variations opposés explique l'absence de rupture de la pente de la courbe d'Arrhenius expérimentale.

$$\begin{cases} E_{a, AC} = 1,72 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ k_{0, AC} = 1,62 \cdot 10^5 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \\ E_{a, ZZ} = 2,29 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ k_{0, ZZ} = 1,80 \cdot 10^7 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \end{cases}$$

Les résultats apportés par ce modèle sont en accord avec ceux produits par E. F. Brown<sup>[43]</sup> et F. Stevens *et al.*<sup>[3]</sup> sur le développement de morphologie hexagonale à bords purement zigzag. L'existence de figures d'oxydation hexagonales constituées de bords bateau n'a été mis en évidence ni par cette étude ni par celles de E. F. Brown<sup>[43]</sup> et F. Stevens *et al.*<sup>[3]</sup>. En ce qui concerne les morphologies circulaires et les données cinétiques, aucune confrontation n'est possible avec les données de la littérature.

## 5. Modélisation pseudo-cinétique tridimensionnelle du processus d'oxydation linéique

La connaissance des lois cinétiques élémentaires dans le plan autorise désormais l'extension du modèle à la troisième dimension. L'objectif principal de cette extension consiste en la modélisation du développement des figures d'oxydation dans la troisième direction tout en respectant les observations cristallographiques obtenues dans le **Chapitre III**.

### 5.1. Modification du modèle 2D

#### 5.1.1. Problématique

Comme il a été vu dans le **Chapitre III**, outre la direction cristallographique particulière mise en évidence, la propagation de l'oxydation dans la troisième direction n'est pas un mécanisme connu. L'approche mécanistique développée dans ce précédent chapitre constitue la base du développement du modèle dans sa version 3D. Il faut toutefois distinguer les deux sous-mécanismes suivants :

- La migration de l'oxygène et la gazéification du défaut initiateur de la piqûration ;
- L'attaque des atomes de carbone déstabilisés électroniquement par la présence et le développement d'un trou sur le plan sus-jacent.

La littérature, dans ce premier cas, est quasi unanime sur le fait que l'oxydation est initiée au niveau des défauts. La hauteur de ces défauts gouverne alors la profondeur d'attaque de la piqûration. En outre, la réactivité des atomes sur toute la hauteur de ce défaut est alors plus importante localement que celle des autres atomes. Ainsi, une fois le défaut mis à nu (processus très rapide), l'oxydation attaque dans un premier temps tous les atomes le constituant puis les atomes voisins, aboutissant à la formation d'un petit cylindre nanométrique qui croît en respectant certaines directions cristallographiques mises en évidence dans le **Chapitre III**.

Dans le second cas, le bord des figures d'oxydation en formation présente des fonctions chimiques hors plan, voire des liaisons pendantes qui peuvent interagir avec le plan sous-jacent en déstabilisant électroniquement les atomes de carbone qu'il contient. La zone déstabilisée du plan sous-jacent est alors plus réactive que la zone de ce même plan exposée aux molécules oxydantes. Cette hypothèse implique qu'une série de piqûrations puisse se produire dans cette zone déstabilisée. La propagation dans la troisième direction se fait alors par de nombreuses piqûrations qui croissent et percolent suivant les fréquences d'occurrence des atomes zigzag et bateau tout en respectant les directions cristallographiques mises en évidence dans le **Chapitre III**.

Ces deux mécanismes sont à prendre en compte pour simuler correctement l'oxydation dans la troisième direction. Toutefois, ils ne donnent pas accès à la même information. En effet, le premier mécanisme ne prend en compte que les atomes fautés constituant un défaut. L'information véhiculée ne correspond alors qu'à la probabilité d'occurrence de disparition de ce type d'atomes qui logiquement est plus grande que la première. Le

second mécanisme, quant à lui, ne tient pas compte de la notion de défaut proprement dit, et n'aboutit qu'à la détermination de la probabilité d'occurrence de disparition d'un atome basal déstabilisé.

Parmi ces deux mécanismes, seul le second est pris en compte dans le modèle. Ce choix est motivé par les informations qu'il véhicule indépendamment du premier. En effet, si l'on considère que chaque figure est initiée par un défaut et que ce défaut s'oxyde complètement avant la croissance latérale, le premier mécanisme n'intervient qu'une seule fois dans le processus d'oxydation. Il en va autrement pour le second mécanisme qui intervient tout au long de la croissance des figures d'oxydation.

Le développement de la partie tridimensionnelle de ce modèle est détaillé dans l'**Annexe 4 Partie 2**.

### 5.1.2. Définition des nouvelles fréquences d'occurrence

La différenciation énergétique suivant la notation de Wyckoff entre les deux conformations possibles pour les deux atomes de piqûration n'est pas réalisée dans le modèle 3D. Les fréquences de départ associées à chacun des deux sites sont alors considérées comme étant identiques et sont calculées directement à partir des vitesses déterminées dans le plan (**Annexe 4 Partie 2 Figure 8**). Plus précisément, la fréquence de piqûration est déterminée comme un pourcentage ( $\lambda$ ) de la vitesse la plus lente dans le plan correspondant à celle des sites bateau. Ce calcul découle directement de la **Relation 4.14** pour aboutir à la **Relation 4.25**. La détermination du pourcentage  $\lambda$  est réalisée par méthode inverse après comparaison entre les données expérimentales et la loi d'évolution numérique reliant l'angle entre les marches et le facteur  $\lambda$  :  $angle = f(\lambda)$ .

#### **Relation 4.25**

$$\begin{cases} f_i = \frac{v_i}{d_{c,i}} = \frac{k_i}{d_{c,i}} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \\ f_{Pit} = \lambda \cdot f_{AC} \end{cases} \quad \text{où } i \in \{AC, ZZ\}$$

avec :  $f_i$ , la fréquence d'occurrence associée à la classe d'environnements  $i$  ( $s^{-1}$ ) ;

$f_{Pit}$ , la fréquence d'occurrence associée à la classe d'environnements piqûration ( $s^{-1}$ ) ;

$d_{c,i}$ , la distance caractéristique associée au départ du site  $i$  ( $\mu m$ ) ;

$v_i$ , la cinétique élémentaire associée au départ du site  $i$  ( $\mu m \cdot s^{-1}$ ) ;

$k_i$ , le facteur pré-exponentiel associé au départ du site  $i$  ( $k_i = P_{O_2}^n \cdot k_{0,i}$ ) ;

$E_{a,i}$ , l'énergie d'activation associée au départ du site  $i$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ) ;

$R$ , la constante universelle des gaz parfait ( $8,314462 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) ;

$T$ , la température du système (K).

$\lambda$ , un réel.

## 5.2. Modélisation tridimensionnelle de l'oxydation

### 5.2.1. Présentation de l'étude

L'identification par méthode inverse du facteur  $\lambda$  se fait naturellement en réalisant différentes modélisations faisant intervenir plusieurs valeurs de ce facteur. La température est également un facteur de l'étude. Sa valeur est fixée dans le domaine des basses températures pour pouvoir observer la morphologie hexagonale et par conséquent l'angle cristallographique particulier de  $73 \pm 1^\circ$  présent entre les marches.

Les maillages utilisés correspondent à un empilement de 10 plans graphéniques de 45 000 atomes chacun. Ce maillage contient donc 450 000 atomes et constitue le meilleur compromis entre la représentativité du maillage vis-à-vis de l'expérimental, le temps de calcul et les capacités numériques de calcul et de visualisation. L'initiation s'effectue de manière classique par la génération d'une lacune simple au niveau du plan de surface. L'oxydation numérique est réalisée sur 100 000 itérations correspondant ici aussi, au meilleur compromis entre la non oxydation complète des premiers plans et la piqûration sur le plus grand nombre de plans. En outre, afin de comparer ces résultats aux réponses du modèle 2D, les modélisations ont été réalisées sur une gamme de températures variant de 700 à 1300 K. Enfin, pour apprécier l'influence du facteur  $\lambda$  sur la cinétique et la morphologie 2D et 3D, son domaine de variations a été choisi entre 5 et 30 % avec un pas de 5 %.

Les informations recueillies à la suite des modélisations pour divers jeux de facteurs ( $\lambda$ , T) sont les suivantes :

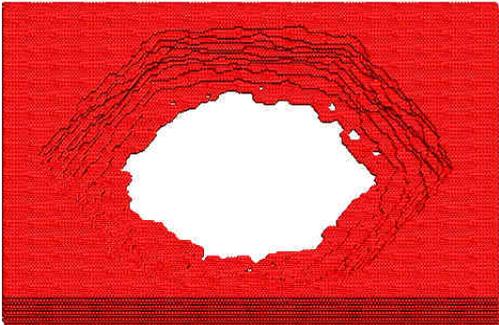
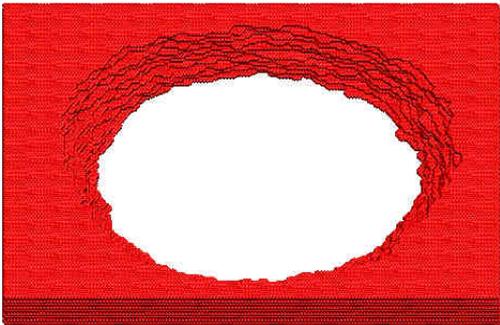
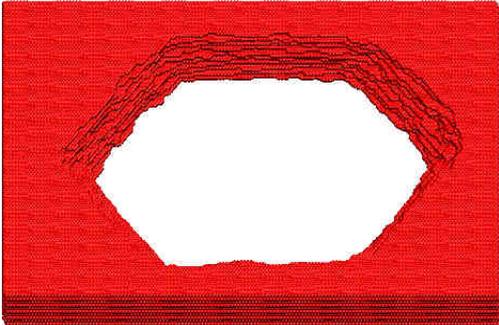
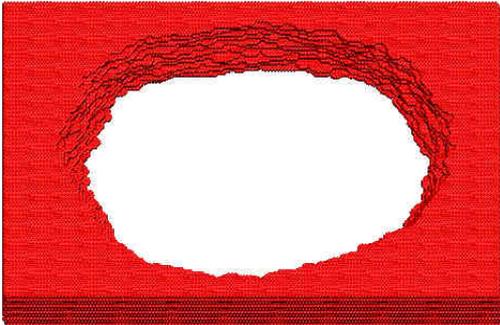
- La morphologie des trous d'oxydation ;
- La vitesse d'accroissement linéique des figures d'oxydation élémentaires permettant de visualiser le retard à l'oxydation dans la troisième direction ;
- Le rapport  $\rho$  moyen de chaque plan afin d'apprécier l'influence du facteur  $\lambda$  ainsi que de la profondeur d'oxydation sur la morphologie des figures d'oxydation élémentaires ;
- L'angle moyen généré par l'oxydation tridimensionnelle en vue d'une confrontation avec l'expérimentation.

### 5.2.2. Exploitation des résultats

Avant de procéder à la confrontation avec les données expérimentales, il semble important de quantifier l'influence du facteur  $\lambda$  sur la cinétique ainsi que sur l'évolution du rapport  $\rho$  en fonction de la température et de la profondeur.

5.2.2.1. Influence de  $\lambda$  sur la transition morphologique : quid du rapport  $\rho$

D'un point de vue qualitatif, l'évolution du facteur  $\lambda$  n'interfère pas sur la transition morphologique comme en atteste les morphologies reportées dans le **Tableau 4.1**. En revanche, il influe très logiquement sur la profondeur d'attaque de l'oxydation. Ainsi, plus ce facteur est faible, plus l'oxydation se fera plan par plan et non pas de manière coopérative sur l'ensemble des dix plans. En outre, pour les faibles valeurs de  $\lambda$  (typiquement inférieures à 10 %) et au bout d'un certains nombres d'itérations (>50 000), les plans de surface ont complètement disparu et les figures d'oxydation des derniers plans n'ont pas encore atteint leur régime permanent (persistance des piqûres). A l'inverse, pour les fortes valeurs de  $\lambda$ , les dix plans considérés existent encore au-delà des 100 000 itérations et les figures d'oxydation élémentaires qu'ils contiennent sont toutes en régime permanent.

	900 K (80 000 itérations $\approx$ 1150 secondes)	1100 K (80 000 itérations $\approx$ 7,9 secondes)
$\lambda = 5 \%$		
$\lambda = 17 \%$		

**Tableau 4.1 : Evolution morphologique des figures d'oxydation 3D pour quatre conditions expérimentales particulières. Après 80 000 itérations.**

La partie précédente montre que le rapport  $\rho$  est un bon indicateur de la transition morphologique (rapport  $\rho$  critique moyen de 0,73). La confirmation de cette observation qualitative peut donc être faite grâce à l'étude du rapport  $\rho$  en fonction des différents facteurs considérés (profondeur,  $\lambda$  et T). Une telle étude est simplifiée par la conception du modèle qui permet de traiter indépendamment chaque plan et ainsi recueillir pour chacun d'entre eux, les mêmes réponses que celles disponibles dans le modèle 2D (vitesse d'accroissement, rapport  $\rho$ , morphologie...). Cette étude aboutit aux conclusions suivantes :

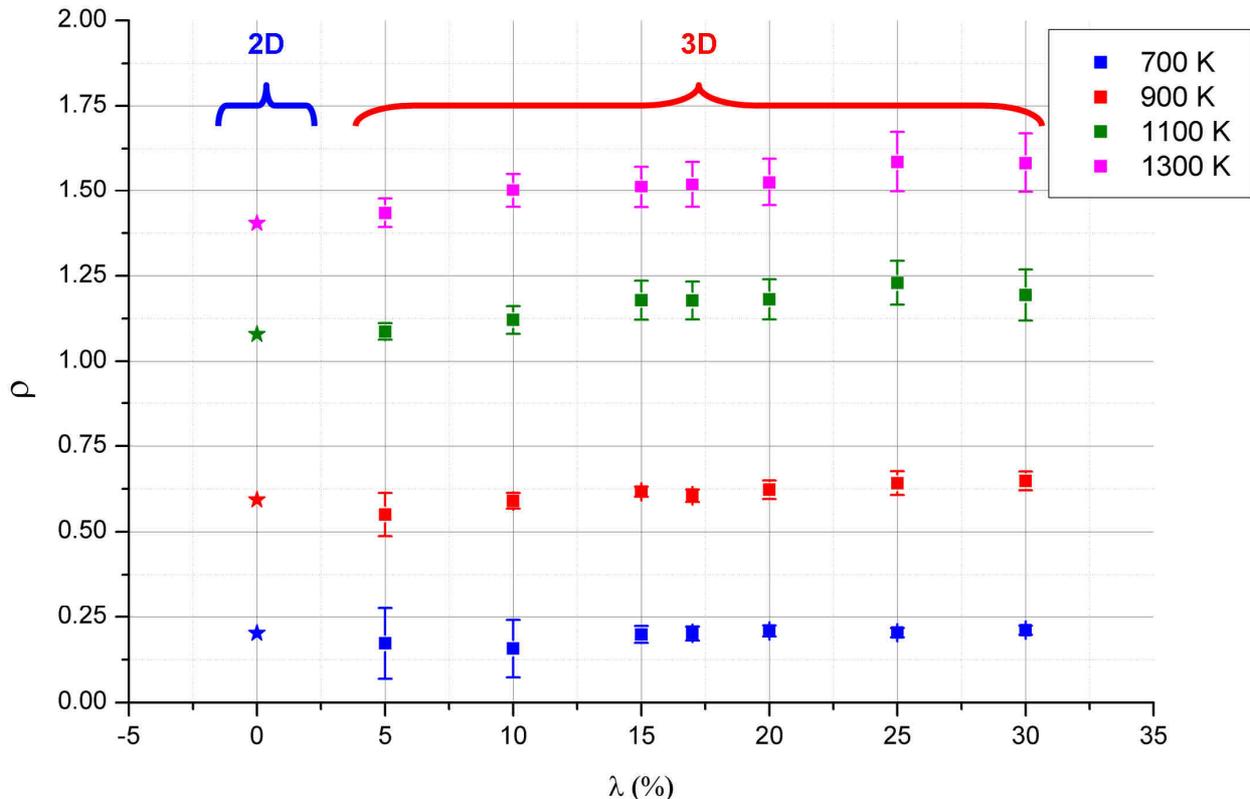
- Pour chacune des différentes modélisations, la stabilisation des figures d'oxydation élémentaires constituant la figure tridimensionnelle aboutit à un rapport  $\rho$  identique pour chacun

des dix plans. Autrement dit, une fois la morphologie tridimensionnelle stabilisée, le rapport  $\rho$  est constant sur toute la hauteur oxydée ;

- A iso température, la valeur de ce rapport moyenné sur chacune des dix figures d'oxydation élémentaires stabilisées est identique à celle obtenue pour la même température dans la version 2D du modèle. Cette valeur moyenne est de plus indépendante de la valeur de  $\lambda$  comme en témoigne le graphique de la **Figure 4.20** associé au **Tableau 4.2**.

$\lambda$ (%)	700 K		900 K		1100 K		1300 K	
	$\rho$ Moyenne	$\rho$ Ecart-type						
0 (2D-ref.)	0.202	∅	0.593	∅	1.080	∅	1.404	∅
5	0.173	0.103	0.551	0.063	1.087	0.024	1.434	0.042
10	0.157	0.083	0.590	0.022	1.121	0.041	1.502	0.050
15	0.198	0.024	0.617	0.015	1.179	0.057	1.512	0.060
17	0.201	0.020	0.605	0.018	1.178	0.055	1.519	0.067
20	0.208	0.016	0.622	0.027	1.181	0.058	1.526	0.069
25	0.204	0.013	0.642	0.034	1.230	0.064	1.586	0.088
30	0.211	0.013	0.648	0.028	1.194	0.075	1.583	0.087

**Tableau 4.2 :** Evolution de la réponse  $\rho$  moyennée sur l'ensemble des plans ayant atteint leur régime permanent pour chacune des différentes modélisations.



**Figure 4.20 :** Evolution du rapport  $\rho$  en fonction de  $\lambda$  dans le cas des modélisations 3D et valeur du rapport  $\rho$  dans le cas de référence 2D.

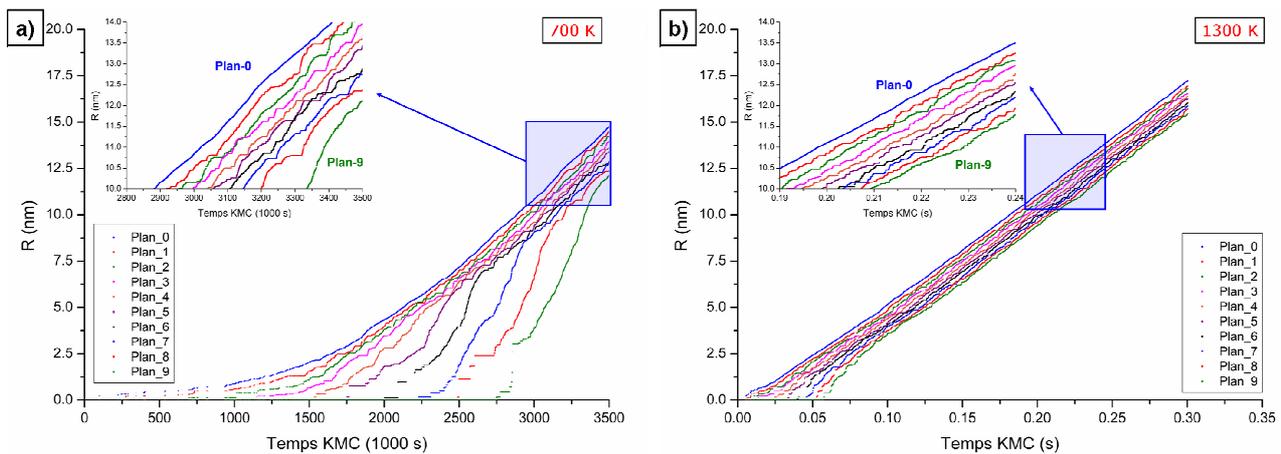
Ces observations indiquent qu'une fois la figure d'oxydation tridimensionnelle stabilisée, la profondeur et le facteur  $\lambda$  n'ont pas d'influence sur le rapport  $\rho$ . Ce dernier est alors constant et identique à celui obtenu

à partir de la version 2D. Plus précisément, la figure d'oxydation du plan de surface impose sa morphologie aux différents plans sous-jacents et donc son rapport  $\rho$ .

### 5.2.2.2. Influence de $\lambda$ sur les vitesses linéiques : notion de retard à l'oxydation

Parmi toutes les réponses inhérentes à chaque plan, il est notamment possible d'obtenir la vitesse d'accroissement linéique de chacune des figures d'oxydation élémentaires constituant la figure tridimensionnelle. L'étude de ces vitesses élémentaires en fonction des différents facteurs autorise alors les conclusions suivantes :

- Sur l'ensemble du domaine de  $\lambda$  considéré, l'effet de la température sur la durée du régime transitoire est analogue à celui observé dans la partie stochastique 2D (**Figure 4.5**) : plus la température est faible, plus la durée du régime transitoire est marquée ;
- La prise en compte de plusieurs plans graphéniques entraîne un retard logique à la propagation de l'oxydation dans la troisième direction. Pour une même valeur de  $\lambda$ , ce retard visualisable sur les deux graphiques de la **Figure 4.21** diminue avec l'augmentation de la température ;



**Figure 4.21 : Visualisation du retard à la propagation de l'oxydation dans la troisième direction. Accroissement linéique des figures d'oxydation présentes sur chacun des 10 plans. Cas  $\lambda = 17\%$ , a) 700 K ; b) 1300 K.**

- A iso-température, ce retard est également d'autant plus important que la valeur de  $\lambda$  est faible. Ceci est mis en évidence par les graphiques de la **Figure 4.22** ;

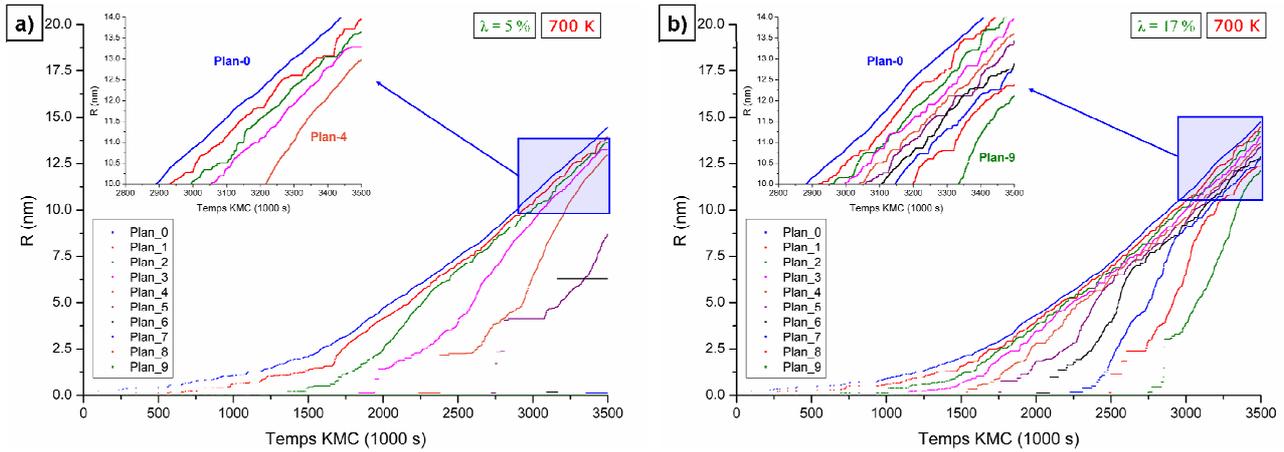


Figure 4.22 : Evolution du retard à la propagation de l'oxydation dans la troisième direction en fonction du facteur  $\lambda$  pour une température de 700 K. a)  $\lambda = 5\%$  ; b)  $\lambda = 17\%$ .

- Pour chaque modélisation, une fois le régime permanent atteint, les vitesses d'accroissement linéiques relatives à chacune des figures d'oxydation élémentaires sont identiques (Figure 4.21 et Figure 4.22) ;
- La vitesse d'accroissement linéique moyennée obtenue à partir des vitesses d'accroissement linéique élémentaires (ayant atteint leur régime permanent) est identique à son homologue obtenu avec le modèle purement 2D. Cette observation mise en évidence par le Tableau 4.3 associé au graphique de la Figure 4.23, traduit l'absence d'influence du facteur  $\lambda$  sur les vitesses d'accroissement linéique élémentaire et globale.

$\lambda$ (%)	700 K		900 K		1100 K		1300 K	
	ln(V) Moyenne	ln(V) Sigma	ln(V) Moyenne	ln(V) Sigma	ln(V) Moyenne	ln(V) Sigma	ln(V) Moyenne	ln(V) Sigma
0 (2D-ref.)	-18.625	∅	-11.018	∅	-6.209	∅	-2.808	∅
5	-18.431	0.326	-10.908	0.241	-6.221	0.016	-2.799	0.010
10	-18.442	0.331	-11.042	0.042	-6.225	0.014	-2.797	0.009
15	-18.562	0.287	-11.019	0.015	-6.246	0.009	-2.813	0.010
17	-18.569	0.269	-11.041	0.021	-6.230	0.010	-2.792	0.008
20	-18.645	0.062	-11.045	0.027	-6.235	0.013	-2.791	0.009
25	-18.724	0.037	-11.029	0.019	-6.225	0.011	-2.812	0.008
30	-18.658	0.038	-11.035	0.030	-6.232	0.013	-2.789	0.007

Tableau 4.3 : Evolution de la réponse  $\ln(V)$  avec  $V$  en  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , moyennée sur l'ensemble des plans ayant atteint leur régime permanent pour chacune des différentes modélisations.

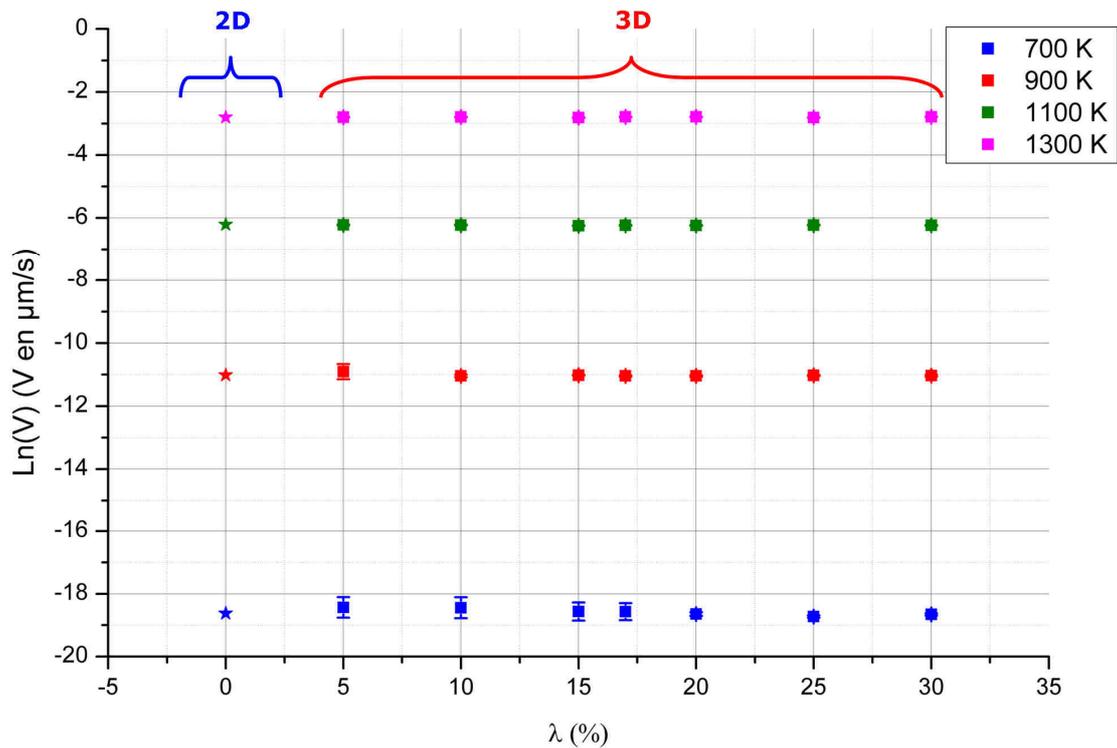


Figure 4.23 : Evolution de  $\ln(V)$  en fonction de  $\lambda$  dans le cas des modélisations 3D et valeur de  $\ln(V)$  dans le cas de référence 2D.

Toutes ces observations traduisent le fait que la génération d'une figure d'oxydation tridimensionnelle numérique est consécutive à la mise en place d'un processus de germination/croissance. Elles traduisent également le fait qu'une fois le régime permanent atteint, le développement des figures d'oxydation élémentaires se fait à une même vitesse, imposée par la croissance de la figure d'oxydation présente sur le plan de surface. Enfin, le retard à l'oxydation est directement relié au phénomène de germination, qui dépend de la valeur de  $\lambda$  mais également de la température.

### 5.2.2.3. Confrontation expérimental – numérique : angle = $f(\lambda)$

Suite à ces conclusions, il est désormais possible de mesurer l'angle formé par l'avancée du front d'oxydation. Les trois coupes présentées dans le **Tableau 4.4** ont été réalisées selon une direction perpendiculaire à deux bords parallèles d'une même figure d'oxydation (80 000 itérations correspondant à environ 1150 secondes d'oxydation, 900 K) pour trois facteurs  $\lambda$  différents. Elles mettent en évidence la disparition des plans de surface pour les faibles valeurs de  $\lambda$  (cas 5 %) ainsi que l'augmentation de l'angle caractéristique de l'avancée du front d'oxydation avec l'augmentation de ce facteur.

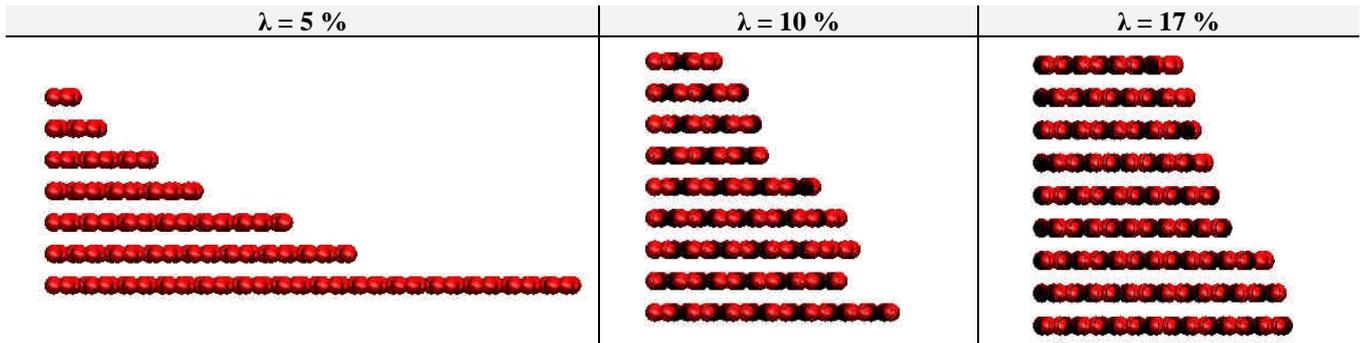


Tableau 4.4 : Evolution de la pente des figures d'oxydation en fonction du facteur  $\lambda$ . Après 80 000 itérations ( $\approx 1150$  secondes) à 900K.

Une étude complète de l'évolution de cet angle en fonction de  $\lambda$  a été menée à 900 K. Cette valeur correspond à la température moyenne des études en MET menées dans le **Chapitre III** pour caractériser cet angle particulier. Les modélisations conduisent dans le cas présent au graphique de la **Figure 4.24**. Chaque point de ce graphique correspond à une valeur moyenne de la pente des figures d'oxydation mesurée sur environ 10 temps d'oxydation pris dans le régime permanent. L'ajustement de cette évolution a été faite à l'aide d'une fonction exponentielle croissante de Box-Lucas décrite par la **Relation 4.26**. L'utilisation de cette fonction permet de traduire le phénomène de saturation observé et aboutit au meilleur  $\chi^2_{réduit}$  qui est alors de 0,95. Cette saturation est atteinte dans le cas présent pour un angle de  $70 \pm 1^\circ$  qui est parfaitement cohérent avec les données expérimentales ( $71 \pm 3^\circ$ ). Les résultats de cette étude montrent que cette valeur limite est obtenue pour des valeurs de  $\lambda$  supérieures à 17 %.

**Relation 4.26**

$$A = A_{\max} (1 - \exp(-b \cdot \lambda)) = A_{\max} \left( 1 - \exp\left(-\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) \right) \quad \text{avec } b = \frac{1}{\lambda_0}$$

- avec :  $A$ , l'angle réalisé par l'avancée du front d'oxydation ( $^\circ$ ) ;
- $A_{\max}$ , l'angle maximum réalisé par l'avancée du front d'oxydation ( $^\circ$ ) ;
- $\lambda$ , le pourcentage de la vitesse bateau (%) ;
- $\lambda_0$ , le pourcentage critique (%).

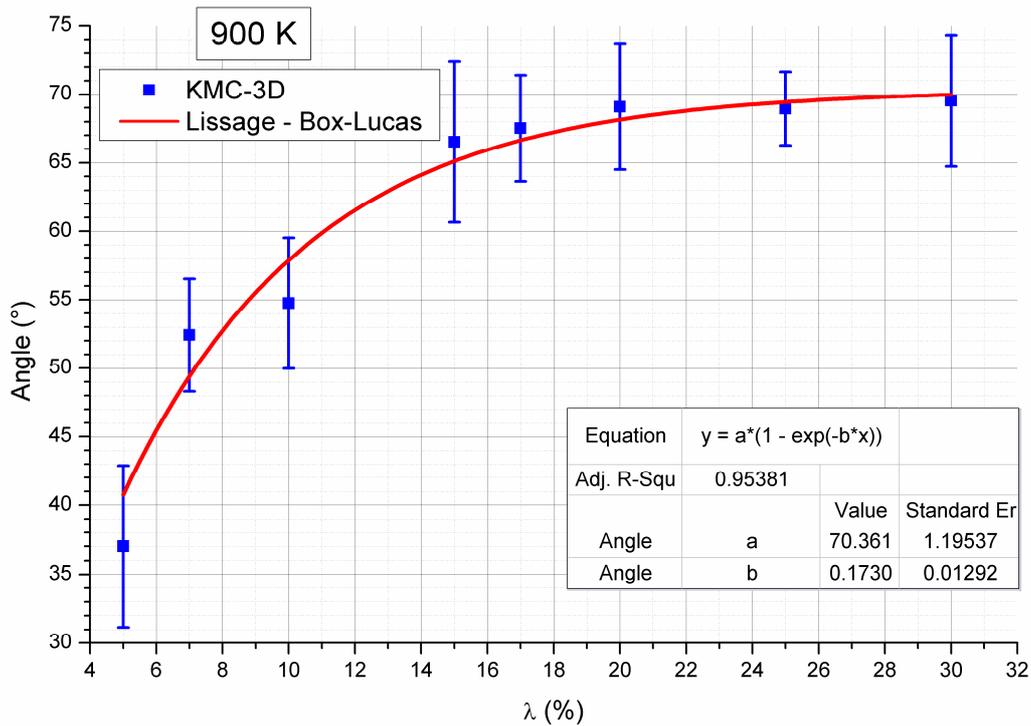


Figure 4.24 : Evolution numérique de l'angle réalisé par l'avancée du front d'oxydation en fonction du facteur  $\lambda$ .

Enfin, en ce qui concerne le pourcentage critique  $\lambda_0$ , il vaut  $5,8 \pm 0,1$  %. Cette valeur correspond à la formation d'angles plus faibles qu'il est intéressant de rapprocher aux morphologies cupulaires obtenues à hautes températures.

### 5.3. Conclusion

La conception de la partie 3D de ce modèle s'appuie sur un processus de germination/croissance pour la propagation de l'oxydation dans la troisième direction. La phase de germination est alors assurée par le phénomène de piqûration tandis que la phase de croissance est amorcée par la percolation des différentes piqûrations sur un même plan. La condition de sélection des atomes de piqûration n'autorise pas les plans à s'oxyder plus rapidement que les plans directement sus-jacents. Ainsi, dès lors que chaque figure d'oxydation élémentaire a atteint son régime permanent où la croissance est prépondérante sur la germination, leur vitesse ainsi que leur morphologie sont imposées par celle de la figure d'oxydation élémentaire appartenant au plan de surface. La propagation du front d'oxydation se fait de manière simultanée sur l'ensemble des plans considérés. L'angle ainsi généré est alors directement relié au rapport des fréquences du processus de germination sur celui de croissance explicité par le facteur  $\lambda$ . L'évolution de l'angle en fonction du facteur  $\lambda$  présente une asymptote et tend vers un angle maximum de  $70 \pm 1^\circ$ , en excellent accord avec les résultats expérimentaux. Tous ces résultats vont dans le sens d'une indifférenciation entre une oxydation mono et multi-feuillet. Ce modèle 3D est cependant limité par la taille des maillages utilisés qui ne sont pas assez représentatifs des observations expérimentales.

## Conclusion

La discrétisation temporelle apportée par l'utilisation de l'algorithme KMC rejection free est un élément indispensable dans la production de réponses numériques comparables aux données expérimentales. Ainsi, en plus de reproduire la transition morphologique dans une gamme de températures voisine de celle identifiée expérimentalement et d'identifier correctement les sites responsables des différentes morphologies, ce modèle aboutit après validation, à l'obtention des valeurs des paramètres cinétiques régissant le départ des sites bateau et zigzag. Ces paramètres cinétiques sont par ailleurs cohérents avec les données expérimentales, puisqu'ils permettent une très bonne modélisation de la loi cinétique d'oxydation linéique obtenue dans **Chapitre III** qui ne présentait aucune rupture de pente.

L'extension du modèle dans sa version 3D bien que moins quantitative met en évidence la présence d'un processus de germination/croissance relativement cohérent. La modélisation de la propagation de l'oxydation dans la direction d'empilement des plans graphéniques a été introduit comme dépendant à la fois de la fréquence de piqûration et de la propagation latérale de l'oxydation. Le rapport de ces deux mécanismes introduit dans le modèle par le biais du facteur  $\lambda$  ( $f_{pit} = \lambda \cdot f_{AC}$ ) traduit le fait qu'une piqûration ne peut se propager que s'il y a une extension latérale du trou sus-jacent, et gouverne l'angle de propagation du front d'oxydation. L'identification par méthode inverse d'un angle cohérent à l'expérimentation a enfin permis de remonter à une valeur du facteur  $\lambda$  d'au minimum 17%.

Le modèle développé dans cette partie est intégralement validé dans sa version 2D mais trouve ses limites avec sa version 3D. Les tailles des maillages utilisés, trop petites pour permettre une confrontation autre que qualitative avec les données expérimentales ou encore la non prise en compte de la fréquence d'occurrence des sites basaux sont autant de freins à l'exploitation du modèle. Le passage à une autre échelle de modélisation est alors nécessaire pour pouvoir modéliser de manière pertinente le comportement macroscopique d'un matériau réel.

## Références

- 
- [1] J. M. Thomas, E. E. G. Hughes, *Localized oxidation rates on graphite surfaces by optical microscopy*, Carbon, 1 (2), 209-210, 1964.
- [2] E. F. Brown, *Analyzing the oxidation of graphite using a microcomputer*, Computers And Chemistry, 12 (1), 27-37, 1988.
- [3] F. Stevens, T. P. Beebe Jr., Computer modeling of graphite oxidation : Differences between monolayer and multilayer etching, Computers And Chemistry, 23 (2), 175-183, 1999.
- [4] C. Eklund, M. S. thesis, University of Colorado, Boulder, Colo., 1976. (Cité par E. F. Brown<sup>[43]</sup>).
- [5] J. M. Thomas, Microscopic studies of graphite oxidation, Chemistry And Physics Of Carbon, 1 (3), 121-202, 1965.
- [6] R. T. Yang, R. Z. Duan, Kinetics and mechanism of gas-carbon reactions : Conformation of etch pits, hydrogen inhibition and anisotropy in reactivity, Carbon, 23 (3), 325-331, 1985.
- [7] E. E. G. Hughes, J. M. Thomas, Topography of Oxidized Graphite Crystals, Nature, 193 (4818), 838-840, 1962.
- [8] B. McCarroll, D. W. McKee, The reactivity of graphite surfaces with atoms and molecules of hydrogen, oxygen and nitrogen, Carbon, 9 (3), 301-304, 1971.
- [9] J. M. Thomas, E. E. G. Hughes, Localized oxidation rates on graphite surfaces by optical microscopy, Carbon, 1 (2), 209-210, 1964.
- [10] C. Wong, R. T. Yang, B. L. Halpern, The mode of attack of oxygen atoms on the basal plane of graphite, The Journal Of Chemical Physics, 78 (6), 3325-3328, 1983.
- [11] A. F. Voter, Chapitre 1 : Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method, dans Radiation Effects in Solids NATO Science Series, 1, Vol. 235, Kurt E. Sickafus, Eugene A. Kotomin and Blas P. Uberuaga (Ed.), pp. 1-23, 2005.
- [12] W. M. Young, E. W. Elcock, *Monte Carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys: I*, Proceedings Of The Physical Society, 89 (3), n° 329, 735-746, 1966.
- [13] J. R. Beeler Jr., *Displacement spikes in cubic metals. I. -Iron, copper, and tungsten*, Physical Review, 150 (2), 470-487, 1966.
- [14] D. R. Cox, H. D. Miller, The Theory of Stochastic Processes (Science Paperbacks), Methuen, London, 1965, pp 6-7.

- [15] A. B. Bortz, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz, *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems*, Journal Of Computational Physics, 17 (1), 10-18, 1975.
- [16] D. T Gillespie, *A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions*, Journal Of Computational Physics, 22 (4), 403-434, 1976.
- [17] J. Yang, W. S. Hlavacek, *Rejection-free kinetic Monte Carlo simulation of multivalent biomolecular interactions*, [Http://arxiv.org/abs/0812.4619](http://arxiv.org/abs/0812.4619).
- [18] S. A. Serebrinsky, *Physical time scale in kinetic Monte Carlo simulations of continuous-time Markov chains*, Physical Review E, 83, N° 037701, 1-3, 2011.
- [19] M. A. Gallivan, D. G. Goodwin, R. M. Murray, *Effective transition rates for epitaxial growth using fast modulation*, Physical Review B, 70, N°045409, 1-10, 2004.
- [20] A. P. J. Jansen, *An Introduction To Monte Carlo Simulations Of Surface Reactions*, <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0303028v1>.
- [21] K. Reuter, *First-Principles Kinetic Monte Carlo Simulations for Heterogeneous Catalysis: Concepts, Status and Frontiers*, dans Modeling Heterogeneous Catalytic Reactions: From the Molecular Process to the Technical System, O. Deutschmann (Ed.), Wiley-VCH, Weinberg, 2009.

# Chapitre V

*Approche macroscopique  
de l'oxydation de carbones graphitiques*



Les études menées jusqu'à maintenant sur l'oxydation linéique du HOPG sont certes intéressantes sur le plan fondamental, mais ne reflètent en rien le comportement macroscopique d'un matériau réel présentant un certain degré de désordre. De plus, considéré comme un carbone idéal, le HOPG ne rentre pas dans la composition des divers CMC C/C industriels. C'est donc principalement pour ces deux raisons que le travail décrit dans ce chapitre a été réalisé. Il y est question du comportement thermochimique macroscopique de deux carbones graphitiques et plus particulièrement, du suivi ex-situ de l'oxydation macroscopique du HOPG et du PyG dans les mêmes conditions expérimentales que celles évoquées dans le **Chapitre III**. Cette approche macroscopique et notamment l'étude réalisée sur le PyG doit alors permettre une première appréciation de l'influence de la texturation sur la réactivité générale des carbones. Enfin, la synthèse de l'ensemble des résultats ainsi obtenue est confrontée aux données de la littérature.

## 1. Etude de l'oxydation macroscopique ex-situ du HOPG

### 1.1. Présentation de l'étude

La quantification de la perte de masse en cours d'oxydation du HOPG ne pouvant pas être observée par HT-MEBE, il a fallu recourir à un four d'oxydation conventionnel : four ATG. L'obtention de la loi cinétique caractérisant l'oxydation macroscopique du HOPG présentée dans ce chapitre suit la même procédure que celle utilisée dans le **Chapitre III Partie 3.1.** pour l'obtention de loi cinétique d'oxydation linéique (**Tableau 5.1**). La seule différence entre ces deux études réside dans la réponse expérimentale étudiée qui correspond ici, à la perte de masse des différents échantillons. Plus précisément, les deux réponses sont obtenues par des biais différents à la suite des mêmes phases oxydatives et sur les mêmes échantillons. Cette étude est donc menée sur une gamme de températures allant de 725°C (998 K) à 875°C (1148 K) et une plage de pressions partielles en oxygène variant de 1 kPa à 20 kPa (**Tableau 5.1**).

N° Essais	PO <sub>2</sub> (kPa)	T (°C)	Nb. Essais	N° Essais	PO <sub>2</sub> (kPa)	T (°C)	Nb. Essais
HOPG-1-ATG	20	725	4	HOPG-9-ATG	1	725	3
HOPG-2-ATG	20	825	3	HOPG-10-ATG	1	775	3
HOPG-3-ATG	20	775	4	HOPG-11-ATG	1	825	3
HOPG-4-ATG	20	875	3	HOPG-12-ATG	1	875	3
HOPG-5-ATG	10	725	3	HOPG-13-ATG	5	725	3
HOPG-6-ATG	10	775	3	HOPG-14-ATG	5	775	3
HOPG-7-ATG	10	825	3	HOPG-15-ATG	5	825	3
HOPG-8-ATG	10	875	3	HOPG-16-ATG	5	875	3

**Tableau 5.1 : Récapitulatif des essais réalisés en ATG sur la caractérisation de l'oxydation macroscopique du HOPG.**

Chacun des 16 échantillons est oxydé en suivant le protocole détaillé dans le **Chapitre II Partie 2.3**. Il est important de rappeler que les essais sont conduits sur des temps suffisamment courts pour garantir une géométrie macroscopique constante, afin de s'affranchir au maximum de l'influence de ce paramètre sur les différentes vitesses d'oxydation mesurées. En outre, la triple répétition de chaque essai aboutit à l'évaluation de l'incertitude de mesure (**Annexe 2**). L'ensemble des valeurs fournies dans ce chapitre sont donc données avec

une incertitude correspondant 1,5 fois l'écart-type, soit avec un taux de confiance de 87%. Cette valeur tient compte des erreurs relatives aux instruments (Thermobalance, Thermocouple, Débitmètres...) et en moindre proportion aux erreurs matériau (dispersion statistique importante de la quantité de défauts).

## 1.2. Suivi qualitatif de l'évolution des surfaces

L'analyse des lois cinétiques nécessite la connaissance des surfaces réactives et notamment de leurs évolutions au cours du temps. L'approche qualitative développée ci-après a donc pour objectif d'estimer les surfaces développées par la formation des figures d'oxydation ainsi que leur recul. Cette partie apporte également certaines précisions sur l'utilisation des surfaces géométriques, de même que sur la définition et l'estimation des surfaces réactives dans le cas d'une oxydation macroscopique anisotrope.

### 1.2.1. Morphologies initiales des surfaces : Problématique des surfaces réactives

Le HOPG est un matériau très ductile qui se clive et s'écrase très facilement au contact de la scie à fil, générant des faciès identiques à ceux présentés en **Figure 5.1** ainsi qu'en **Figure 5.2 c)**. Cette première image MEB réalisée sur la tranche de l'échantillon de HOPG-8 met en évidence l'écrasement des paquets de plans au niveau du trait de coupe ainsi que la présence d'amorces de clivage.

Par ailleurs, comme expliqué dans le **Chapitre II Partie 2.1.**, les échantillons de HOPG sont préparés par clivage d'un bloc massif préalablement découpé par le fournisseur. La phase de clivage, réalisée à l'aide d'une lame de rasoir, ne laisse pas les surfaces parfaitement planes, et il y subsiste encore certains défauts qui s'ajoutent alors aux défauts issus du processus de coupe réalisé par le fournisseur.

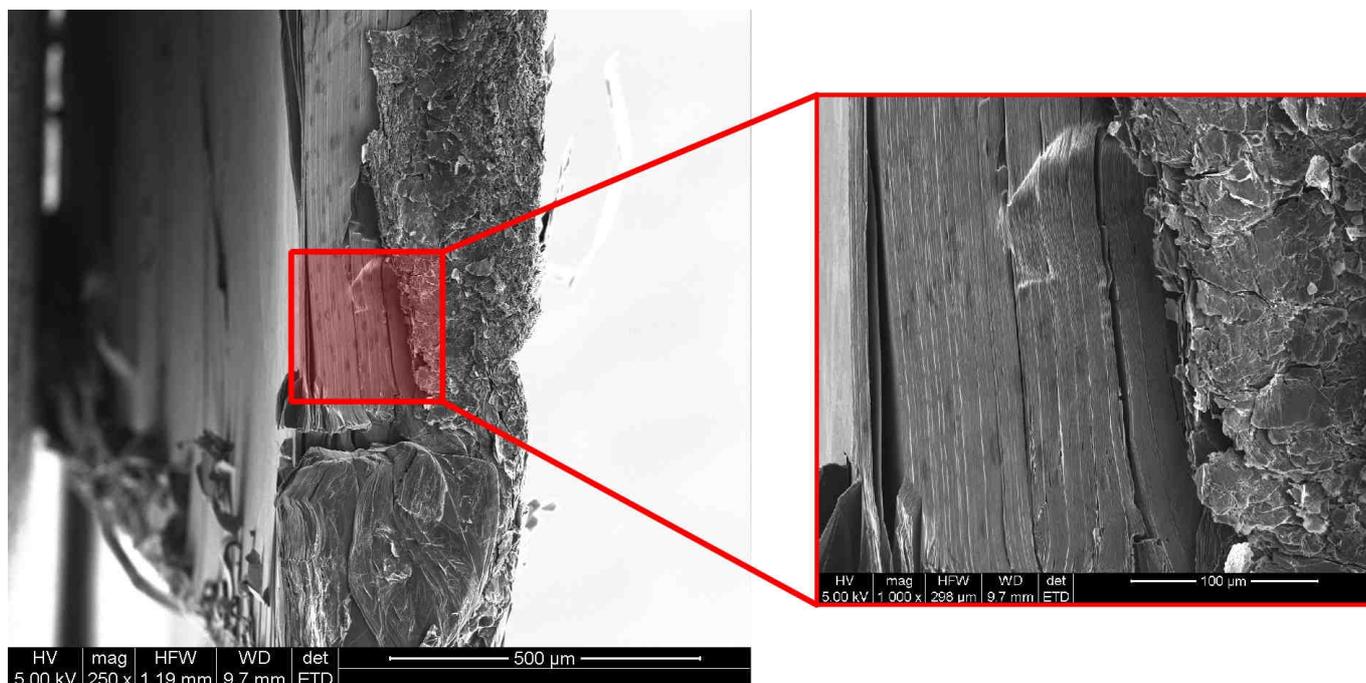
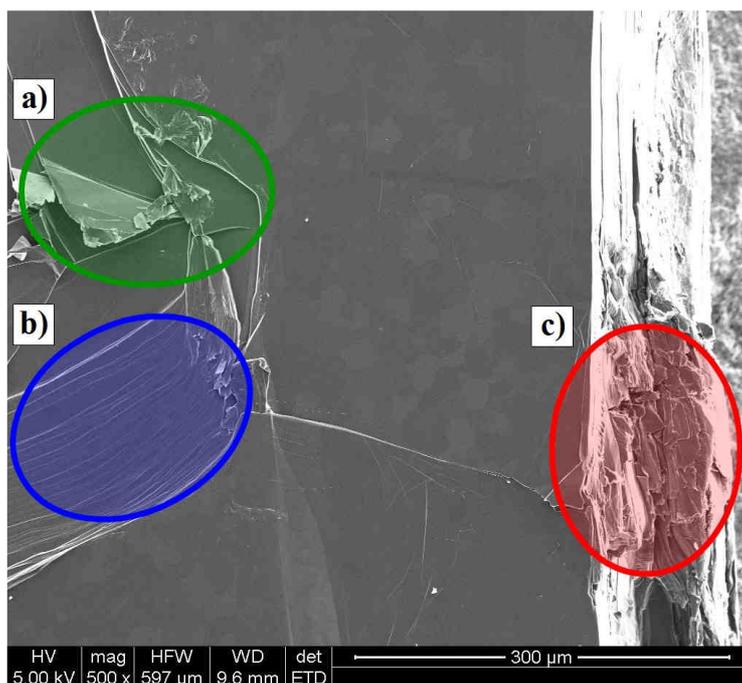


Figure 5.1 : Visualisation par MEB de la tranche d'un échantillon de HOPG fraîchement découpé par le fournisseur.

La structuration bidimensionnelle du HOPG avec ses forces électrostatiques inter-feuillets faibles rend le clivage de ce matériau très facile mais génère de nombreux défauts. Ainsi, l'action mécanique de la lame de rasoir ajoutée à un angle de clivage non contrôlé peut engendrer des déchirements de paquets de plans, expliquant la présence de fragments de HOPG déchirés et plissés au niveau des surfaces parallèles (**Figure 5.2 a)**) ainsi que des morphologies en « terrasses » caractérisées par une importante densité de bords de plans (**Figure 5.2 b)**). L'utilisation de ruban adhésif a permis de retirer une grande partie de ces morphologies sans pour autant les éliminer complètement. Il est à noter enfin que les résidus de ruban adhésif ont été éliminés lors de la phase de nettoyage à l'aide d'un bain à ultrason (**Chapitre II, Partie 2.1.**) et également lors des phases de nettoyage in-situ en four ATG avant chaque phase oxydative.



**Figure 5.2 :** Visualisation par MEB de la surface d'un échantillon de HOPG après clivage (HOPG-9) : a) Zone révélant la présence de fragments de HOPG plissés et déchirés ; b) Zone représentative des morphologies de type « terrasses » ; c) Zone caractérisant l'écrasement du matériau induit par l'instrument de découpe du fournisseur.

Cette approche qualitative apporte les premiers éléments de discussion sur l'utilisation en première approximation, des surfaces géométriques comme surfaces réactives, puisque la surface réellement exposée au flux oxydant est supérieure à la surface géométrique des parallélépipèdes équivalents aux différents échantillons. Il s'agit alors par la suite de quantifier cette sous-estimation induite par la non-prise en compte de ces défauts macroscopiques (amas de plan sur les surfaces perpendiculaires, morphologies en « terrasses » et fragments déchirés et plissés...).

1.2.2. Evolutions morphologiques qualitatives des surfaces

1.2.2.1. Cas des surfaces parallèles

Le suivi qualitatif de l'évolution des surfaces a en partie déjà été réalisé dans le **Chapitre III, Partie 3.**, lors de l'étude de l'influence des facteurs expérimentaux sur le devenir de la transition morphologique. Cette précédente étude a mis en évidence la formation de figures d'oxydation au niveau des surfaces parallèles dont la morphologie est fonction de la température : transition hexagonale – circulaire. Cette approche linéique ne concernait cependant que les figures d'oxydation à la surface des échantillons et ne se préoccupait pas de l'évolution des défauts décrits précédemment et encore moins du recul des surfaces géométriques et de l'exploitation des différentes pertes de masse associées. Les deux exemples de la **Figure 5.3** pris pour des valeurs de pressions partielles et de températures extrêmes de leur domaine respectif de variation, mettent en évidence l'évolution quasi-stationnaire des défauts macroscopiques issus des étapes de préparation.

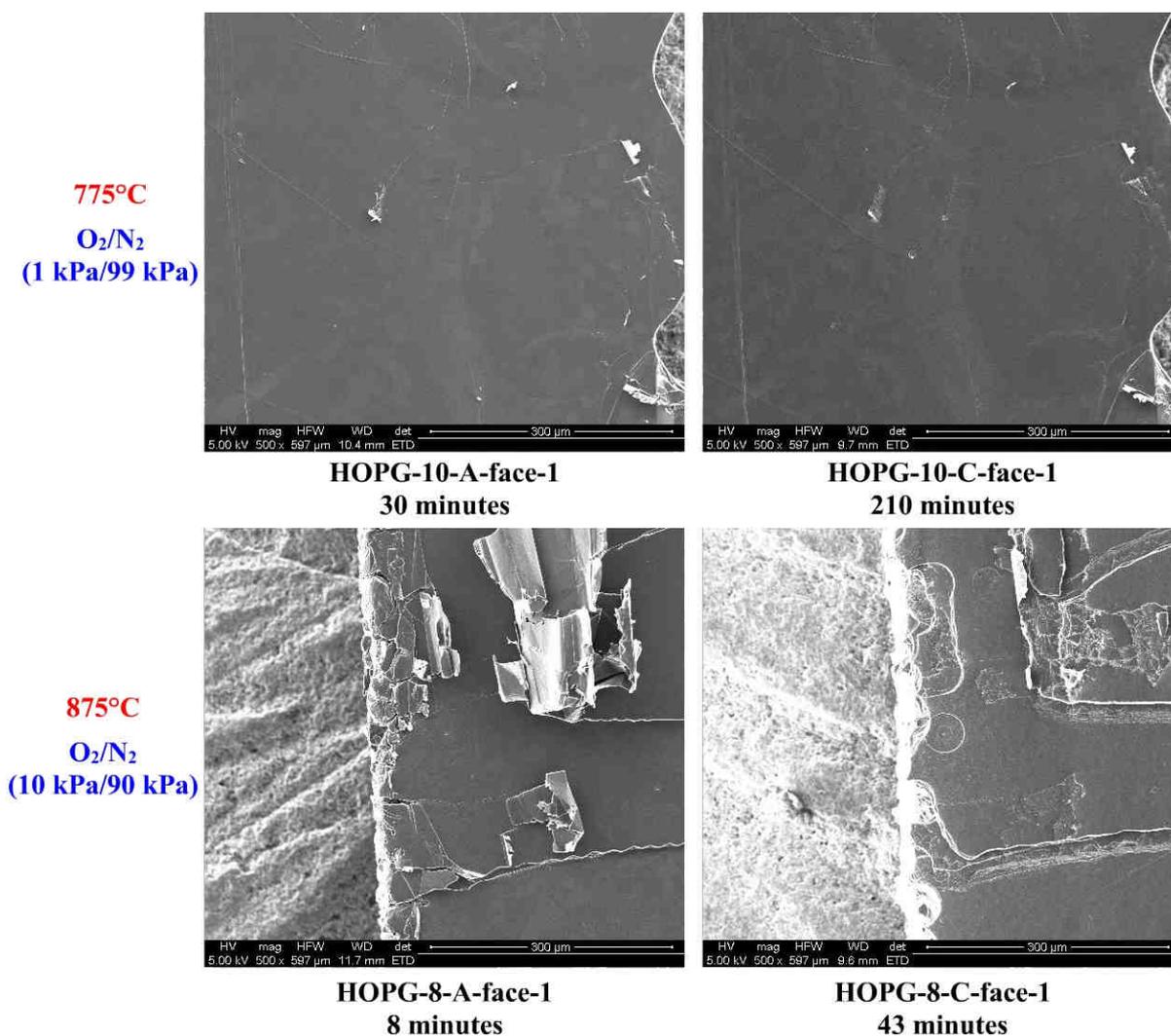
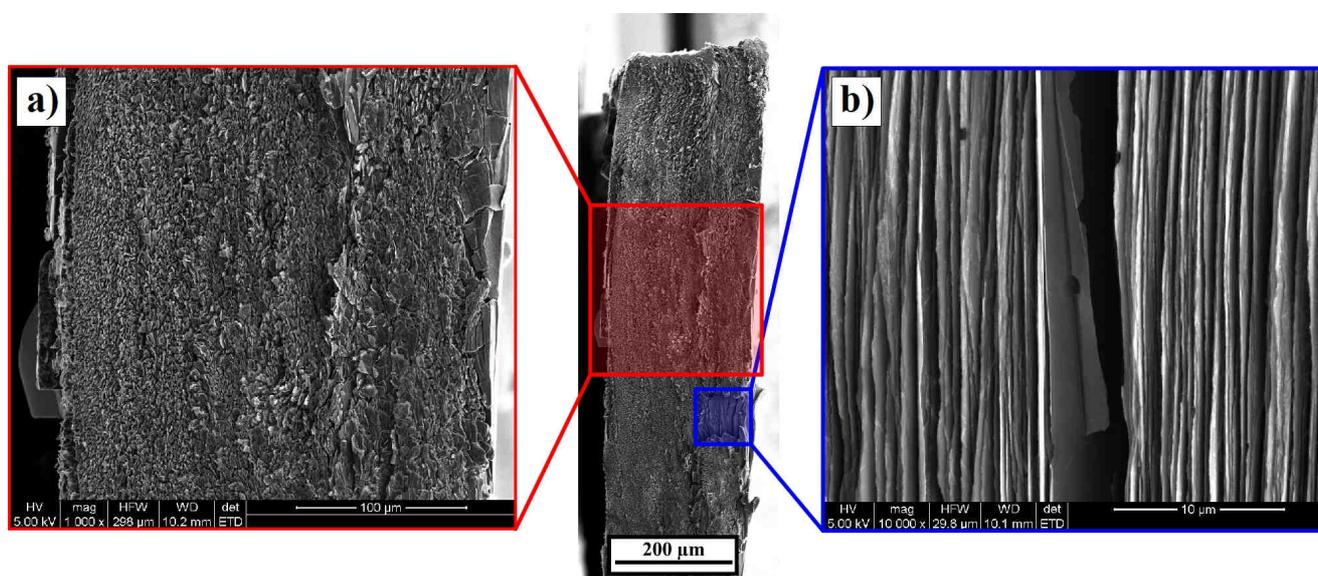


Figure 5.3 : Visualisation qualitative de l'évolution des surfaces géométriques en ATG pour deux pressions partielles et deux températures du domaine d'étude.

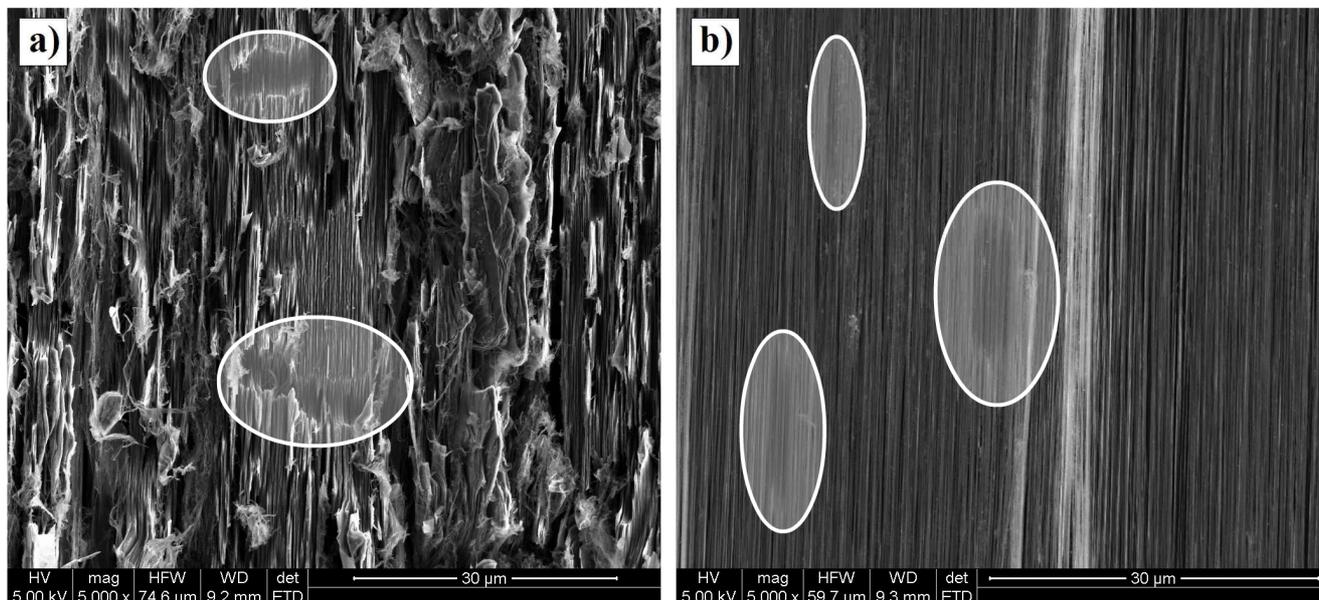
1.2.2.2. Cas des surfaces perpendiculaires

Globalement, l'évolution des surfaces perpendiculaires suit la même tendance que celle des surfaces parallèles décrite ci-dessus. Les différentes phases oxydatives ne modifient que très peu ces surfaces, en ce sens que les défauts macroscopiques (amas de plans notamment) engendrés par le processus de découpe perdurent au-delà de la troisième phase oxydative, et ce, pour tous les échantillons étudiés. Les trois images MEB suivantes réalisées sur l'échantillon HOPG-7-A-tranche-1 (**Figure 5.4**), sont assez bien représentatives de ces évolutions. Ainsi, au niveau des zones d'amas de plans, l'importante déstructuration du matériau persiste jusqu'à ce que la zone affectée soit complètement gommée par le processus d'oxydation (**Figure 5.4 a**). En ce qui concerne les zones non affectées par le processus de découpe, elles s'oxydent normalement avec un recul homogène (**Figure 5.4 b**). L'oxydation au niveau de ces secondes zones se caractérise également par une légère ouverture de l'espace inter-paquets de plans qui permet d'en caractériser l'épaisseur moyenne (environ 100 nm).



**Figure 5.4 : Visualisation de l'évolution morphologique au niveau des surfaces perpendiculaires. Cas de l'échantillon HOPG-7-A-tranche-1 oxydé à 825°C sous 10 kPa d'oxygène pendant 8 minutes : a) Zones d'amas de plans ; b) Zones non affectées par le processus de découpe.**

En outre, l'importante dispersion statistique inhérente aux défauts structuraux implique que la probabilité d'en observer l'initiation et le développement au niveau des surfaces perpendiculaires n'est pas négligeable. Ainsi sur certains échantillons, l'observation systématique des surfaces perpendiculaires au cours des différents essais a permis d'observer la formation de figures d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon. Les deux exemples présentés ci-après en sont de très bons témoins (**Figure 5.5** zones cerclées). La première image MEB réalisée au niveau de la surface perpendiculaire de l'échantillon HOPG-3-B-tranche-1 (775°C, 20 kPa d'O<sub>2</sub>, 30 minutes) met en évidence d'une part le gommage des dégâts engendrés par le processus de découpe et d'autre part, la mise à nu de défaut structuraux à l'origine des demi-figures d'oxydation repérées par les cercles (**Figure 5.5 a**). Le second exemple pris sur l'échantillon HOPG-4-A-tranche-1 (875°C, 20 kPa d'O<sub>2</sub>, 5 minutes) révèle quant à lui, la présence de trois demi-figures d'oxydation au niveau d'une surface perpendiculaire initialement non endommagée (**Figure 5.5 b**).



**Figure 5.5 :** Visualisation de la formation de figures d'oxydation au niveau des surfaces perpendiculaires. a) Image MEB de l'échantillon HOPG-3-B-tranche-1 oxydé à 775°C sous 20 kPa d'oxygène pendant 30 minutes ; b) image MEB de l'échantillon HOPG-4-A-tranche-1 oxydé à 875°C sous 20 kPa d'oxygène pendant 5 minutes.

Dans les deux cas, les demi-figures d'oxydation touchent quelques dizaines de paquets de plans et présentent un diamètre homogène sur toute leur longueur. Cette homogénéité montre qu'il n'existe pas de retard à l'oxydation du défaut dans son intégralité contrairement au développement de la majorité des figures d'oxydation au niveau des surfaces parallèle. Ces observations sont cohérentes avec le mécanisme évoqué dans le **Chapitre III, Partie 2.3.** Toutefois, l'origine de la piqûration n'est pas située à la surface parallèle de l'échantillon mais à la surface d'un plan accessible par les molécules d'oxygène grâce à l'ouverture de l'espace inter-paquets de plans.

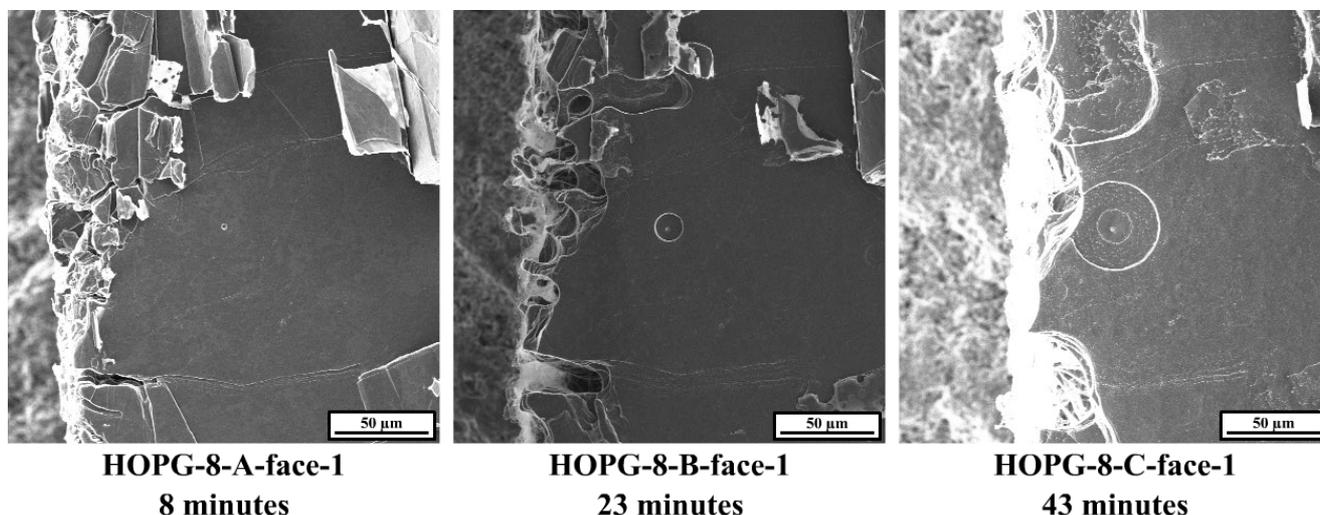
### 1.2.3. Quantification de l'évolution des surfaces

Compte tenu de la faible évolution des défauts macroscopiques issus de la préparation, il reste à quantifier celle induite par le recul des surfaces géométriques ainsi que celle inhérente à la formation/croissance des figures d'oxydation. Il faut notamment, pour permettre d'extraire les vitesses de perte de masse à surface géométrique constante, valider les deux hypothèses suivantes :

- Le recul des surfaces géométriques est négligeable ;
- La surface réactive développée par la formation et la croissance des figures d'oxydation est négligeable par rapport aux différentes surfaces géométriques.

## 1.2.3.1. Estimation du recul des surfaces

La première hypothèse est facilement vérifiable par l'étude des clichés MEB réalisés systématiquement après chaque phase oxydative. Les deux précédents exemples présentés en **Figure 5.3** ont déjà montré que sur les durées d'oxydations considérées, l'évolution des surfaces géométriques n'est pas mesurable avec suffisamment de précision pour pouvoir affirmer qu'il existe réellement une évolution. Plus précisément, le recul selon la direction d'empilement  $\vec{c}$  n'est pas mesurable, alors que celui perpendiculairement à cette direction (considéré identique suivant  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ ) peut être estimé au maximum à environ 50  $\mu\text{m}$  (valeur obtenue après 43 minutes dans les conditions d'oxydation les plus extrêmes). Il est à noter que cette valeur, qui ne peut pas être estimée par des moyens conventionnels (non mesurables avec une bonne précision par MEB ou par microscopie optique), est déterminée en caractérisant le rapprochement des bords de l'échantillon du centre de certaines figures d'oxydation. Ainsi, dans le cas présenté sur la **Figure 5.6**, ce recul est d'environ 38  $\mu\text{m}$  au bout de 35 minutes d'oxydation à 875°C sous 10 kPa d'oxygène. L'absence de figure d'oxydation à proximité des bords sur la série d'échantillons à 20 kPa justifie le recours à l'échantillon HOPG-8 qui devient alors le cas le plus défavorable. En outre, il persiste une forte incertitude autour de cette mesure due principalement au faible nombre de points de mesure ou encore à l'incertitude issue du repérage du bord de l'échantillon. Ces trois considérations imposent alors une majoration de la valeur obtenue d'au-moins 30 %, expliquant la valeur maximale du recul des surfaces de 50  $\mu\text{m}$ .



**Figure 5.6** : Evolution du bord de l'échantillon HOPG-8 au cours des trois phases oxydatives (875°C – O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (10 kPa/90kPa)). La mesure est réalisée entre le centre du trou et l'extrémité de l'échantillon.

Compte-tenu des dimensions géométriques moyennées sur l'ensemble des échantillons de  $(5280 \pm 280) \times (5180 \pm 468) \times (260 \pm 10) \mu\text{m}^3$ , le recul maximisé de 50  $\mu\text{m}$  représente une évolution de 0.96 % de la surface perpendiculaire et de 0.81 % de la surface parallèle, justifiant par conséquent la première hypothèse et permettant de travailler à iso-surface géométrique. Enfin, si l'on considère que la perte de masse est uniquement due à ce recul, il en résulte une perte de masse maximisée de 4,72 % par rapport à la masse moyennée sur l'ensemble des échantillons. Plus précisément, rapportée au seul cas du HOPG-8 (en n'utilisant

uniquement ses géométries et sa masse initiale), cette approche réalisée aboutit à une perte de masse de 4.90 % correspondant, aux incertitudes de mesure près, à la valeur de 5,20 % obtenue avec les valeurs expérimentales.

### 1.2.3.2. Estimation des surfaces développées par les figures d'oxydation

En ce qui concerne la seconde hypothèse, l'étude des figures d'oxydation, et notamment de leur géométrie et de leur densité, offre une bonne quantification de la surface développée par la formation et la croissance des trous d'oxydation. Ainsi, en considérant toujours le cas du HOPG-8 (10 kPa d'O<sub>2</sub> et 875°C, après 43 minutes d'oxydation), il apparaît après étude des clichés MEB (597\*597 μm<sup>2</sup>) que la densité de trous présentant une profondeur quantifiable moyennée maximale de 0,3 μm est au plus de  $2,5 \pm 1,07 \cdot 10^{-5}$  trous·μm<sup>2</sup>. L'écart-type de cette estimation par excès de cette densité de trous reflète très bien la dispersion statistique inhérente aux défauts structuraux les plus importants. Les figures d'oxydation présentent de plus un rayon inférieur ou égal à  $22,5 \pm 2,3$  μm avec une profondeur inférieure ou égale à environ 0,3 μm (valeur maximum mesurée en AFM). Il est important de préciser que ces valeurs ont été maximisées en prenant pour tous les trous d'une même image MEB une valeur unique du rayon moyen égale au rayon de la figure d'oxydation la plus grande (il en va de même pour les valeurs de profondeur).

En outre, les trous présentant des géométries cylindriques à fond plat, la formation et le développement des figures d'oxydation ne modifient en rien l'aire de la surface parallèle. En réalité, les trous d'oxydation modifient uniquement la valeur de la surface perpendiculaire. Ainsi, connaissant les valeurs maximales de la densité, du diamètre et de la profondeur des figures d'oxydation, il est facile de calculer la surface latérale moyenne maximale développée. Elle équivaut dans le pire des cas, pour une surface parallèle moyenne de  $2 \cdot (5280 \pm 280) \cdot (5180 \pm 468)$  μm<sup>2</sup>, à moins de 1.07 % de la surface perpendiculaire totale, validant par conséquent la seconde hypothèse.

Enfin, la masse dégagée par la formation et la croissance des figures d'oxydation correspond dans le pire des cas à  $1,15 \cdot 10^{-2}$  % de la masse totale (par rapport à la masse moyenne de tous les échantillons). Cette dernière valeur permet d'estimer la perte de masse maximum due au recul des surfaces perpendiculaires à environ 410 fois la perte de masse engendrée par la simple croissance des figures d'oxydation.

### 1.2.4. Conclusions partielles

L'utilisation d'estimations par excès des modifications des surfaces développées par la formation et la croissance des figures d'oxydation ou encore induites par le recul des surfaces géométriques a permis la validation d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le recul des surfaces géométriques est négligeable ;
- La surface réactive développée par la formation et la croissance des figures d'oxydation est négligeable par rapport aux différentes surfaces géométriques.

De plus, ces considérations qualitatives confirment le fait que la perte de masse se localise essentiellement au niveau des bords géométriques des différents échantillons. Ce résultat offre enfin la possibilité d'une confrontation des résultats macroscopiques obtenus lors de cette étude non seulement avec les données de la littérature, mais surtout avec les cinétiques linéiques obtenues à la suite du **Chapitre III**.

### **1.3. Suivi quantitatif de l'oxydation macroscopique du HOPG**

La loi cinétique d'oxydation macroscopique du HOPG dans les conditions expérimentales considérées est établie à partir de l'étude de l'influence des deux facteurs expérimentaux que sont la température et la pression partielle en oxygène sur les vitesses d'oxydation. Cette loi est alors ajustée, dans la mesure du possible, par un modèle classique d'Arrhenius.

#### **1.3.1. Influence de la $P_{O_2}$**

L'étude des fonctions  $\ln(v) = f(1/T)$  pour les quatre pressions partielles en oxygène montre que les valeurs d'énergie d'activation sont comprises entre 210 (5 kPa) et 187 (1 kPa)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et leur évolution en fonction de la pression partielle en oxygène ne semble suivre aucune logique (**Figure 5.7**). En outre, exceptée l'énergie d'activation obtenue à 5 kPa qui est relativement plus haute que les trois autres énergies d'activation, ces dernières présentent des domaines d'incertitudes (en  $\pm 1,5\sigma$ ) qui permettent un bon recouvrement. La cohérence de ce recouvrement est justifiée par le fait que chacun des trois domaines d'incertitudes englobe les deux autres valeurs moyennes. Enfin, en ce qui concerne la valeur mesurée à 5 kPa, il existe quand même un recouvrement acceptable avec les valeurs obtenues à 20 et 10 kPa. Ainsi et compte-tenu des incertitudes (prises en  $\pm 1,5\sigma$ ), l'énergie d'activation obtenue est globalement indépendante de la pression partielle en oxygène.

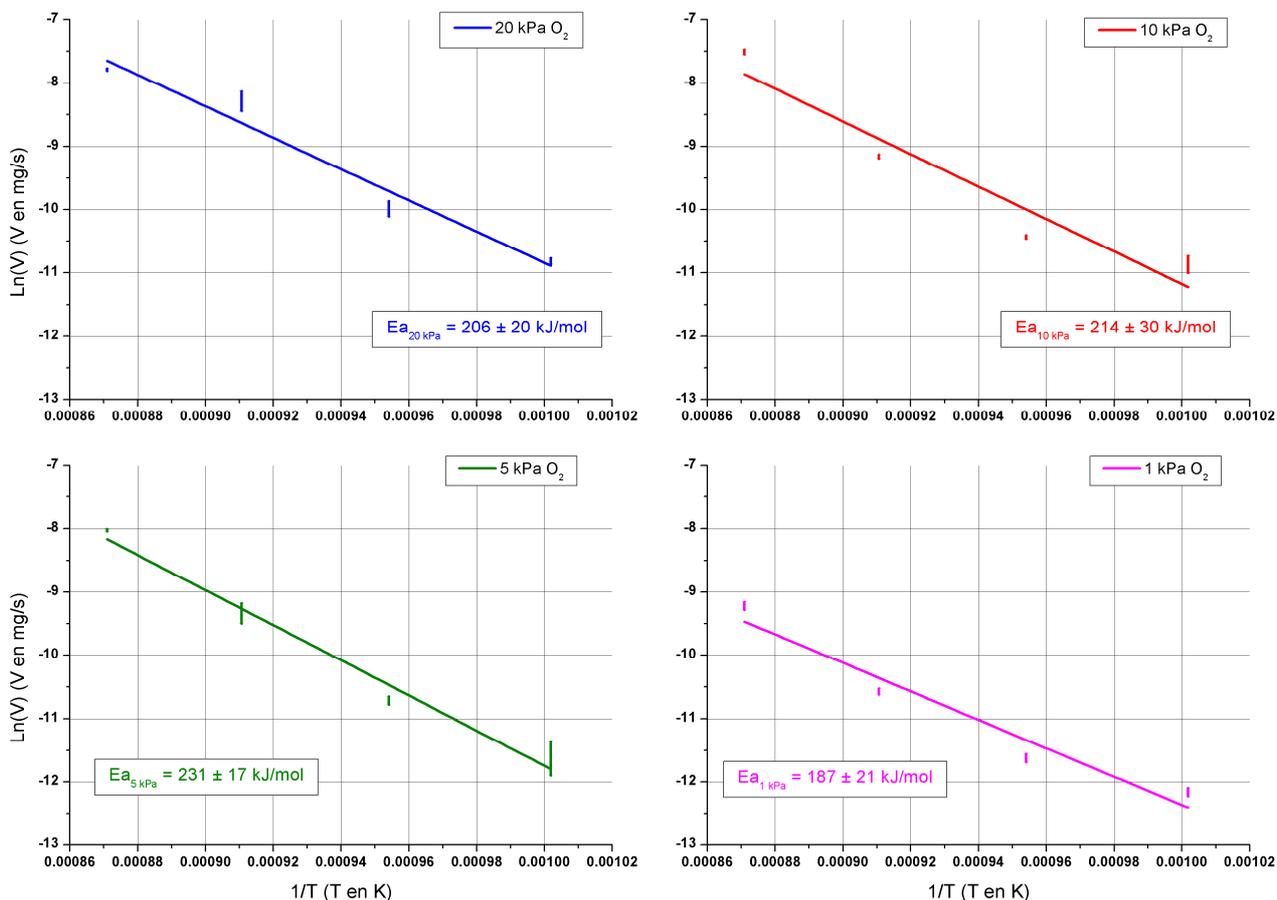


Figure 5.7 : Représentation des fonctions  $\ln(v) = f(1/T)$  pour les quatre pressions partielles étudiées. Oxydation macroscopique du HOPG – Incertitudes en  $v \pm 1,5\sigma$ .

### 1.3.2. Influence de la Température

En ce qui concerne l'évolution de l'ordre partiel associé à l'oxygène, l'exploitation des courbes  $\ln(v) = f(\ln(P_{O_2}))$  présentées en **Figure 5.8** permet d'exclure une dépendance de ce paramètre en fonction de la température. Ce paramètre évolue entre 0,48 (725°C) et 0,72 (825°C) sur le domaine considéré de températures. De plus, exceptée la valeur obtenue à 825°C qui est beaucoup plus haute que les trois autres, celles-ci confirment, par le bon recouvrement de leur domaine d'incertitudes respectif, l'indépendance de l'ordre partiel associé à l'oxygène en fonction de la température. Enfin, la probabilité que la valeur précédemment écartée ( $T = 825^\circ\text{C}$ ) présente un début de recouvrement partiel avec la valeur mesurée à 725°C est très faible et nécessite de redéfinir les domaines d'incertitudes à  $\pm 2,5\sigma$ . Bien que le  $\chi^2_{réduit}$  issu de la régression linéaire effectuée sur les mesures à 825°C soit relativement bon (0,88), cette valeur est écartée de l'étude globale et n'entrera donc pas en ligne de compte dans l'interprétation qualitative portant sur l'indépendance de l'ordre partiel associé à l'oxygène en fonction de la température.

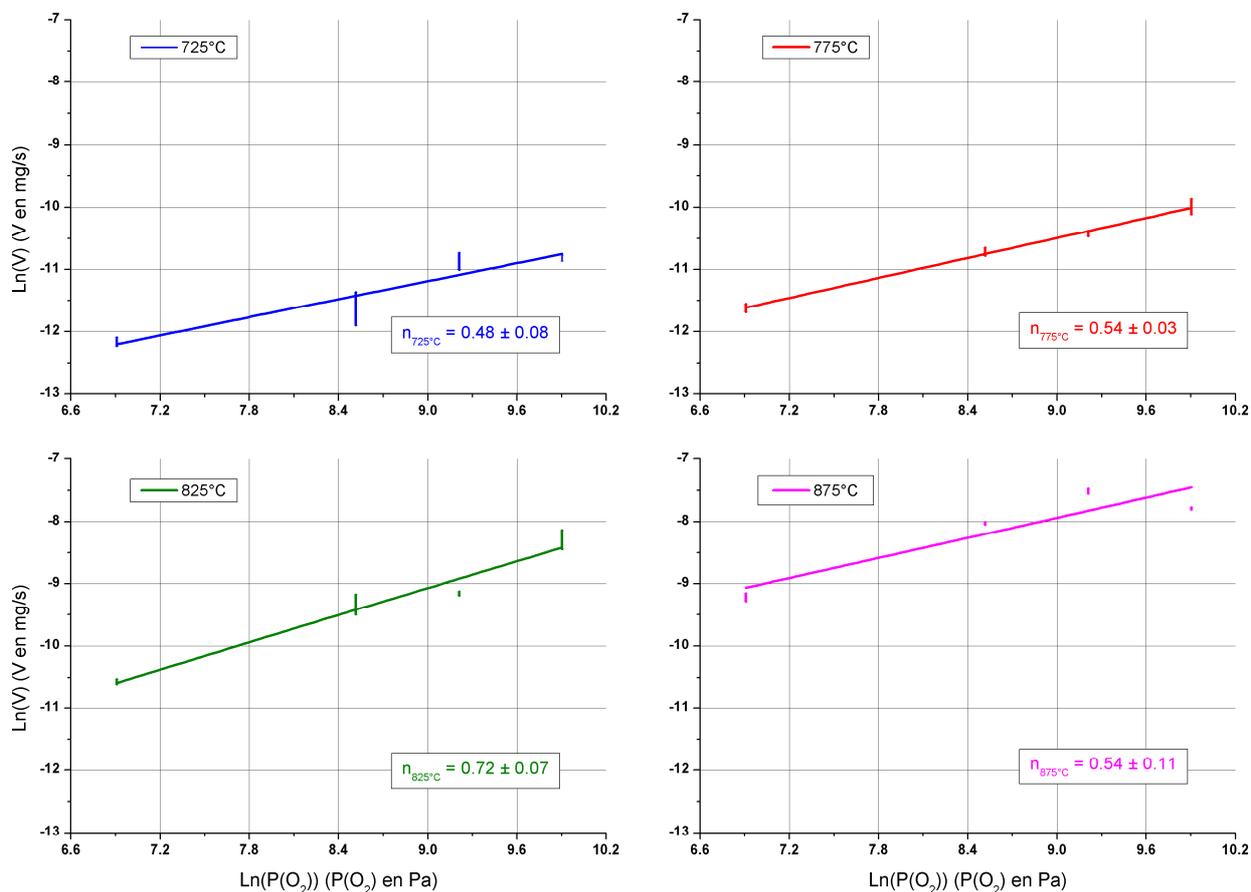


Figure 5.8 : Représentation des fonctions  $\ln(v) = f(\ln(P_{O_2}))$  pour les quatre températures étudiées. Oxydation macroscopique du HOPG – Incertitudes en  $v \pm 1,5\sigma$ .

### 1.3.3. Expression de la loi cinétique

L'indépendance de l'énergie d'activation et de la moléularité associée à la pression partielle en oxygène en fonction respectivement de la pression partielle en oxygène et de la température permet une utilisation pertinente de la loi d'Arrhenius.

#### 1.3.3.1. Loi cinétique de perte de masse

La résolution du système complet réalisée sur l'ensemble des vitesses absolues d'oxydation non rapportées à leur surface réactive aboutit à la **Relation 6.37**. Il en résulte alors que l'oxydation sèche du HOPG sur des plages de pressions et de températures comprises respectivement entre 1 kPa et 20 kPa et 725°C et 875°C, suit une loi d'Arrhenius avec un  $\chi_{réduit}^2$  de 0,95. La cinétique d'oxydation macroscopique du HOPG dans les conditions d'études présente donc une énergie d'activation de  $210 \pm 12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , un facteur exponentiel de  $6 \pm 1 \cdot 10^3 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$  et un ordre partiel associé à l'oxygène de  $0,57 \pm 0,06$ .

## Relation 5.1

$$\ln(v)_{HOPG,macroscopique} = 8.70 + 0.57 \cdot \ln(P_{O_2}) - 25165.82 \cdot \frac{1}{T} \quad \chi^2_{réduit} = 0.95$$

$$\begin{aligned} k_{0,HOPG,macroscopique} &= 6 \pm 1 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \\ n_{HOPG,macroscopique} &= 0.57 \pm 0.06 \\ E_{a,HOPG,macroscopique} &= 210 \pm 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 1.3.3.2. Confrontation avec la littérature

Dans cette première approche qui ne tient pas compte des surfaces réactives, l'énergie d'activation obtenue est cohérente avec les valeurs décrites dans la littérature. Plus précisément, la valeur obtenue ici se situe globalement dans les gammes de valeurs répertoriées dans la littérature sur les études du HOPG :

- Entre 168 et 180 kJ·mol<sup>-1</sup> (sous air sec, entre 500 et 800°C) pour F. Stevens *et al.*<sup>[1]</sup>;
- Entre 197 et 221 kJ·mol<sup>-1</sup> (sous 2,6 kPa d'oxygène, entre 725 et 750°C) pour F. Rodriguez-Reinoso *et al.*<sup>[2]</sup>;
- Vers 193 kJ·mol<sup>-1</sup> (sous air sec, entre 550 et 950°C) pour J. R. Hahn<sup>[3]</sup>;
- Entre 175 et 220 kJ·mol<sup>-1</sup> (sous 101 kPa d'oxygène) pour I. W. Smith<sup>[4]</sup>.

Le HOPG étant considéré comme proche du graphite idéal, il semble judicieux de comparer la valeur de son énergie d'activation avec celles obtenues sur des graphites naturels de type Ticonderoga dans des conditions similaires d'oxydation :

- Entre 247 et 281 kJ·mol<sup>-1</sup> pour F. M. Lang *et al.*<sup>[5]</sup>;
- Entre 260 et 276 kJ·mol<sup>-1</sup> pour J. M. Thomas *et E. E. G. Hughes*<sup>[6]</sup>;
- Entre 247 et 285 kJ·mol<sup>-1</sup> pour R. J. Tyler *et al.*<sup>[7]</sup>.

Ces résultats issus de la littérature montrent une différence entre les deux types de matériaux en termes d'énergie d'activation. Cet écart est vraisemblablement induit par la différence d'organisation structurale, puisque le graphite naturel est plus proche du cristal que le HOPG.

## 1.4. Conclusions

Le suivi ex-situ de l'oxydation macroscopique du HOPG dans les domaines considérés de pressions et de températures offre une approche réaliste de la dégradation des matériaux carbonés. Ainsi, l'approche qualitative systématique mise en place à la suite de chaque essai permet la validation d'un certain nombre d'hypothèses comme notamment la quasi-invariance des surfaces géométriques au cours des différentes phases oxydatives ou encore la localisation de la perte de masse au niveau des surfaces perpendiculaires. Enfin, l'étude quantitative de ce processus de dégradation et notamment la détermination de la loi cinétique régissant l'oxydation

macroscopique du HOPG dans les conditions étudiées, permet une première comparaison relativement encourageante avec les données de la littérature.

Une confrontation quantitative entre les données d'autres auteurs et celles obtenues aux **Chapitres III** et **IV** est abordée dans la partie suivante.

## 2. Apport de l'oxydation linéique dans la compréhension des processus macroscopiques

Les essais d'oxydation du HOPG effectués dans ces deux études ont abouti à la connaissance décorrélée des lois cinétiques linéiques et macroscopiques complètes. Ces deux lois cinétiques donnent désormais accès à la quantification de la part de la cinétique linéique dans la cinétique macroscopique. Toutefois, la confrontation de ces deux processus d'oxydation nécessite l'utilisation d'une référence qui se doit d'être la plus élémentaire possible. Un tel choix s'est naturellement arrêté sur la loi cinétique linéique qui caractérise le processus de dégradation le plus élémentaire mis en évidence par ce travail de recherche. La connaissance de la surface réactive prend ici toute son importance, puisque pour être exprimées en vitesses linéiques d'oxydation, les vitesses macroscopiques doivent être rapportées à cette surface réactive (**Relation 5.2**).

### Relation 5.2

$$\left. \frac{dm}{dt} \right)_{ATG} = \rho \cdot \frac{dV}{dt} \equiv \rho \cdot S_{réactive} \cdot \left. \frac{dl}{dt} \right)_{HT-MEBE} = \rho \cdot \psi \cdot S_{géométrique} \cdot \left. \frac{dl}{dt} \right)_{HT-MEBE}$$

avec :  $\left. \frac{dm}{dt} \right)_{ATG}$ , la vitesse d'oxydation massique déterminée en ATG en  $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$  ;

$\rho$ , la masse volumique du HOPG en  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$  ;

$\frac{dV}{dt}$ , la vitesse d'oxydation volumique en  $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  ;

$S_{réactive}$ , la surface réactive en  $\text{m}^2$  ;

$\left. \frac{dl}{dt} \right)_{HT-MEBE}$ , la vitesse d'oxydation linéique déterminée en HT-MEBE en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ;

$\psi$ , le facteur correctif de la surface géométrique traduisant la rugosité de la surface ;

$S_{géométrique}$ , la surface géométrique en  $\text{m}^2$ .

### 2.1. Hypothèses et problématiques générales

Au regard de l'ensemble des résultats présentés jusqu'ici, la comparaison linéique/massique des lois cinétiques d'oxydation du HOPG peut s'envisager en recourant aux hypothèses suivantes :

- L'oxydation macroscopique fait intervenir plusieurs mécanismes réactionnels élémentaires présentant chacun une loi cinétique intrinsèque, dont la composition linéaire aboutit à la loi cinétique d'oxydation macroscopique ;
- Le mécanisme responsable de l'oxydation linéique constitue l'étape limitante du processus d'oxydation prépondérant. L'énergie apparente de la réaction d'oxydation macroscopique doit alors être approximativement égale à celle de la cinétique d'oxydation linéique ;
- La vitesse d'oxydation au niveau des bords géométriques est considérée comme étant égale à la vitesse d'accroissement des figures d'oxydation mesurée dans le **Chapitre III** ;

- La perte de masse est uniquement due à la consommation des bords des plans graphéniques par l'oxygène. Ainsi, en première approximation, seules les surfaces perpendiculaires sont responsables de la perte de masse mesurée.

L'objectif principal de cette partie consiste donc à valider ces hypothèses, validation facilitée par l'utilisation des mêmes échantillons dans les mêmes conditions expérimentales.

## 2.2. Confrontation des deux lois cinétiques : Linéique/Perte de masse

### 2.2.1. Nature des mécanismes mis en jeu

Les résultats obtenus dans les deux précédents Chapitres mettent en évidence l'importance des défauts dans l'initiation des figures d'oxydation. Ils montrent également que la perte du caractère  $sp^2$  des atomes de carbone engagés dans le réseau graphénique et appartenant aux faces prismatiques (configuration zigzag et bateau par exemple) joue un rôle déterminant dans la consommation par l'oxygène des plans graphéniques et par voie de conséquence dans l'accroissement des figures d'oxydation. Ainsi, localement pour un empilement de plans graphéniques quasi-parfait (cas du HOPG), il est possible de considérer les deux principaux mécanismes suivants dans le processus d'oxydation étudié :

- La dégradation des défauts sans distinction car très rapide (énergie d'activation faible) ;
- L'oxydation des atomes de carbone appartenant aux faces prismatiques accessibles par l'oxygène et n'ayant plus une hybridation purement  $sp^2$ .

Même si la surface perpendiculaire ne représente en moyenne que 9 % de la surface totale des échantillons étudiés, la perte de masse se localise presque essentiellement au niveau de cette surface. Elle ne fait alors intervenir que la consommation des bords de plans. En outre, l'activation des défauts est un processus extrêmement rapide, à l'origine des figures d'oxydation. Leur faible densité surfacique permet d'exclure leur contribution à la perte de masse globale. Ces deux mécanismes peuvent alors être considérés comme agissant en parallèle. Ainsi, en première approximation, il devient possible de décorréler ces deux actes élémentaires dans le processus global d'oxydation et de justifier par voie de conséquence, l'utilisation d'une composition linéaire de ces deux mécanismes pour décrire la loi cinétique d'oxydation globale. L'énergie d'activation apparente de cette loi cinétique d'oxydation macroscopique dépend alors directement de la contribution de chacune des deux énergies d'activation relatives à chacun des deux processus élémentaires. La confrontation de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation macroscopique avec celle obtenue précédemment dans le **Chapitre III** doit permettre enfin de statuer sur cette contribution. A titre de rappel, la loi cinétique du processus d'oxydation linéique du HOPG déterminée dans le **Chapitre III** est rappelée par la **Relation 5.3**.

**Relation 5.3**

$$\ln(v)_{HOPG,linéique} = 11.79 + 0.67 \cdot \ln(P_{O_2}) - 26179.20 \cdot \frac{1}{T} \quad \chi^2_{réduit} = 0.99$$

$$k_{0,HOPG,linéique} = 1.3 \pm 0.1 \cdot 10^5 \mu m \cdot s^{-1}$$

$$n_{HOPG,linéique} = 0.67 \pm 0.04$$

$$E_{a,HOPG,linéique} = 218 \pm 7 kJ \cdot mol^{-1}$$

Les énergies d'activation moyennes des deux lois cinétiques sont différentes de seulement 8 kJ·mol<sup>-1</sup>. Comparativement aux données de la littérature, cet écart n'est pas important d'autant plus, que les domaines d'incertitudes des deux valeurs présentent un très bon recouvrement. Cet écart considéré comme non significatif, permet de conclure que les mécanismes à l'origine de l'oxydation macroscopique du HOPG correspondent essentiellement aux mécanismes responsables de son oxydation linéique. Ceci permet d'en déduire que le mécanisme d'oxydation linéique des bords de plan constitue l'étape limitante du processus d'oxydation macroscopique du HOPG, rejoignant ainsi les observations faites dans la **Partie 1.2.** sur la localisation principale de la perte de masse.

En ce qui concerne l'ordre partiel associé à l'oxygène, les valeurs linéique (0,57 ± 0,06) et macroscopique (0,67 ± 0,04) sont elles-aussi différentes et ne présentent aucun recouvrement de leur domaine d'incertitudes respectif. Toutefois, la forte dispersion inhérente à la mesure de ce paramètre mise en évidence dans la littérature (variation entre 0,5 et 1 dans le cas de l'oxydation sous air sec de matériaux carbonés) implique que cette interprétation doit être considérée avec beaucoup précaution.

2.2.2. *Approche comparative globale*

2.2.2.1. Définition de la surface réactionnelle

Comme expliqué précédemment, la comparaison des deux types de vitesses implique la connaissance de la surface réactive pour permettre la transposition des vitesses macroscopiques en vitesses linéiques. Compte-tenu des données accumulées jusqu'à présent et des hypothèses qui ont pu être validées, l'oxydation macroscopique du HOPG se déroule majoritairement au niveau des bords des plans graphéniques et par voie de conséquence au niveau des surfaces géométriques perpendiculaires (**Partie 1.**). Par ailleurs, les bords de plan constituant la surface perpendiculaire ne sont pas parfaitement droits et présentent une certaine courbure assimilable à une rugosité linéique. Cette rugosité est alors responsable d'une augmentation locale de la longueur des bords de plan qui n'est pas prise en compte lors des mesures macroscopiques des géométries de l'échantillon (**Figure 5.9**). L'accumulation de toutes ces rugosités linéiques locales ajoutée aux différents aspects suivants, font que la surface géométrique perpendiculaire sous-estime la surface réactive d'un facteur qu'il n'est pas possible d'obtenir expérimentalement ;

- La présence d'amas de plans au niveau des surfaces perpendiculaires ;

- La présence de fragments déchirés et plissés au niveau des surfaces parallèles ;
- La présence de morphologies en « terrasses » au niveau des surfaces parallèles.

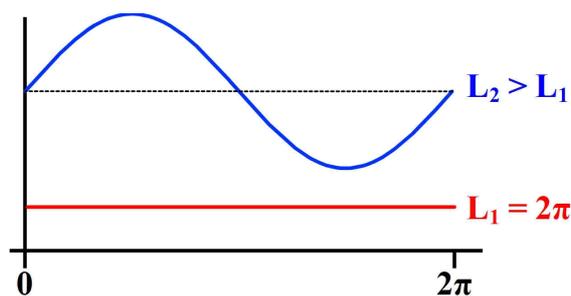


Figure 5.9 : Longueur d'une courbe sinusoïdale et d'une courbe constante sur l'intervalle  $[0 ; 2\pi]$

D'une manière parfaitement logique, la comparaison des deux lois cinétiques exprimées dans les mêmes unités (Figure 5.10) révèle que le rapport de la variation de masse à la surface géométrique perpendiculaire n'est pas satisfaisant. Plus précisément, elles montrent que les vitesses linéiques obtenues à partir des données macroscopiques sont entre 3 et 6 fois plus importantes que les vitesses linéiques brutes, confirmant ainsi l'erreur commise sur l'assimilation, en première approximation, de la surface géométrique perpendiculaire à la surface réactive.

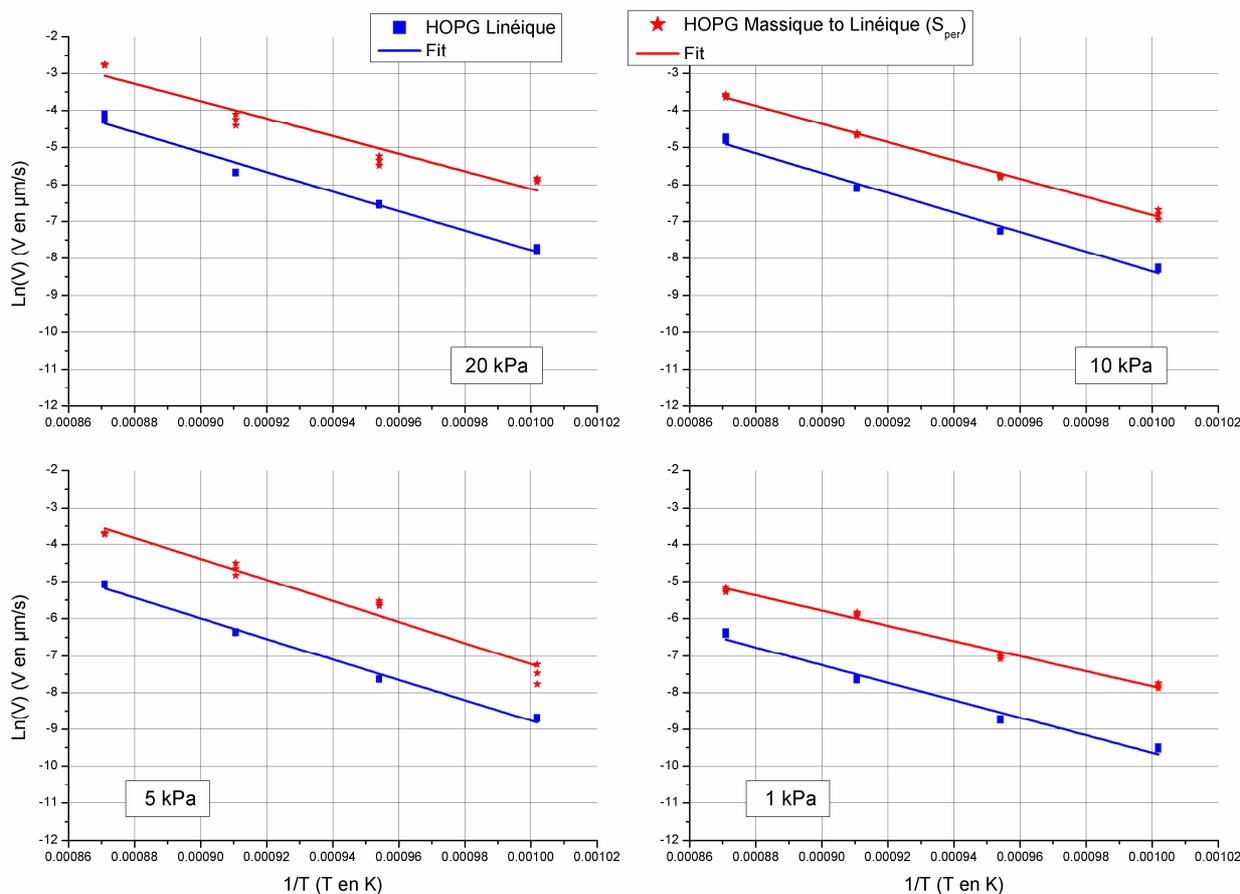
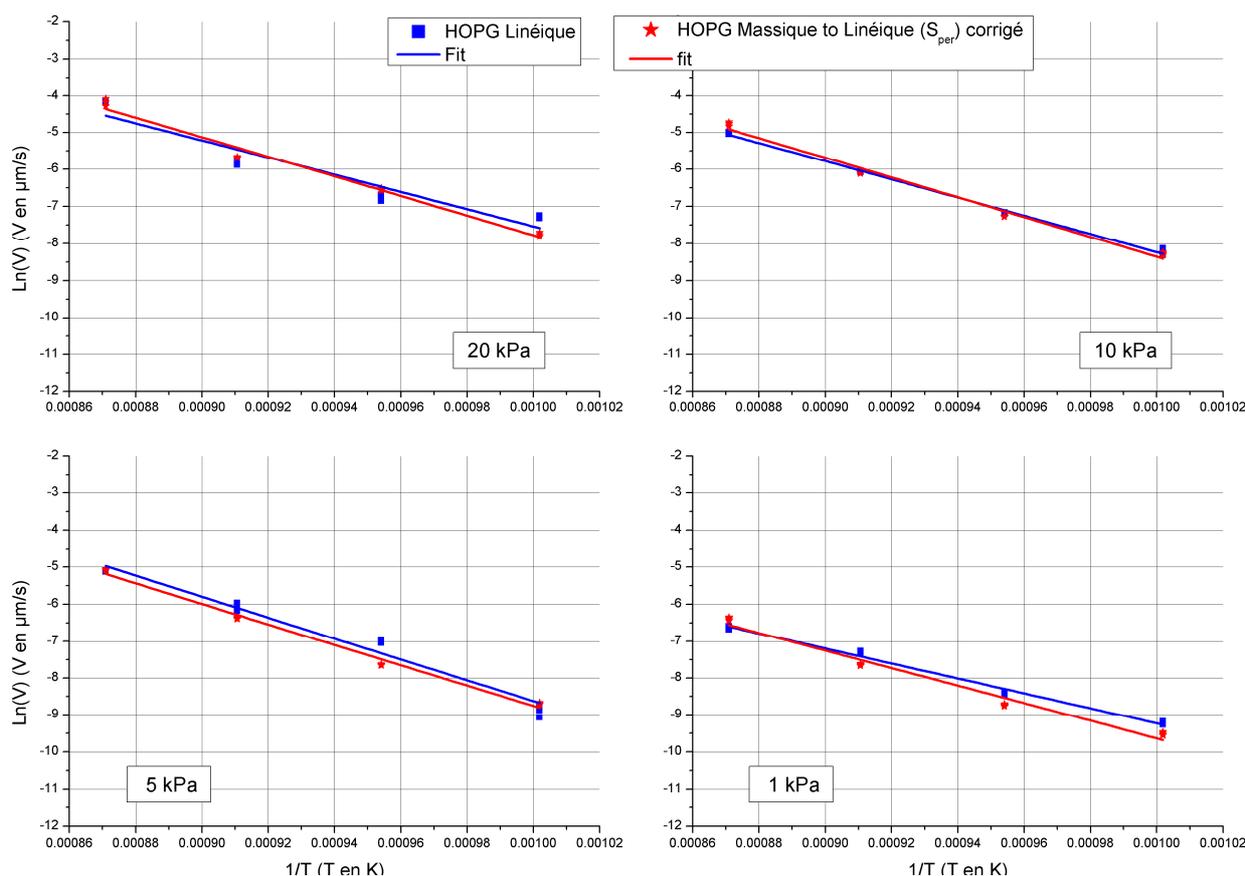


Figure 5.10 : Représentation graphique des vitesses d'oxydation linéiques et macroscopiques retranscrites en linéique (Diviseur =  $S_{\text{perpendiculaire}}$ ) mesurées pour les quatre pressions partielles en oxygène.

Toutefois, compte tenu de l'ensemble des informations recueillies jusqu'à présent et sachant que les deux réponses doivent correspondre, il est possible de corriger chacune des différentes vitesses obtenues afin qu'elles coïncident parfaitement (estimation du facteur  $\psi$  dans la **Relation 5.2**).

### 2.2.2.2. Estimation de l'erreur sur la détermination de la surface perpendiculaire

La correction appliquée à chacune des différentes surfaces perpendiculaires afin de minimiser l'écart entre les vitesses d'oxydation linéiques brutes et les vitesses macroscopiques transposées dans la même unité, aboutit à un facteur correctif moyen,  $\psi$ , de  $4,7 \pm 1,4$ . Cette valeur est obtenue sur l'ensemble des corrections regroupant les différentes températures et pressions d'oxygène considérées. Les vitesses massiques rapportées à la surface perpendiculaire corrigée sont reportés sur les graphiques de la **Figure 5.11**. Plus précisément, ce facteur correctif implique alors que les surfaces réactives réelles sont environ  $4,7 \pm 1,4$  fois plus importantes que les surfaces géométriques perpendiculaires correspondantes. Cette correction n'est pas excessive compte-tenu de la quantité de défauts macroscopiques présents sur l'ensemble de la surface totale (morphologies en « terrasses », amas de plans, ...).



**Figure 5.11 : Représentation graphique des vitesses d'oxydation linéiques et macroscopiques retranscrites en linéique (Diviseur =  $S_{\text{perpendiculaire}}$  corrigée) mesurées pour les quatre pressions partielles en oxygène.**

2.2.2.3. Confrontation avec la littérature

Après application du facteur correctif, il est possible de comparer ces résultats avec ceux de la littérature et notamment à la synthèse réalisée par I. W. Smith<sup>[4]</sup>. La **Figure 5.12** présente la confrontation entre les réactivités intrinsèques obtenues ici et extrapolées à 101 kPa et celles recensées par I. W. Smith pour la même catégorie de matériaux. Le faible écart constaté au niveau des points expérimentaux et des données recueillies par cet auteur conforte la pertinence de cette étude.

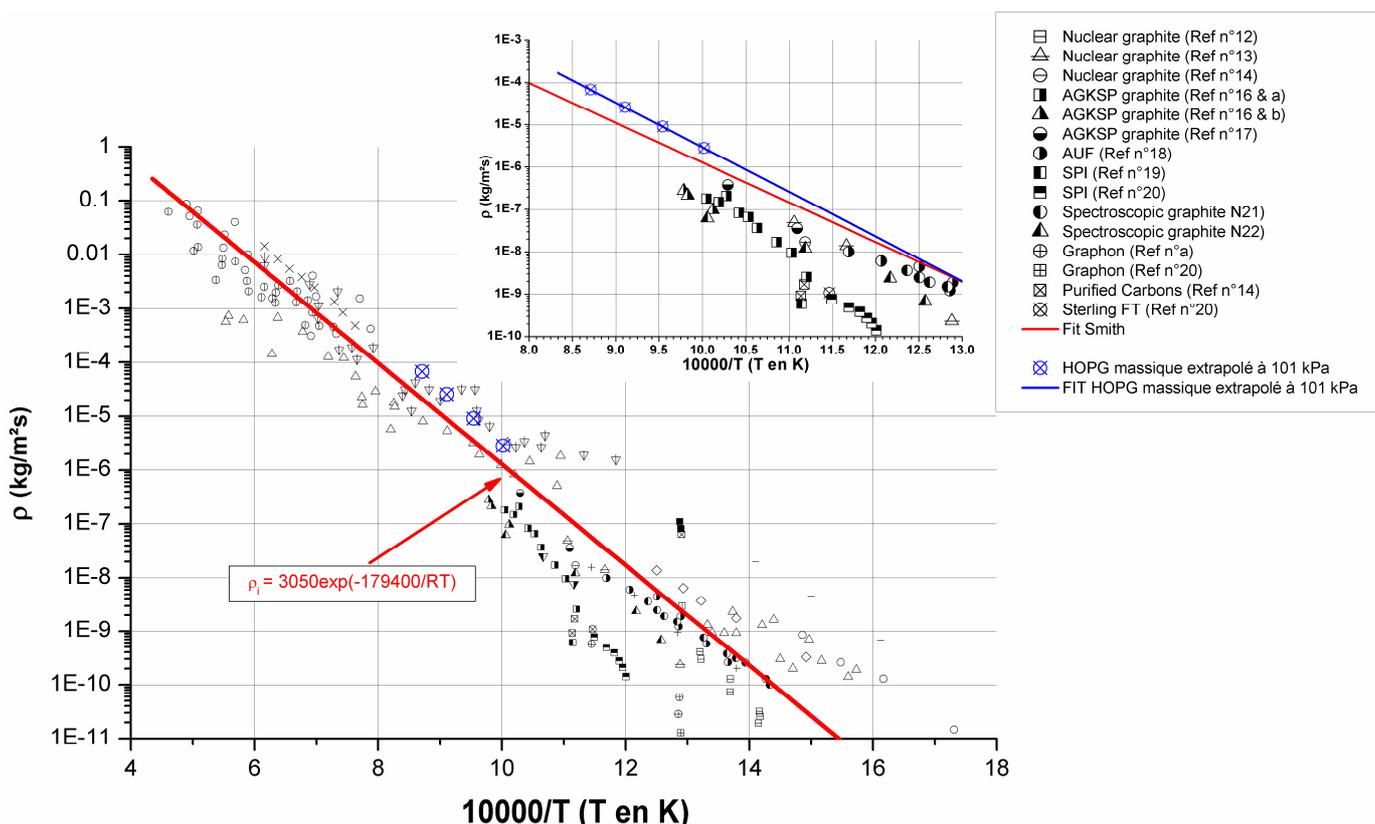


Figure 5.12 : Réactivité intrinsèque de différents graphites et du HOPG déterminée dans cette étude et extrapolé à 101 kPa. (Extrait et modifié de I. W. Smith<sup>[4]</sup>).

2.3. Conclusion

La répétabilité des mesures associée à une étude systématique de l'évolution macroscopique et microscopique des échantillons de HOPG permet de relier l'évolution macroscopique de la perte de masse à l'évolution microscopique de l'accroissement des figures d'oxydation. Ainsi, le mécanisme responsable de l'oxydation linéique des bords de plans graphéniques représente le mécanisme majoritaire de la réaction d'oxydation macroscopique. Cette correspondance ajoutée aux observations qualitatives de la **Partie 1.2.**, montrent la difficulté inhérente à l'estimation de la surface réactive réelle et son importance dans l'exploitation des résultats cinétiques.

### 3. Influence du désordre dans le processus d'oxydation des carbones

Afin d'évaluer l'influence de l'augmentation du désordre structural au sein des matériaux carbonés, il faut recourir à l'utilisation d'un autre type de carbone relativement moins bien organisé : le PyroGraphite (PyG). Comme en témoigne l'étude réalisée dans le **Chapitre II Partie 1.2.**, l'augmentation du désordre vis-à-vis du HOPG est caractérisée par une hausse de la quantité de défauts de type « bords de plans » (spectroscopie Raman), une légère baisse de la densité à  $2,19 \pm 0,01$  ainsi qu'une augmentation du turbostratisme (asymétrie des pics de diffraction associés aux plans (100) et (110)). Par ailleurs, avec le PyG intervient désormais la notion de grain et de taille de domaine cohérent.

#### 3.1. Oxydation macroscopique du PyroGraphite

##### 3.1.1. Description de l'étude

Pour assurer la continuité générale de cette étude et permettre une confrontation pertinente de l'ensemble des résultats obtenus, le suivi ex-situ de l'oxydation macroscopique du PyG a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales et avec le même protocole que celui utilisé précédemment pour l'étude du HOPG. Cette étude se compose donc de 12 essais répétés trois fois et réalisés sur des gammes de températures et de pressions partielles en oxygène comprises respectivement entre 725°C et 875°C, et entre 1 kPa et 20 kPa (**Tableau 5.2**). De la même manière que précédemment, la répétabilité des essais permet une première quantification de l'incertitude relative à chaque mesure, garantissant la pertinence des diverses interprétations réalisées.

N° Essais	PO <sub>2</sub> (kPa)	T (°C)	Nb. Essais	N° Essais	PO <sub>2</sub> (kPa)	T (°C)	Nb. Essais
PyG-55-ATG	20	725	4	PyG-69-ATG	5	725	3
PyG-57-ATG	20	825	3	PyG-70-ATG	5	775	3
PyG-56-ATG	20	775	4	PyG-71-ATG	5	825	3
PyG-58-ATG	20	875	3	PyG-72-ATG	5	875	3
PyG-59-ATG	10	725	3	PyG-63-ATG	1	725	3
PyG-60-ATG	10	775	3	PyG-64-ATG	1	775	3
PyG-61-ATG	10	825	3	PyG-65-ATG	1	825	3
PyG-62-ATG	10	875	3	PyG-66-ATG	1	875	3

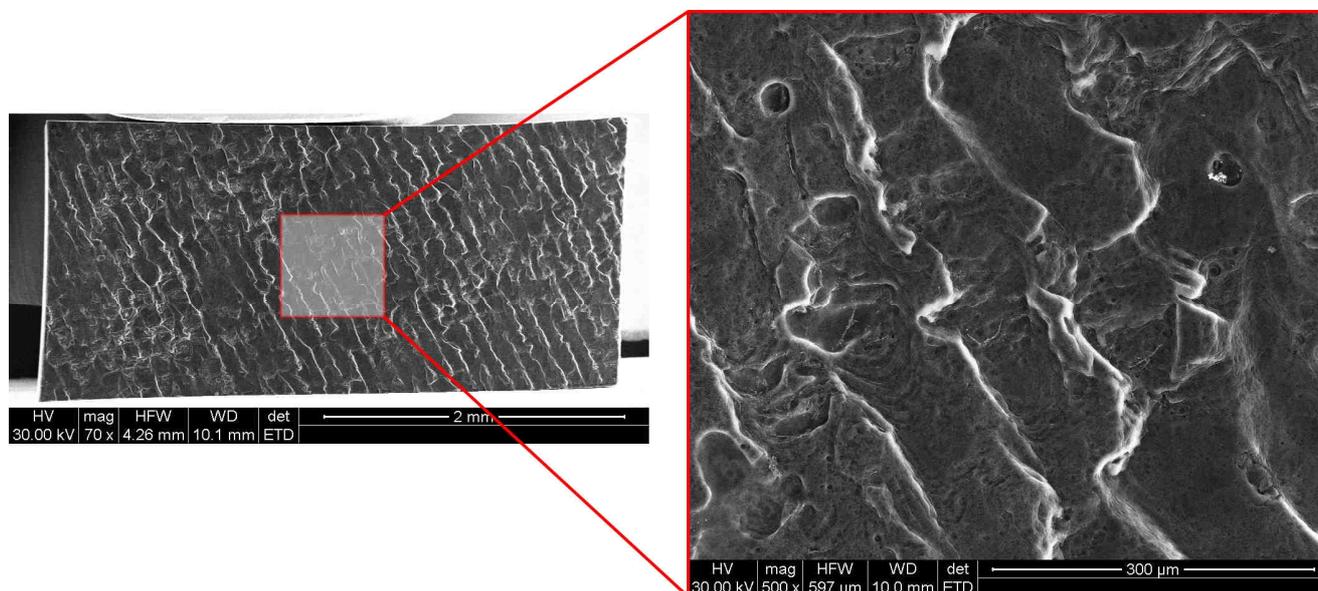
**Tableau 5.2 : Récapitulatif des essais réalisés en ATG sur la caractérisation de l'oxydation macroscopique du PyG.**

Enfin, une observation systématique des surfaces en MEB après chaque phase oxydative est réalisée afin de corrélérer, ici encore, une éventuelle évolution des surfaces et des figures d'oxydation avec la vitesse de perte de masse.

### 3.1.2. Approche qualitative : Evolutions des surfaces

#### 3.1.2.1. Evolutions morphologiques globales

Les essais sont réalisés sur des temps relativement courts afin de minimiser le recul des surfaces géométriques ainsi que le développement de la rugosité. Comme précédemment, cette volonté assure de travailler à surface géométrique quasi constante. Toutefois, si le recul des surfaces n'est pas mesurable par des techniques conventionnelles (microscopies optique et électronique à balayage), les images MEB présentées en **Figure 5.13** permettent de visualiser le développement de cette rugosité. Elle se caractérise par des sillons d'oxydation d'une longueur macroscopique, d'une largeur de quelques dizaines de microns et d'une profondeur de quelques centaines de nanomètres. Cette rugosité se caractérise également par la formation de figures d'oxydation de géométrie et de dimensions variables en fonction des conditions expérimentales.



**Figure 5.13 : Visualisation du développement de la rugosité à la surface d'un échantillon de PyG oxydé à 825°C sous 5 kPa d'oxygène pendant 30 minutes. Images MEB de l'échantillon PyG-71-B-face-1.**

Cette morphologie d'oxydation apparaît dès la première phase oxydative et son évolution au cours des trois phases oxydatives se résume en un recul homogène suivant la direction d'empilement des plans graphéniques. En outre, les oxydations successives n'atténuent ni n'amplifient la perturbation de ce front d'oxydation comme en témoignent les deux images MEB de la **Figure 5.14** prises à différents temps d'oxydation sur l'échantillon PyG-60-face-1 (775°C, 10 kPa d'O<sub>2</sub>). La persistance de ce front d'oxydation perturbé, associée à une structuration davantage fauté, favorisant la percolation des figures d'oxydation, ne permettent aucun suivi dans le temps des figures d'oxydation. Il est alors impossible de remonter à des vitesses d'oxydation linéiques, expliquant pourquoi le comportement thermochimique du PyG a été presque entièrement caractérisé en termes de vitesse de perte de masse.

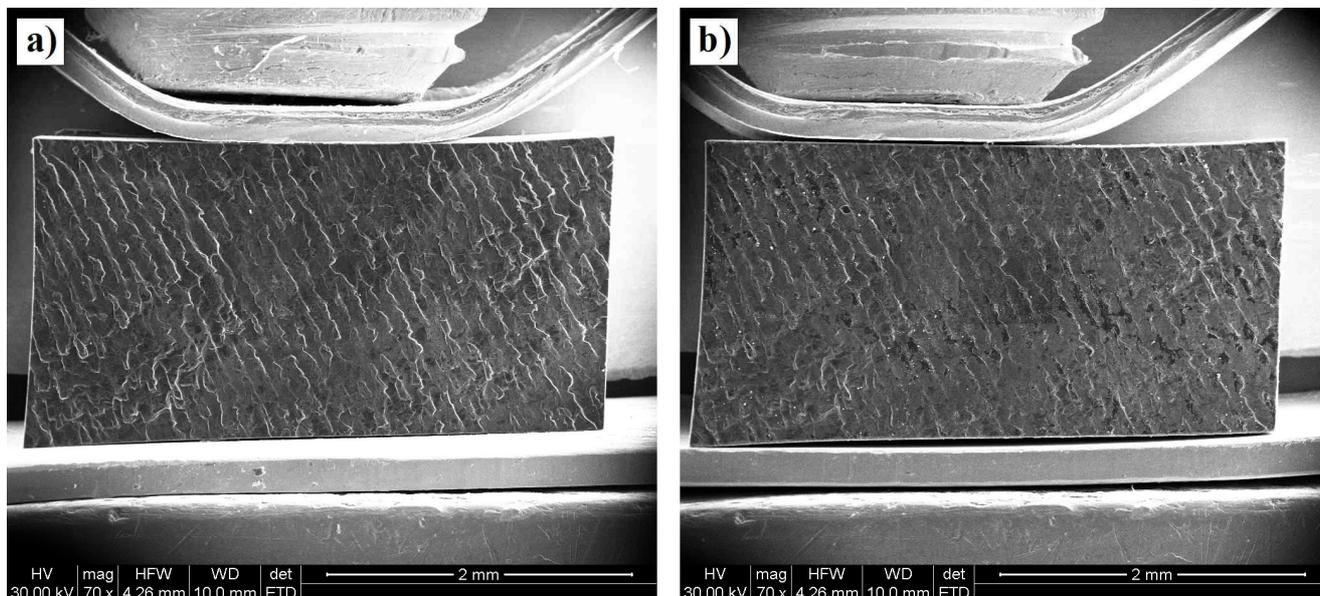


Figure 5.14 : Visualisation de l'évolution des surfaces parallèles de l'échantillon PyG-60-face-1 (775°C, 10 kPa d'O<sub>2</sub>) au cours des trois phases oxydatives : a) après 15 minutes d'oxydation ; b) après 111 minutes d'oxydation.

### 3.1.2.2. Persistance de la transition morphologique hexagonale/circulaire ?

Ces essais ont conduit à la formation de figures d'oxydation caractéristiques de la présence de défauts structuraux unidimensionnels dans la direction d'empilement des plans graphéniques. Cependant, sur les domaines de pressions et de températures étudiés, ces trous se forment et croissent sous une seule et unique morphologie : la morphologie circulaire. Les observations systématiques réalisées en MEB à la suite de chaque essai n'ont révélé aucune figure d'oxydation présentant une morphologie hexagonale ou polygonale. Cette absence peut s'expliquer par un désordre local plus important dans la microstructure du PyG que dans celle du HOPG :

- Apparition et augmentation en spectroscopie Raman des bandes associées aux défauts de type « bords de plan » ;
- Apparition d'une asymétrie des pics de diffraction associés aux plans (100) et (110) synonyme d'un début de turbostratisme ;
- Baisse de la densité et apparition de grains et des joints de grain associés.

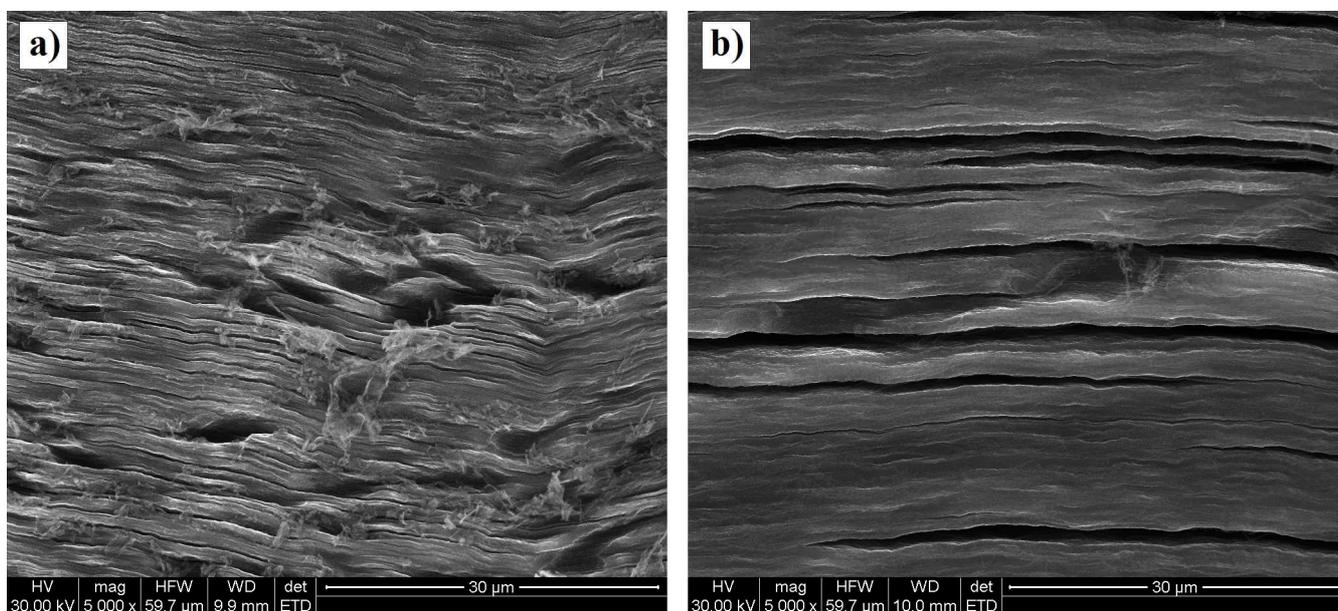
Enfin, compte-tenu des résultats précédents sur la modélisation de l'oxydation linéique des plans graphéniques, l'absence de la morphologie hexagonale (ou polygonale) traduit une densité de défauts structuraux plus importante mais également une extension latérale réduite des domaines cohérents (notions de grains). L'augmentation de la densité de ces défauts (lacunes, carbones ayant perdu leur hybridation sp<sup>2</sup>...) aboutit à de nombreuses ruptures locales du réseau graphénique. La multiplicité de ces défauts, associée à leur percolation rapide conduisent alors à des figures d'oxydation préférentiellement circulaires.

### 3.1.2.3. Qualification de l'oxydation tridimensionnelle

#### 3.1.2.3.1. Texturation tridimensionnelle du PyG

L'observation des surfaces perpendiculaires en MEB offre un aperçu complet de la texturation tridimensionnelle du matériau et plus précisément, de la façon qu'ont les paquets de plans graphéniques de s'empiler les uns par rapport aux autres. De telles observations dont deux exemples sont présentés en **Figure 5.15**, révèlent la présence des deux types de morphologies d'empilement suivants :

- Les zones localement mal organisées : Les paquets de plans présentent des croissances latérales très petites (quelques microns à quelques dizaines de microns). L'agencement global des paquets de plans n'est pas parfait et aboutit à une texturation globale non plane. L'importante densité de jonctions inter-paquets de plans impose une forte densité de défauts très réactifs. La zone est localement plus réactive et la propagation de l'oxydation dans la troisième direction permet de découvrir d'autres défauts entretenant le processus d'oxydation. Cette morphologie correspondant à l'image MEB de la **Figure 5.15 a)** ;
- Les zones organisées à grande distance : Les dimensions latérales des paquets de plans sont plus grandes (quelques centaines de microns), réduisant le nombre de jonctions inter-paquets. L'empilement global des paquets met en évidence une bonne planéité avec quelques décohésions inter-paquets de plans de dimensions variables ainsi que de faibles courbures très localisées. Ces zones sont analogues à celles présentées sur la **Figure 5.15 b)**.



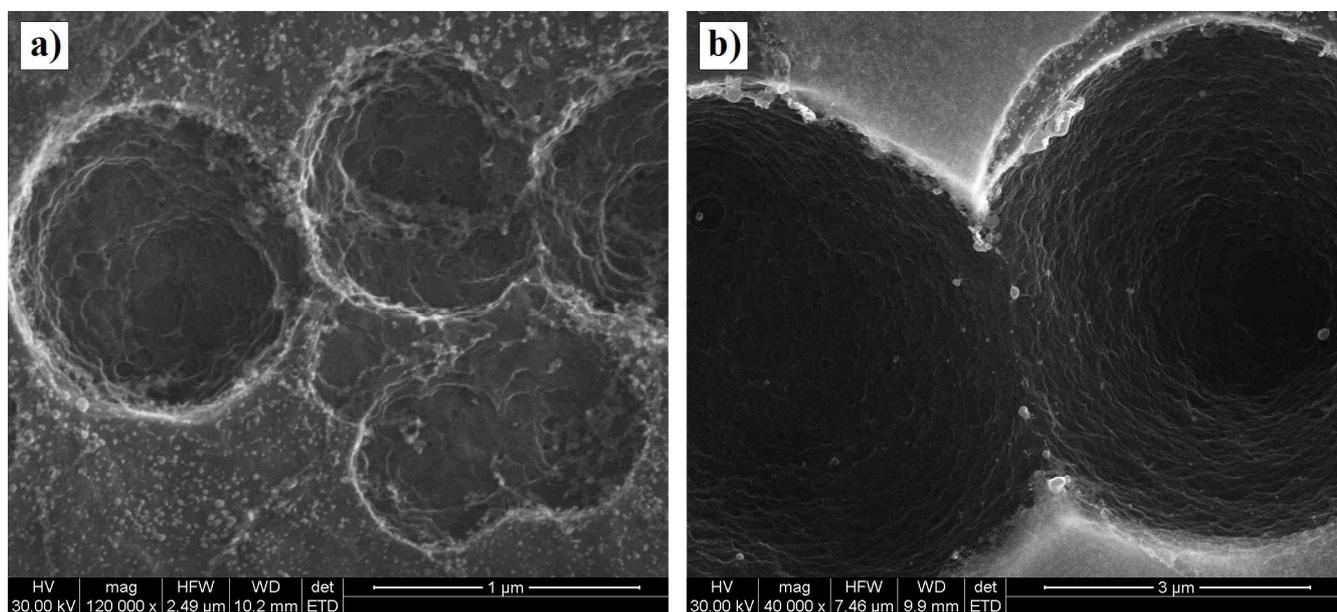
**Figure 5.15** : Visualisation de la texturation selon la direction d'empilement des plans graphéniques : a) Image MEB de l'échantillon PyG-60-C-tranche oxydé pendant 111 minutes à 775°C sous 10 kPa d'oxygène ; b) Image MEB de l'échantillon PyG-66-C-tranche oxydé pendant 102 minutes à 875°C sous 1 kPa d'oxygène.

## 3.1.2.3.2. Aspect tridimensionnel des figures d'oxydation

Les morphologies tridimensionnelles des figures d'oxydation mises en évidence jusqu'à présent traduisent deux types de structurations dans la troisième direction pouvant appartenir à un seul et même échantillon :

- La morphologie fortement cupulaire engendrée par la percolation d'une grande quantité de petits défauts (**Figure 5.16**) ;
- La morphologie en cône tronqué constituée d'une série de disques concentriques de diamètre de plus en plus petit à mesure qu'on pénètre à cœur dans le matériau (**Figure 5.17**).

L'image MEB de la **Figure 5.16 a)** réalisée sur l'échantillon PyG-63-A-face-1 (725°C, 1 kPa d'O<sub>2</sub>, 30 minutes), présente un exemple de percolation d'une multitude de figures d'oxydation submicroniques conduisant à des figures d'oxydation plus importantes et aux formes globalement cupulaires. Le second exemple présenté sur la **Figure 5.16 b)** obtenu sur l'échantillon PyG-61-A-face-2 (825°C, 10 kPa d'O<sub>2</sub>, 5 minutes), révèle, quant à lui, une percolation de deux trous de quelques dizaines de microns de diamètre et de géométrie parfaitement cupulaire. Ici, les marches constituant le profil dans la direction d'empilement des plans graphéniques présentent de faibles épaisseurs et sont relativement mal définies. Ces figures d'oxydation sont alors imputables à la présence de zones localement mal organisées.

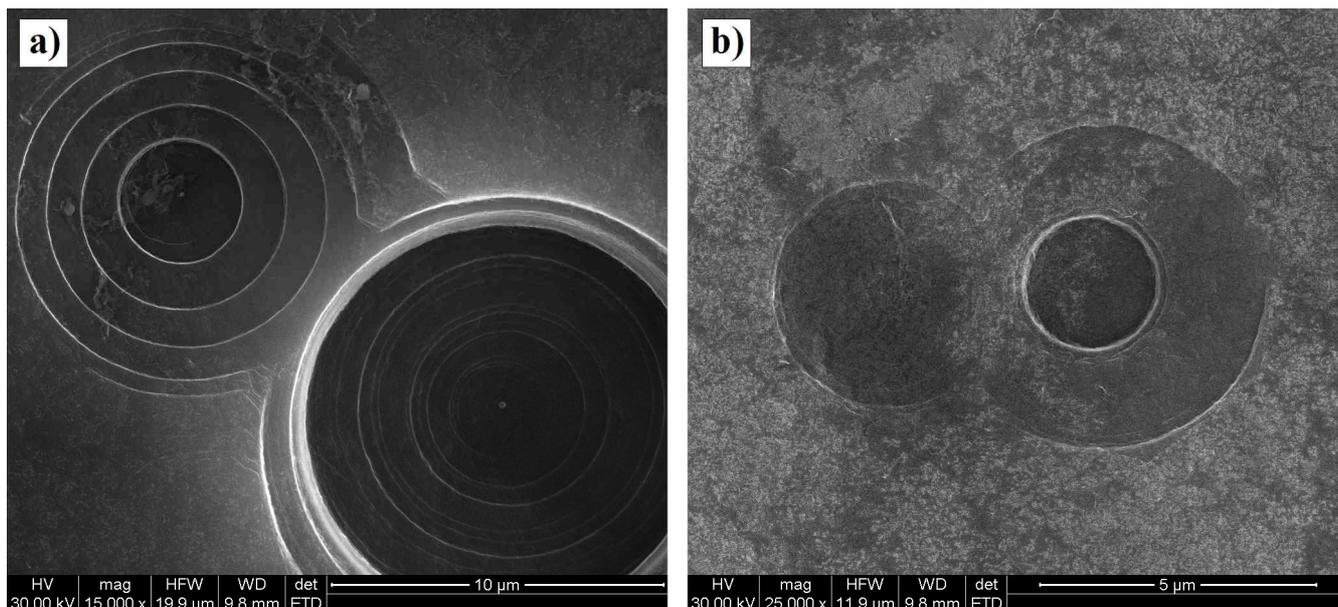


**Figure 5.16 : Visualisation de la morphologie et de la percolation des petites figures d'oxydation : a) Image MEB de l'échantillon PyG-63-A-face-1 oxydé pendant 30 minutes à 725°C sous 1 kPa d'oxygène ; b) Image MEB de l'échantillon PyG-61-A-face-2 oxydé pendant 5 minutes à 825°C sous 10 kPa d'oxygène.**

Les cônes tronqués présentent des extensions dans la direction d'empilement variant plus en fonction de la nature du défaut et de l'empilement des paquets de plans graphéniques que des conditions expérimentales. L'évolution erratique de la profondeur des trous en fonction des conditions expérimentales est visualisable à l'aide des deux images MEB de la **Figure 5.17**. Ces deux exemples mettent en évidence, sur des zones spatiales

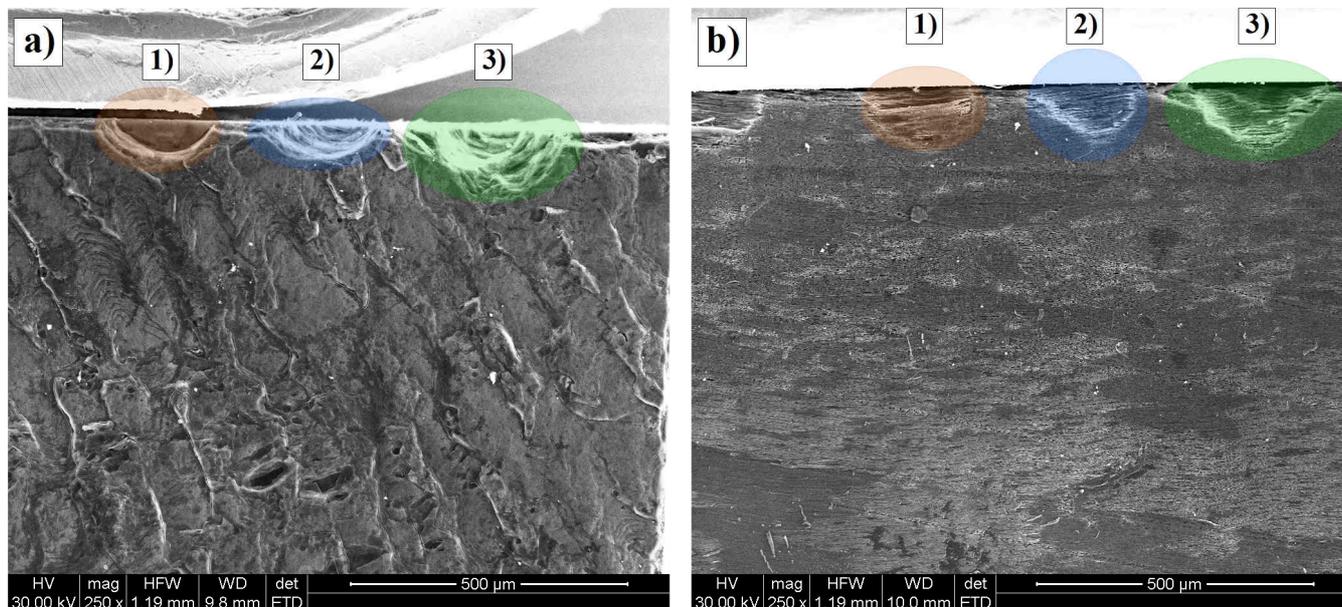
très proches, que la profondeur des trous d'oxydation ne peut pas dépendre uniquement des facteurs expérimentaux (temps, T et  $P_{O_2}$ ). Cette morphologie est par ailleurs, en adéquation avec les secondes zones nettement mieux organisées et plus étendues.

Enfin, contrairement au premier cas, le développement de cette morphologie est à relier aux observations réalisées dans le cas du HOPG (**Chapitre III**). En effet, dans les deux cas, la différence de contraste, synonyme d'une différence nette de profondeur entre deux trous juxtaposés d'extension latérale similaire, implique que la profondeur n'est liée qu'à la présence de paquets de plans cohérents séparés les uns des autres par des distances variables, expliquant les différents retards à la propagation de l'oxydation.



**Figure 5.17** : Visualisation de la morphologie tridimensionnelle des figures d'oxydation : a) Image MEB de l'échantillon PyG-66-C-face-2 oxydé pendant 102 minutes à 875°C sous 1 kPa d'oxygène ; b) Image MEB de l'échantillon PyG-60-C-face-2 oxydé pendant 111 minutes à 775°C sous 10 kPa d'oxygène.

Les deux images MEB de la **Figure 5.18** obtenues à partir de l'échantillon PyG-61-B (825°C, 10 kPa d'O<sub>2</sub>, 20 minutes), complètent ces observations en offrant une visualisation complète de quelques figures d'oxydation. Les figures d'oxydations cerclées en bleu et en vert (**Figure 5.18 a**) et **b**) 2) - 3)) sont de type cupulaire, alors que le trou cerclé en rouge (**Figure 5.18 a**) et **b**) 1)) est davantage de type « cône tronqué » avec un fond plat.

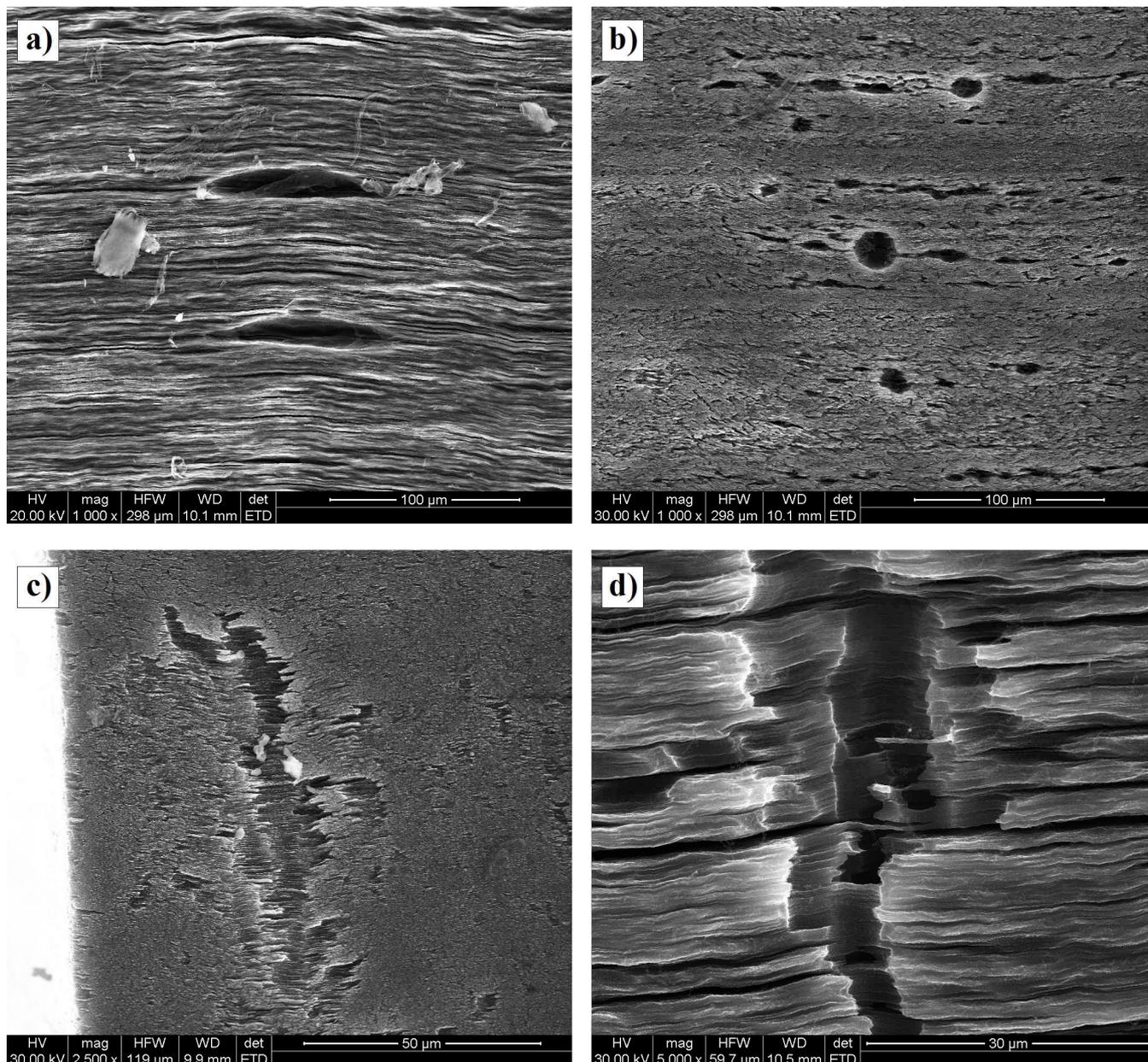


**Figure 5.18** : Image MEB de l'échantillon PyG-61-B oxydé pendant 20 minutes à 825°C sous 10 kPa d'oxygène. a) vue de la face-2 ; b) vue de la tranche-2.

Enfin, la découpe des échantillons lors de leur préparation permet de mettre à nu un certain nombre de défauts structuraux au niveau des surfaces perpendiculaires, visualisables dès la première phase d'oxydation. Les quatre exemples présentés en **Figure 5.19** correspondent à des conditions expérimentales différentes. Ils confirment que les facteurs expérimentaux ne sont pas directement responsables de la morphologie des figures d'oxydation et mettent en évidence les deux structures suivantes :

- La première est constituée de trous de faible étendue (étendue quasi isotrope) et de forme sphérique ou plus généralement lenticulaire (**Figure 5.19 a) et b)**) ;
- La seconde structure est constituée par les trous formant des boyaux ou d'importants canaux dont l'étendue suivant la direction d'empilement est nettement supérieure à l'étendue dans le plan orthogonal (**Figure 5.19 c) et d)**).

Ces quatre exemples finalisent l'observation qualitative réalisée à la surface des différents échantillons de PyG après oxydation. Les formes et les dimensions des figures d'oxydation sont directement liées à la nature ainsi qu'à l'étendue des défauts structuraux à l'origine de chacune des figures d'oxydation. Et si dans certains cas, il est possible de retrouver les évolutions similaires à celles mises en évidence dans le cas du HOPG, il apparaît avec l'augmentation du désordre, d'autres morphologies ainsi que la perte de la transition hexagonale/circulaire.



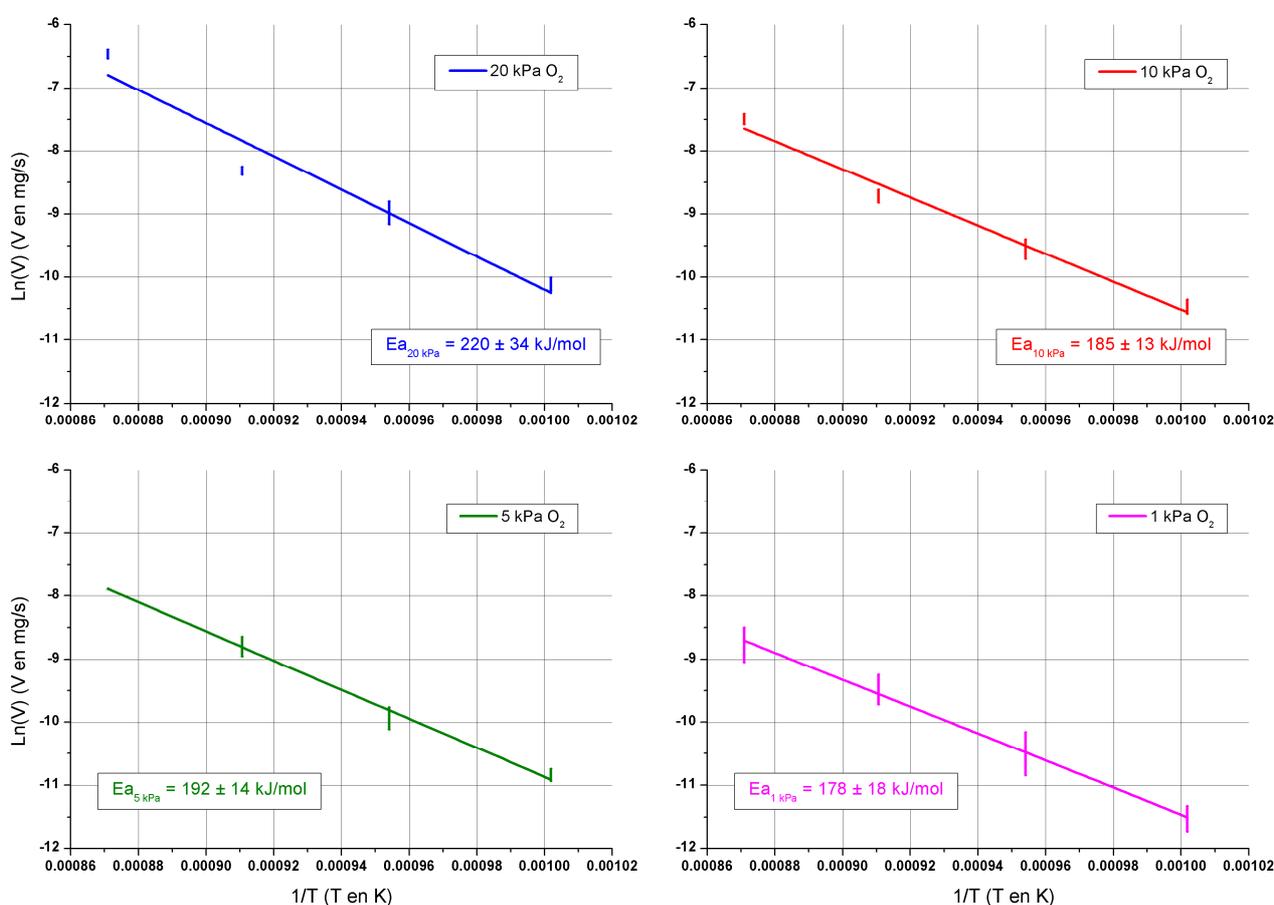
**Figure 5.19 :** Visualisation de la morphologie et de l'étendue spatiale des figures d'oxydation au niveau des surfaces perpendiculaires. a) Image MEB de l'échantillon PyG-58-B-tranche-1 oxydé pendant 15 minutes à 875°C sous 20 kPa d'oxygène ; b) Image MEB de l'échantillon PyG-64-B-tranche-1 oxydé pendant 90 minutes à 775°C sous 1 kPa d'oxygène ; c) Image MEB de l'échantillon PyG-63-A-tranche-1 oxydé pendant 30 minutes à 725°C sous 1 kPa d'oxygène ; d) Image MEB de l'échantillon PyG-72-B-tranche-1 oxydé pendant 30 minutes à 875°C sous 5 kPa d'oxygène.

### 3.1.3. Approche quantitative

Le suivi de l'évolution dans le temps des figures d'oxydation n'est pas permis dans le cas du PyG, dans la mesure où il est impossible de les retrouver d'une phase oxydative à l'autre. C'est pourquoi, l'étude cinétique présentée ci-après ne traite que de l'aspect macroscopique de l'oxydation du PyG.

### 3.1.3.1. Influence de la $P_{O_2}$

La variation de la pression partielle en oxygène entre 1 kPa et 20 kPa n'induit pas de variation logique de l'énergie d'activation comme en témoigne les représentations graphiques des fonctions  $\ln(v) = f(1/T)$  pour les quatre pressions partielles en oxygène ( **Figure 5.20**). Cette énergie d'activation évolue entre 220 (à 20 kPa) et 178 (à 1 kPa)  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Bien que la valeur obtenue à 20 kPa soit relativement plus forte que les trois autres et présente une incertitude deux fois plus importante que les autres, il existe un excellent recouvrement de l'ensemble des domaines d'incertitude. Ainsi, en première approximation et compte-tenu des incertitudes, il est possible de considérer l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du PyG comme étant indépendante de la pression partielle en oxygène.



**Figure 5.20 : Représentation des fonctions  $\ln(v) = f(1/T)$  pour les quatre pressions partielles étudiées. Oxydation macroscopique du PyG – Incertitudes en  $v \pm 1,5\sigma$ .**

### 3.1.3.2. Influence de la température

L'exploitation des courbes  $\ln(v) = f(\ln(P_{O_2}))$  présentées en **Figure 5.21** met en évidence une forte dispersion des valeurs de l'ordre partiel associé à l'oxygène en fonction de la température d'essai. Ce paramètre varie entre 0,37 (à 825°C) et 0,72 (à 875°C) sur le domaine de températures considéré. Plus précisément, les trois premières valeurs se recouvrent parfaitement contrairement à la valeur obtenue à 875°C. Cette valeur trouve cependant un point de recouvrement partiel dès lors que son domaine d'incertitudes est établi en  $\pm 2\sigma$ , ce

qui reste encore acceptable. Ainsi et en première approximation, l'ordre partiel associé à l'oxygène peut être considéré comme étant indépendant de la température.

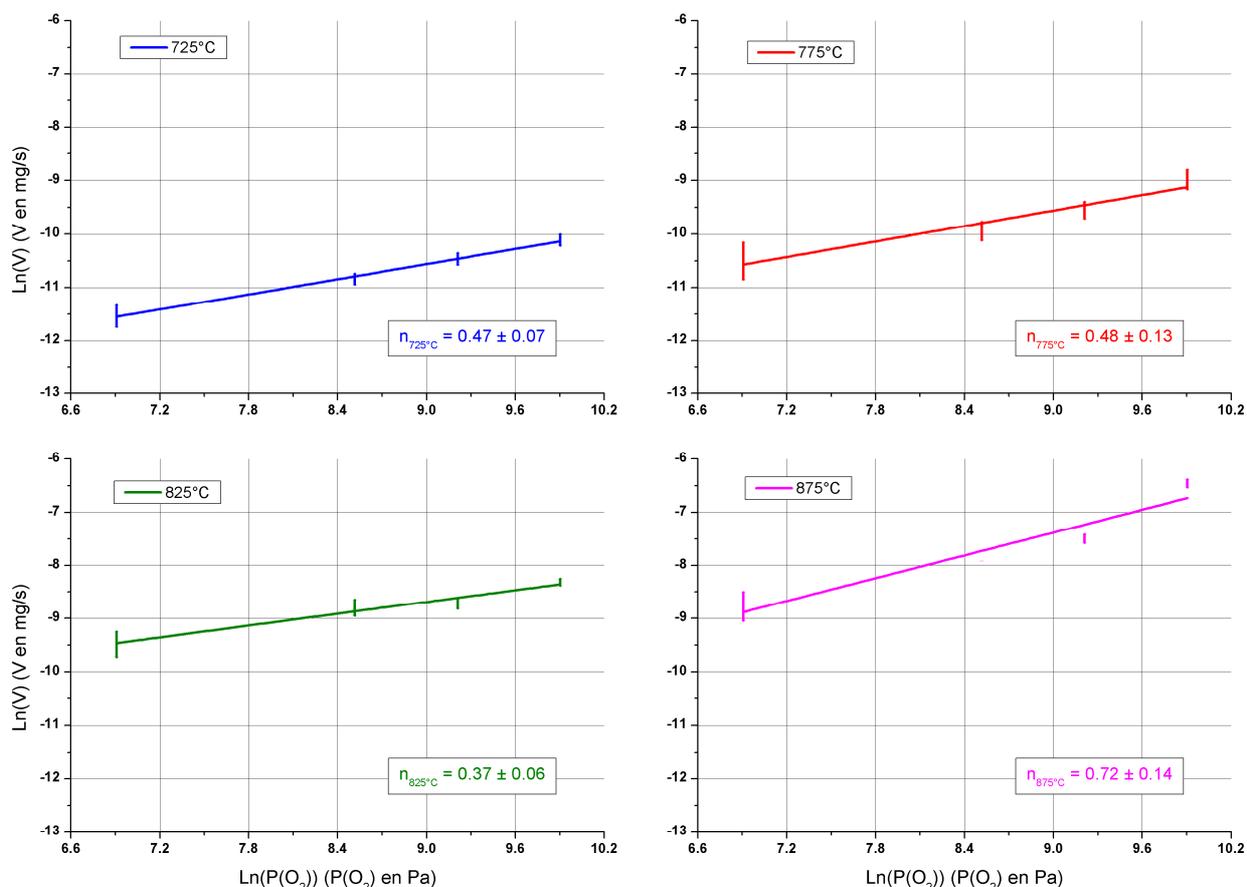


Figure 5.21 : Représentation des fonctions  $\ln(v) = f(\ln(P_{O_2}))$  pour les quatre températures étudiées. Oxydation macroscopique du PyG – Incertitudes en  $v \pm 1,5\sigma$ .

### 3.1.3.3. Expression de la loi cinétique

L'expression complète de la loi cinétique décrivant l'oxydation du PyG sur les plages de pressions partielles en oxygène et de températures allant respectivement de 1 kPa à 20 kPa et de 725°C à 875°C, peut s'écrire sous la forme suivante (**Relation 5.4**). Cette loi cinétique est obtenue avec un  $\chi^2_{réduit}$  de 0,96, justifiant une fois encore l'utilisation d'un modèle de type Arrhenius. Elle présente une énergie d'activation de  $194 \pm 10$  kJ·mol<sup>-1</sup>, un facteur exponentiel de  $3,3 \pm 0,5 \cdot 10^3$  mg·s<sup>-1</sup> ainsi qu'un ordre partiel associé à l'oxygène de  $0,51 \pm 0,05$ .

## Relation 5.4

$$\ln(v)_{PyG,macroscopique} = 8.11 + 0.51 \cdot \ln(P_{O_2}) - 23284.85 \cdot \frac{1}{T} \quad \chi^2_{réduit} = 0.96$$

$$\begin{aligned} k_{0,PyG,macroscopique} &= 3.3 \pm 0.5 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \\ n_{PyG,macroscopique} &= 0.51 \pm 0.05 \\ E_{a,PyG,macroscopique} &= 194 \pm 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 3.2. Quantification de l'influence du désordre sur la cinétique d'oxydation des carbones

## 3.2.1. Confrontation HOPG/PyG

## 3.2.1.1. Oxydation linéique du PyG : Retour sur les essais FIB

Un échantillon de PyG a fait l'objet d'un essai d'oxydation linéique à la suite d'une initiation FIB. Cet essai a été réalisé en même temps que ceux sur le HOPG présentés dans le **Chapitre III** lors de la caractérisation de la transition morphologique inverse. La procédure de sérigraphie et le protocole d'oxydation sont strictement identiques. Cette étude ne comporte qu'un seul essai réalisé pour un unique couple expérimental ( $T = 735^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2} = 140 \text{ Pa}$ ).

Les deux images HT-MEBE de la **Figure 5.22** présentent l'évolution morphologique des 12 trous sérigraphiés par FIB. D'un point de vue qualitatif, cet essai mené dans le domaine d'existence de la morphologie hexagonale, ne conduit qu'à la morphologie cupulaire haute température, confirmant les observations réalisées précédemment. Les contours des différents trous sérigraphiés ne se polygonalisent pas contrairement au HOPG (comparaison avec l'échantillon HOPG-3-FIB). Cette observation est complétée par l'observation des autres figures d'oxydation présentes à la surface de cet échantillon de PyG. Ces figures s'initient de manière circulaire et croissent en gardant cette morphologie. Le passage par une morphologie polygonale n'a été observé à aucun moment. Plus globalement, l'oxydation de cette surface aboutit à la formation d'un grand nombre de cupules s'intersectant et générant une certaine rugosité.

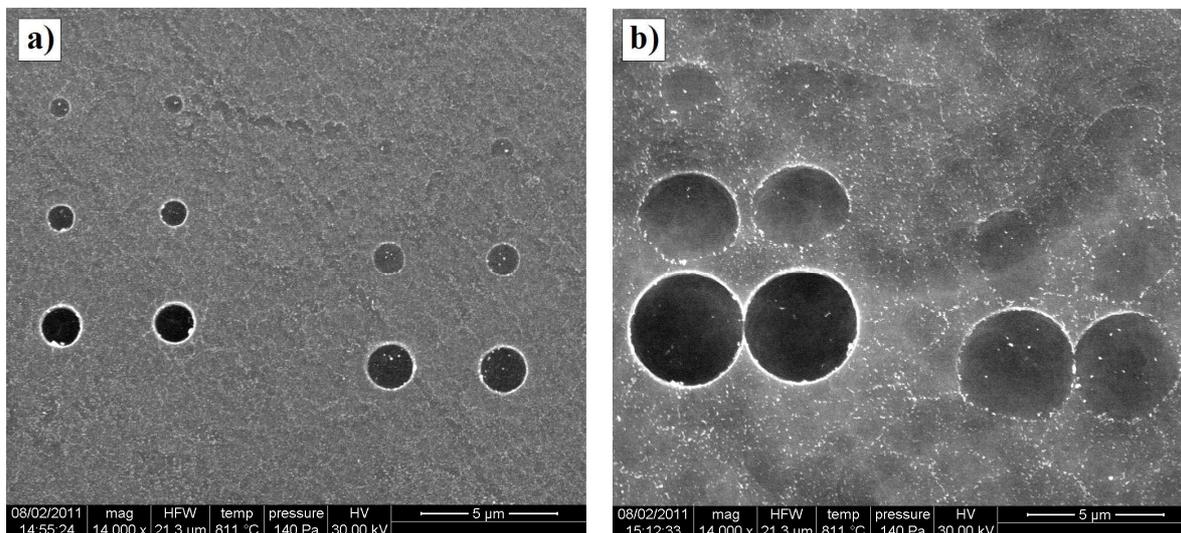


Figure 5.22 : Oxydation en HT-MEBE de l'échantillon PyG-1-FIB à 735°C et 140 Pa d'oxygène ; a) à  $t = 0$  s ; b)  $t = 17$  min.

La mesure de la vitesse d'oxydation linéique pour ces conditions expérimentales particulières a été faite sur les 12 trous FIB ainsi que sur les autres trous générés à proximité, aboutissant à une vitesse d'accroissement linéique du PyG de  $1,12 \pm 0,02 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette vitesse est environ 5 fois plus rapide que la vitesse d'accroissement linéique moyenne obtenue sur le HOPG à la suite des essais en HT-MEBE. Cet unique point a été reporté sur le graphique de la **Figure 5.23** reprenant l'ensemble des vitesses moyennes obtenues avec cette technique de caractérisation (seules les lois obtenues précédemment sont reportées sur ce graphique).

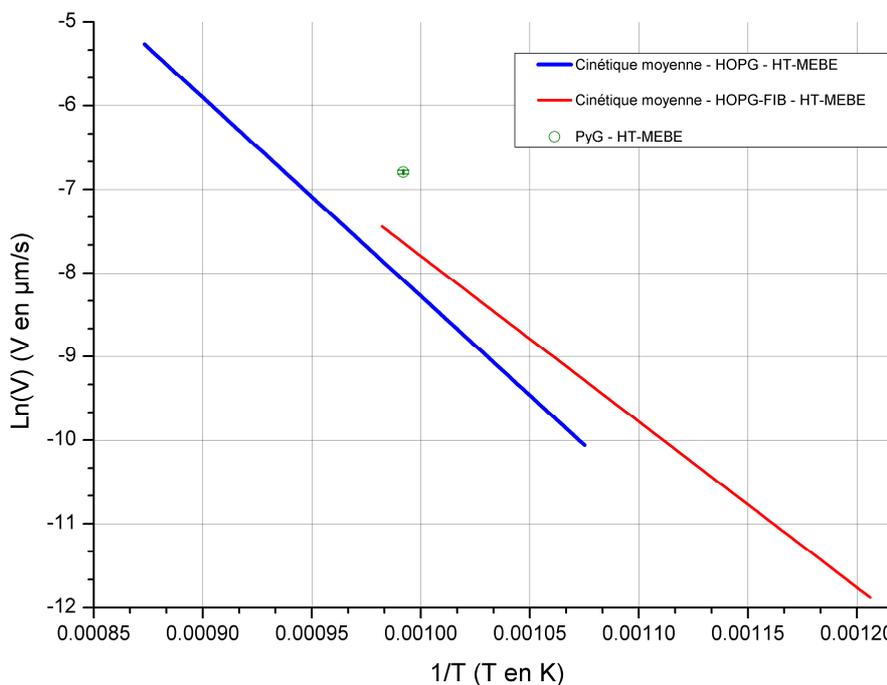


Figure 5.23 : Vitesses d'oxydation linéiques mesurées pour les différents échantillons de HOPG et de PyG oxydés à 140 Pa d'oxygène en HT-MEBE.

## 3.2.1.2. Comparaison et discussion

Les données recueillies sur l'oxydation linéique et massique du HOPG ainsi que sur l'oxydation macroscopique du PyG permettent désormais une première appréciation de l'influence du désordre structural sur la modification des cinétiques d'oxydation. Le premier indicateur de cette influence est contenu dans l'énergie d'activation de chacune de ces trois lois d'oxydation. D'un point de vue purement qualitatif, elle décroît lorsque l'on passe de la cinétique linéique à la cinétique macroscopique du HOPG ( $\Delta E_{a1} = 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), et que l'on passe de cette dernière à son homologue obtenue sur le PyG ( $\Delta E_{a2} = 16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Le changement de matériau introduit une variation de l'énergie d'activation deux fois plus importante. Par ailleurs, le recouvrement des domaines d'incertitudes respectifs à chacune des deux énergies d'activation est très faible ( $\approx 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Ces deux valeurs peuvent donc être considérées comme non similaires.

Cette observation traduit alors des mécanismes d'oxydation différents sans pour autant être radicalement distincts. En effet, la diminution de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation macroscopique du PyG traduit non pas une modification drastique des mécanismes, mais davantage une perte de la prédominance du mécanisme d'oxydation linéique aux profits de l'activation des défauts qui sont de toute évidence, plus nombreux dans le PyG. En effet, si l'on compare l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation macroscopique du PyG à celle de la réaction d'oxydation linéique du HOPG il apparaît alors un écart de  $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cet écart devient conséquent et l'union des deux domaines d'incertitudes n'offre aucun recouvrement, confirmant encore une fois la diminution de la contribution du mécanisme d'oxydation linéique dans le processus d'oxydation macroscopique du PyG.

En ce qui concerne les valeurs des ordres partiels associés à l'oxygène, elles n'évoluent plus de la même façon. Ce paramètre décroît de 0,10 point à la suite du changement d'échelle réalisé sur le HOPG et stagne aux alentours de cette dernière valeur lors du changement de matériau. En outre, les deux valeurs obtenues macroscopiquement ne présentent avec leur homologue linéique qu'un très faible recouvrement. L'interprétation de cette baisse n'est pas évidente compte tenu de la forte dispersion inhérente à ce paramètre. Elle semble cependant confirmer ce qui a déjà été dit précédemment lors de l'étude du changement d'échelle réalisée sur le HOPG : cette diminution traduirait alors une plus grande importance du processus de chimisorption dissociative dans le processus global d'oxydation.

L'influence des défauts sur le comportement thermochimique global des matériaux carbonés peut enfin être caractérisée par la comparaison des vitesses d'oxydation macroscopiques. Pour être pertinente, cette dernière approche nécessite la connaissance de la surface réactive dans le cas du PyG. En première approximation et compte tenu de la rugosité développée au niveau des surfaces parallèles, ces surfaces réactives seront assimilées aux différentes surfaces géométriques totales et non plus uniquement perpendiculaires. Ainsi, la comparaison des vitesses rapportées aux surfaces géométriques totales dans le cas du PyG par rapport aux vitesses macroscopiques rapportées aux surfaces géométriques perpendiculaires corrigées dans le cas du HOPG aboutit à un facteur compris entre 2 et 1,5 sur les domaines de pressions partielles en oxygène et de

températures considérés. Ce facteur n'est pas aussi important que l'aurait suggéré l'écart en termes d'énergie d'activation. En réalité cet écart est compensé par celui sur les facteurs pré-exponentiels.

### 3.2.2. Quelques autres matériaux carbonés : Cas de deux pyrocarbones

D'un point de vue purement qualitatif, l'introduction d'un nombre suffisant de défauts dans la texturation du carbone ainsi que dans le réseau graphénique suffit à diminuer la contribution du mécanisme d'oxydation linéique. La diminution de cette contribution aux profits du mécanisme d'initiation des défauts entraîne la perte de la morphologie hexagonale. La persistance de la morphologie cupulaire, induite par un désordre structural multi-échelle plus important mis en évidence par la caractérisation du PyG n'est pas unique et se confirme pour des matériaux encore moins organisés. A titre d'exemple, d'autres matériaux carbonés ont été étudiés en HT-MEBE dans les mêmes conditions que le HOPG.

Les quatre images HT-MEBE suivantes ont été prises sur des échantillons de pyrocarbone laminaire lisse (**Figure 5.24**) et laminaire rugueux (**Figure 5.25**) après respectivement 2h et 1h30 d'oxydation menée à 635°C (température mesurée à la surface de l'échantillon) et une pression d'oxygène de 140 Pa. Les caractérisations structurales de ces deux matériaux ont été réalisées au sein du LCTS par P. Weisbecker dans le cadre du projet ANR PyroMaN : « Pyrocarbon Matrices Nanotextures » et peuvent être résumées à l'aide du **Tableau 5.3**. Ainsi, outre des densités plus faibles, ces deux matériaux présentent des tailles de domaines cohérents plus petites que celles mesurées sur le PyG et des largeurs à mi-hauteur des bandes D (FWHM<sub>D</sub>) en spectroscopie Raman 3 et 4 fois plus importantes que celles mesurées pour le PyG (le HOPG n'en n'ayant pas). Enfin, il faut préciser que les distances  $d_{002}$  mesurées sont représentatives de matériaux turbostratiques<sup>[8], [9]</sup> et sont plus importantes que celles obtenues pour le PyG et le HOPG. Toutes ces informations structurales montrent que ces pyrocarbones sont d'un point de vue structural, moins bien organisés que le PyG et par voie de conséquence le HOPG.

Echantillon	Densité (g·cm <sup>-3</sup> )	$d_{002}$ (Å)	Lc (nm)	La <sub>10</sub> (nm)	FWHM <sub>D</sub> (cm <sup>-1</sup> )
PyC-LR	2,12 ± 0,01	3,436 ± 0,003	4,1 ± 0,1	4,6 ± 0,3	83 ± 2
PyC-LL	1,93 ± 0,01	3,448 ± 0,003	2,6 ± 0,1	3,3 ± 0,3	109 ± 2

**Tableau 5.3 : Caractérisations structurales des deux pyrocarbones considérés<sup>[10]</sup>. La densité a été obtenue par pycnométrie hélium, les paramètres  $d_{002}$ , Lc et La<sub>10</sub> ont été déterminés par diffraction des rayons X, les largeurs à mi-hauteur de la bande D ont été mesurées sur les spectres Raman.**

Les deux exemples présentés ici confirment que dans la gamme de températures où sont censées croître les morphologies hexagonales, la texturation plus fautive des deux PyC en empêche le développement. En outre, à température d'essai identique, la densité de figures d'oxydation est 100 à 1000 fois plus importante que sur le HOPG ou même le PyG.

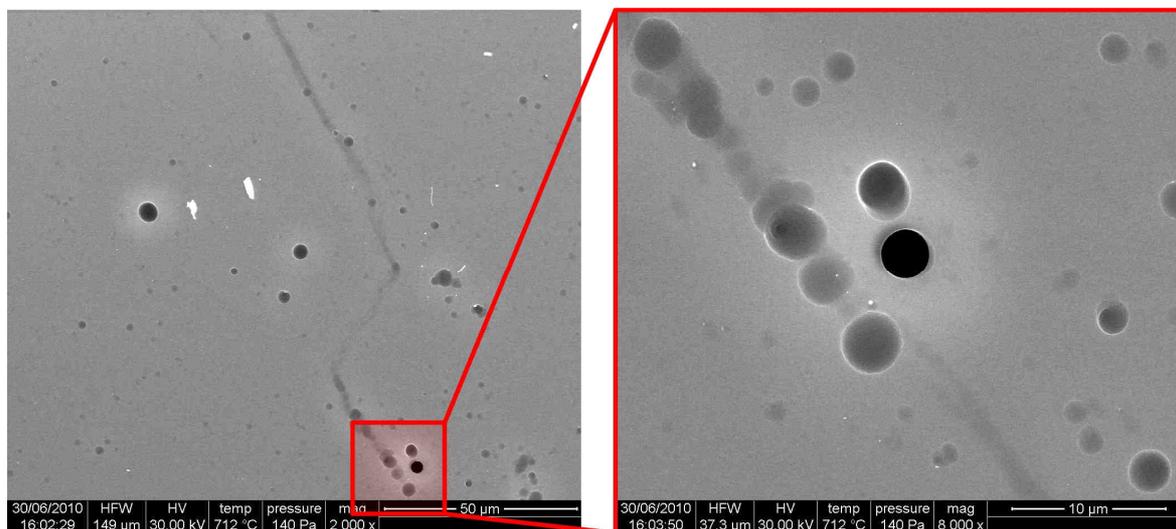


Figure 5.24 : Oxydation (140 Pa O<sub>2</sub>) en HT-MEBE d'un pyrocarbone Laminaire Lisse ( $T_{\text{surface}} = 635^{\circ}\text{C}$ , 1h 30).

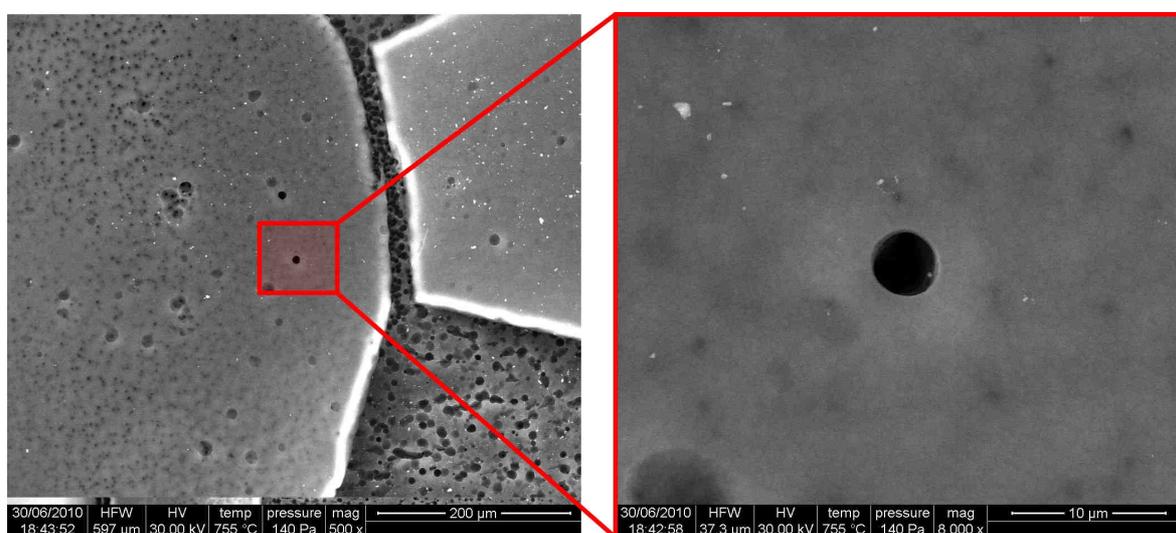
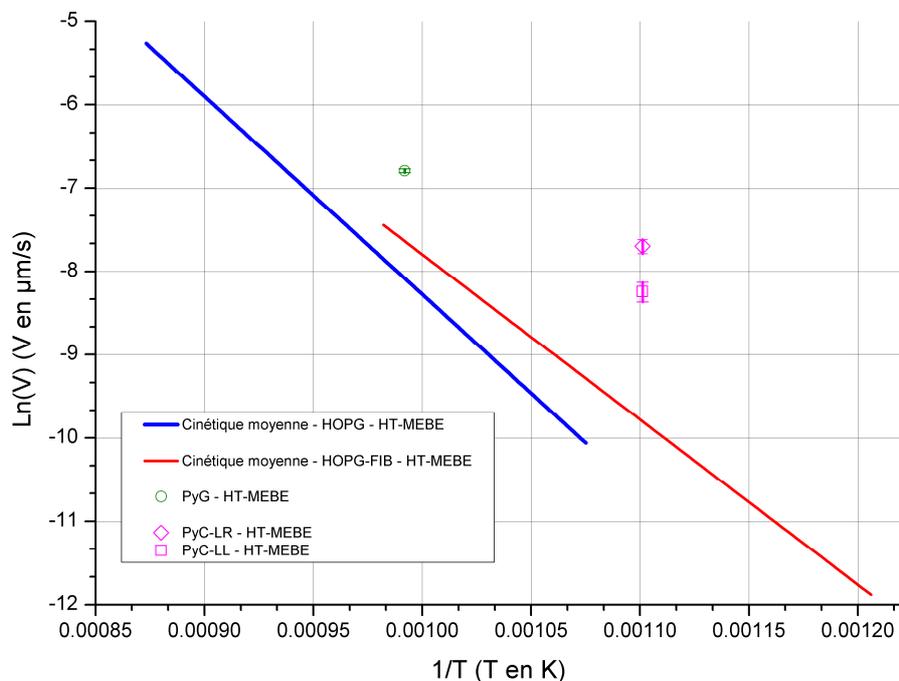


Figure 5.25 : Oxydation (140 Pa O<sub>2</sub>) en HT-MEBE d'un pyrocarbone Laminaire Rugueux ( $T_{\text{surface}} = 635^{\circ}\text{C}$ , 2h).

D'un point de vue cinétique, ces deux matériaux n'ont été caractérisés que sur un seul couple ( $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ), empêchant la détermination de la loi cinétique régissant leur oxydation. Toutefois, les deux vitesses obtenues ont pu être reportées sur le graphique global des essais d'oxydation menés en HT-MEBE à 140 Pa d'oxygène (Figure 5.26). Les rapports de ces deux vitesses par rapport à celle obtenue pour le HOPG en HT-MEBE pour la même température sont respectivement de 17 pour le PyC-LL et de 30 pour le PyC-LR, le PyC-LR s'oxydant presque 1,8 fois plus vite que le PyC-LL. Compte tenu de l'unicité de cette mesure, ce dernier rapport n'est pas représentatif et ne permet pas de statuer sur l'influence de la texturation sur le comportement thermochimique au sein de la classe des PyCs.



**Figure 5.26 : Vitesses d'oxydation linéiques mesurées pour les différents échantillons de HOPG, de PyG et de PyC oxydés à 140 Pa d'oxygène en HT-MEBE.**

La comparaison de ces vitesses avec la littérature est rendue très difficile par l'absence de travaux traitant de l'oxydation simple de pyrocarbones et notamment du suivi in-situ des vitesses linéiques d'oxydation. Plus précisément, la quasi-totalité des études concernant cette classe de carbone a été menée sur matériaux composites et ne traite jamais du comportement thermochimique des différents constituants pris séparément.

### 3.3. Conclusion

L'oxydation du PyG et ponctuellement celles des deux PyCs constituent une étape supplémentaire dans la compréhension de l'influence de l'organisation structurale multi-échelle des carbones sur leur réactivité. Ainsi, l'apparition du caractère turbostratique et de domaines cohérents ( $L_{a10}$  et  $L_c$ ) associée à une augmentation des défauts de types bords de plan, conduisent à une évolution notable des mécanismes réactionnels. Cette évolution se traduit par une baisse significative de l'énergie d'activation associée à la cinétique d'oxydation dans les gammes de pressions et de températures considérées.

## Conclusion

Le changement d'échelle (micro – macro) considéré pour l'étude du comportement thermochimique du HOPG ainsi que l'étude de carbones plus désorganisés sont autant d'éléments de réponse à l'interrogation posée par ce travail de Thèse. Ainsi, les comportements thermochimiques macroscopiques de matériaux relativement bien organisés comme le HOPG, le PyG ou encore les PyCs mettent en jeu différents mécanismes élémentaires comme notamment le processus d'oxydation linéique ou encore l'initiation de l'oxydation à partir de défauts. La considération de ces processus implique alors une description cinétique sous la forme d'une composition linéaire des cinétiques élémentaires. Toutefois, il apparaît, au travers de cette étude, que l'utilisation d'une seule loi d'Arrhenius pour décrire le comportement macroscopique de ces évolutions suffise. La prise en compte de ces différents mécanismes n'est alors que qualitative et permet notamment d'expliquer la décroissance de l'énergie d'activation apparente en fonction de l'organisation structurale. Plus précisément, la prédominance du processus élémentaire de dégradation linéique décroît au profit des autres mécanismes à mesure que la déstructuration croît. Cette relation est également vérifiable de manière plus qualitative par l'augmentation de la densité des figures d'oxydation, le développement d'une rugosité macroscopique plus importante ainsi que la perte définitive de la transition morphologique mise en évidence dans le cas du HOPG.

La compilation de toutes ces observations révèle en outre qu'une telle étude générale ne peut pas se limiter à la caractérisation dissociée de l'influence de l'anisotropie macroscopique ou locale, du turbostratisme, des domaines de cohérence ou encore des défauts révélés par spectroscopie Raman sur le comportement thermochimique de l'ensemble des matériaux carbonés. Elle se doit au contraire d'intégrer toutes ces caractérisations structurales qui sont pour la plupart dépendantes. Cependant, pour des matériaux encore moins bien structurés comme les fibres, les mousses ou encore les carbones isotropes et autres amorphes, ces paramètres structuraux perdent leur sens physique, rendant vaine cette tentative de normalisation.

Enfin, une telle normalisation n'autorise que très rarement la caractérisation du comportement thermochimique d'un composite par la simple somme du comportement de ses divers constituants. Car bien souvent, l'effet synergique recherché par l'utilisation de ces matériaux composites empêche toute description simple du comportement thermochimique global. En effet, les différentes lois cinétiques élémentaires peuvent très bien contribuer en parallèle et/ou en série au comportement thermochimique global. Il existe alors deux solutions pour pallier à ce problème :

- La première essentiellement expérimentale qui ne tient pas directement compte des lois cinétiques élémentaires et qui consiste à refaire une étude cinétique complète du composite ;

- La seconde qui intègre ces cinétiques élémentaires dans un modèle d'oxydation numérique, reproduisant également la structuration du composite. Cette seconde approche constitue l'objet du chapitre suivant.

## Références

- 
- [1] F. Stevens, L. A. Kolodny, T. P. Beebe, Jr., *Kinetics of Graphite Oxidation: Monolayer and Multilayer Etch Pits in HOPG Studied by STM*, Journal Of Physical Chemistry B, 102 (52), 10799-10804, 1998.
- [2] F. Rodriguez-Reinoso, P. A. Thrower, P. L. Walker Jr., *Kinetic studies of the oxidation of highly oriented pyrolytic graphites*, Carbon, 12 (1), 63-70, 1974.
- [3] J. R. Hahn, *Kinetic study of graphite oxidation along two lattice directions*, Carbon, 43 (7), 1506-1511, 2005.
- [4] I. W. Smith, *The intrinsic reactivity of carbons to oxygen*, Fuel, 57 (7), 409-414, 1978.
- [5] F. M. Lang, P. Magnier, S. May, *Proceedings of the Fifth Carbon Conference*, Vol. 1, p. 171, Pergamon Press, Oxford and New York, 1962. (Cité par I. W. Smith<sup>[4]</sup>).
- [6] J. M. Thomas, E. E. G. Hughes, *Localized oxidation rates on graphite surfaces by optical microscopy*, Carbon, 1 (2), 209-210, 1964.
- [7] R. J. Tyler, H. J. Wouterlood, M. F. R. Mulcahy, *Kinetics of the graphite-oxygen reaction near 1000°K*, Carbon, 14 (5), 271-278, 1976. (Cité par I. W. Smith<sup>[4]</sup>).
- [8] R. E. Franklin, *The Structure of Graphitic Carbons*, Acta Crystallographica, 4 (3), 253-261, 1950.
- [9] V. A. Drits, C. Tchoubar, *X-ray diffraction by disordered lamellar structures. Structural characteristics of carbons*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, Chapitre 7, pp. 233-303, 1990.
- [10] P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, H. E. Fischer, V. Honkimäki, M. Lalanne, G. L. Vignoles, *Microstructure of pyrocarbons from pair distribution function analysis using neutron diffraction*, Carbon, 50 (4), 1562-1573, 2012.

# Chapitre VI

*Modélisation macroscopique  
de l'oxydation de matériaux carbonés*



Les résultats apportés par le **Chapitre V** montrent certains des effets de l'organisation structurale sur l'évolution de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation, et cela, pour un certain nombre de matériaux carbonés bien organisés. Ils mettent également en évidence la nécessité de recourir à la modélisation numérique, afin d'anticiper le comportement thermochimique des composites C/C. Par ailleurs, les conclusions apportées à la suite du **Chapitre IV** révèlent les limites du modèle KMC 3D en termes principalement de dimension des échantillons numériques. Ces limites imposent alors le développement d'un nouveau modèle numérique capable de reproduire les évolutions thermochimiques à plus grande échelle. Ce nouveau modèle doit alors intégrer certains aspects comme la réactivité tridimensionnelle, l'isotropie/l'anisotropie de la réactivité inhérente aux différents constituants, l'inhomogénéité du matériau sous forme de plusieurs grains ainsi que la notion d'interface qui en découle. Il doit également fournir, comme le modèle précédent, des réponses en fonction du temps comparables aux données expérimentales, comme l'évolution morphologique et de la perte de masse. Enfin, il doit intégrer les lois comportementales élémentaires déterminées expérimentalement afin de visualiser l'effet des réactivités des différents constituants sur la réactivité globale.

Ce Chapitre traite donc dans un premier temps des choix de modélisation et du développement du modèle d'oxydation macroscopique. Il aborde ensuite les phases de validations afin d'aboutir à un certains nombres de résultats concrets.

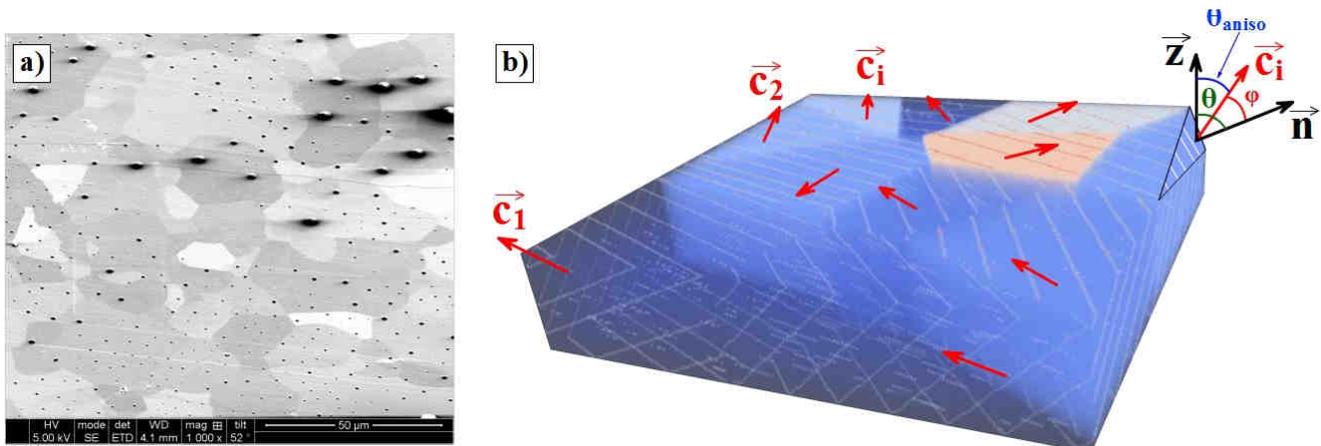
## 1. Conception du modèle numérique

### 1.1. Introduction

La problématique soulevée par cette étude correspond au suivi de l'évolution des surfaces au cours des processus d'ablation et plus particulièrement d'oxydation. L'évolution de ces surfaces est très complexe et dépend d'un certain nombre de paramètres matériaux et environnementaux (nature de la phase oxydante, température, écoulement...). Toutes ces interactions conduisent à la formation et au développement d'une rugosité néfaste au matériau dans le contexte particulier des rentrées atmosphériques. L'objectif premier de ce modèle consiste alors au développement d'un algorithme de suivi du recul de l'interface solide/fluide en fonction des différents facteurs expérimentaux et matériaux, à une échelle largement supérieure à celle des atomes.

L'oxydation macroscopique d'un composite C/C peut se résumer à l'élimination progressive des atomes de chacune des différentes phases le constituant. Toutefois, d'un point de vue purement numérique, la gestion d'autant d'atomes et de leurs interactions n'est pas envisageable et nécessite un changement d'échelle approprié. Le matériau n'est plus géré atome par atome, mais par volumes élémentaires correspondant à une certaine quantité de matière. Cette volonté impose alors le recours à des méthodes « continues », où le motif élémentaire du matériau n'est plus l'atome, mais un petit élément de volume continu appelé « voxel » (VOLumic piCTure ELement). L'ensemble des voxels constitue un domaine de calcul assimilable à une image

3D, correspondant à un ensemble de grains, comme ceux mis en évidence dans les chapitres précédents pour le HOPG (**Figure 6.1 a**) ou encore le PyG.



**Figure 6.1** : a) Cliché MEB de la surface d'un HOPG (HV 5kV, Grandissement x 1 000, tilt 52°) ; b) Matériau numérique construit sur un diagramme de Voronoi aléatoire.

Une telle image repose sur la production d'un diagramme de Voronoi aléatoire qui représente une décomposition particulière d'un espace métrique déterminée par les distances à un ensemble discret d'objets de l'espace, en général un ensemble discret de points. Dans le cas présent, ces points représentent les coordonnées du centre de masse de chacun des différents grains constituant le matériau numérique. L'appartenance des voxels aux différents grains est alors testée par de simples calculs de distance entre chaque voxel et les différents centres de masse. Le centre de masse qui aboutit à la minimisation de cette distance correspond enfin au grain d'appartenance du voxel testé.

Cette représentation (**Figure 6.1 b**) fait alors intervenir les trois angles suivants :

- $\varphi_i(\vec{n}, \vec{c})$  décrit l'angle entre la normale sortante locale à la surface,  $\vec{n}$ , et la direction cristallographique  $\vec{c}$ . Il est compris entre  $-90^\circ$  et  $+90^\circ$  dans la mesure où le vecteur cristallographique  $\vec{c}$  est donné sans sens particulier. Cependant seule sa valeur absolue (entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ ) intervient dans le calcul de la réactivité. Par la suite, cet angle sera noté simplement  $\varphi_i$ . Il ne correspond qu'à la désorientation azimutale de chaque voxel par rapport à l'orientation globale du grain auquel il appartient. La désorientation planaire,  $\delta(\vec{u}, \vec{v})$ , qui a été prise en compte dans le **Chapitre IV**, ne l'est pas dans ce modèle (**Figure 6.2**). Ainsi, la détermination de l'orientation de chaque élément de surface se fait sur un repère orthonormé lié à l'orientation cristallographique locale  $(O, \vec{u}, \vec{v}, \vec{c})$ .
- $\theta_{i, aniso}(\vec{z}, \vec{c})$  décrit l'angle réalisé entre l'axe  $\vec{z}$  du repère orthonormé fixe  $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  et la direction d'anisotropie  $\vec{c}$ . Il varie entre  $-90^\circ$  et  $+90^\circ$  pour la même raison que précédemment ;
- $\theta_i(\vec{n}, \vec{z})$  représente l'angle réalisée entre la normale sortante à la surface locale,  $\vec{n}$ , et la direction  $\vec{z}$  du repère orthonormé fixe  $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ . Il varie également entre  $-90^\circ$  et  $+90^\circ$ .

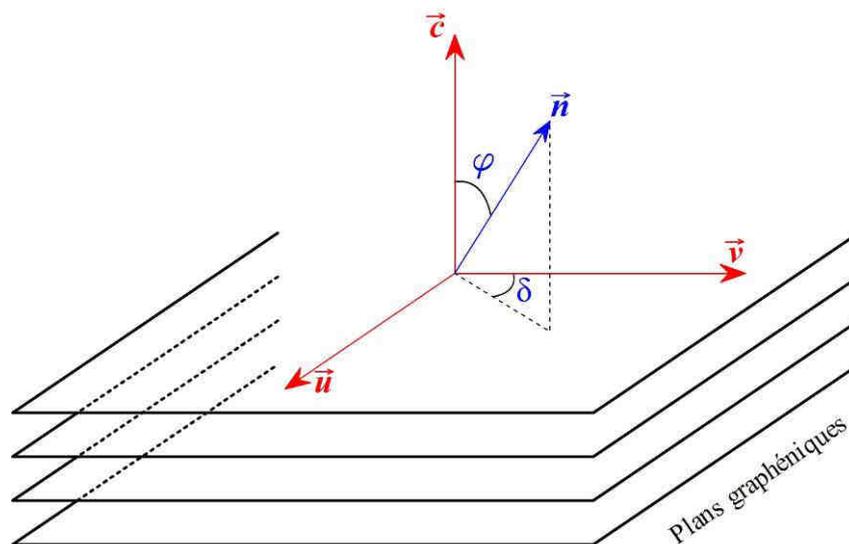


Figure 6.2 : Visualisation de la désorientation azimutale et planaire pour un vecteur surface  $\vec{n}$  quelconque.

Du point de vue numérique, l'intégration de la notion de multi-grain s'apparente à la gestion des plans graphéniques du modèle précédent, justifiant une fois encore le recours à la programmation orientée objet (POO). Ainsi, chaque constituant (ou grain) représente un objet numérique avec son lot de propriétés et de méthodes. Cette approche facilite la gestion globale du matériau multi-grain tout en autorisant le recours à la programmation parallélisée.

Deux classes d'approches sont fréquemment développées pour résoudre la problématique de surfaces récessives, à savoir les méthodes lagrangiennes ou "front tracking" comme la méthode des marqueurs et maillages mobiles, et les méthodes eulériennes ou "front capturing", parmi lesquelles la méthode Volume Of Fluid (VOF) et la méthode Level-Set, (LS)<sup>[1]</sup> sont les plus populaires.

Les approches Lagrangiennes consistent à ensemercer l'interface à l'aide de marqueurs mobiles qui, reliés entre eux, constituent l'interface mobile<sup>[2], [3]</sup>. Les propriétés géométriques de l'interface telles que la courbure ou encore sa normale locale sont déduites de la surface générée par ces marqueurs. En outre, le déplacement de ces marqueurs caractérise le déplacement de l'interface dans le champ de vitesse donné. Ainsi, tant que le champ de vitesse est correctement résolu, cette méthode assure la reconstruction très précise de l'interface au cours du temps. Toutefois, cette technique trouve ses limites lorsqu'il s'agit de prendre en compte des changements topologiques tels que la rupture ou la coalescence des interfaces, nécessitant alors l'introduction d'un paramètre décisionnel d'un changement de topologie relativement difficile à identifier. Par ailleurs, afin d'éliminer les erreurs d'estimation des propriétés de l'interface, cette méthode nécessite une redistribution des marqueurs lorsque certaines zones de surface sont trop riches ou au contraire appauvries en marqueurs.

Les approches eulériennes, bien que moins précises, sont couramment employées pour la résolution de ce genre de problème sur des maillages fixes. Ces méthodes reposent sur le principe du transport d'un scalaire qui correspond dans le cas de la méthode VOF à la fraction de fluide<sup>[4], [5], [6], [7]</sup> et dans celui de la méthode LS<sup>[8], [9], [10]</sup> à la fonction Level-Set dont la surface est une isosurface. Dans la méthode LS, les propriétés géométriques

et la position de l'interface sont aisément déduites, facilitant le calcul des termes décrivant la dynamique de l'interface. Toutefois, cette méthode n'assure pas systématiquement la conservation de la masse du système, nécessitant des corrections locales et des maillages souvent très lourds. L'approche VOF est quant à elle conservative et fait intervenir la reconstruction de l'interface par l'intermédiaire de segments de droites présentant une position et une orientation particulières qu'il faut déterminer. La détermination de ces différentes orientations permet d'assurer le transport de la fraction fluide. Parmi les différents schémas connus, la méthode VOF PLIC (Piecewise Linear Interface Calculation) est basée sur le calcul de la normale à l'interface, qui permet de définir la pente de ces segments de droites<sup>[11], [12]</sup>.

Ce chapitre s'attarde à montrer que cette méthode est compatible avec une résolution du problème de recul des surfaces par un algorithme de type Monte-Carlo Cinétique (KMC). Pour ce faire, il présente les équations décrivant le modèle ainsi que les choix effectués pour la discrétisation et la résolution numérique avant d'aborder les différents résultats fournis par ce modèle numérique.

### 1.2. Présentation du modèle et de sa mise en équation

Le principe de base de l'algorithme développé dans cette partie consiste à modéliser le recul de la surface d'un matériau soumis à des phénomènes thermo-chimiques sans limitation par le transport de réactif. La réactivité locale de cette surface est par ailleurs intrinsèquement anisotrope et dépendante de l'angle,  $\varphi_i$ , réalisé entre la normale sortante de la surface locale et la direction cristallographique  $\vec{c}$  en cette localisation.

Soit une surface mobile fermée  $\Gamma$  définie par l'équation implicite  $S(x, y, z, t) = 0$ , délimitant un intérieur  $\Omega_i$ . La fonction « distance signée à la surface »  $\phi : \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}$  est alors définie de la manière suivante :

#### Relation 6.1

$$\phi(x, y, z, t) = \phi(S(t), t) = 0 \quad \forall t$$

Cette fonction permet d'obtenir un ensemble d'isosurfaces  $\Gamma_k$  aussi appelées surfaces de niveau définies par l'intermédiaire de la **Relation 6.2**.

#### Relation 6.2

$$\Gamma_k = \{ (x, y, z) \mid \phi(S(t), t) = C_k \} \quad C_k \in \mathbb{R}, k \in \mathbb{Z}$$

Pour que la distance soit signée dans les conventions usuelles,  $\phi$  est choisie négative à l'intérieur du domaine  $\Omega_i$  et est donc positive au-dehors. Cette fonction est couramment appelée « fonction Level-Set »<sup>[13]</sup>.

La surface elle-même est donc définie comme l'isosurface de niveau zéro ( $\phi(x, y, z, t) = 0, \forall t$ ). Une propriété de  $\phi$  que n'a pas forcément la fonction  $S$  correspond à  $\|\nabla\phi\| = 1$ . Afin de décrire le mouvement de la fonction Level-Set sur le domaine  $\Omega$ , il est nécessaire de considérer qu'une particule fictive se trouvant initialement sur l'interface doit toujours y rester, impliquant alors la relation de conservation suivante :

### Relation 6.3

$$\left. \frac{d\phi(S(t), t)}{dt} \right|_{\Gamma} = 0$$

Cette formulation étant applicable à toutes les lignes de niveaux (**Relation 6.2**), il est possible de généraliser la **Relation 6.3** de la manière suivante : la **Relation 6.4** représente l'évolution de l'interface sur le domaine  $\Omega$  à partir d'un champ de vitesse donné ou encore l'équation de conservation de la fonction  $\phi(S(t), t)$  dans un repère lié à la vitesse locale.

### Relation 6.4

$$\frac{d\phi(S(t), t)}{dt} = \frac{\partial\phi(S(t), t)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla(\phi(S(t), t)) = 0 \quad \text{avec } \vec{v} = V_c \vec{n}$$

Ici,  $V_c$  désigne la vitesse de consommation du solide. Son module est négatif (il aurait été positif s'il y avait croissance). Cette relation permet de définir les propriétés géométriques de l'interface que sont la normale,  $\vec{n}$ , et la courbure locale,  $\kappa$ , définie à l'interface (**Relation 6.5**).

### Relation 6.5

$$\begin{cases} \vec{n} = \frac{\nabla\phi}{\|\nabla\phi\|} = \nabla\phi \\ \kappa(\phi) = \nabla \cdot \left( \frac{\nabla\phi}{\|\nabla\phi\|} \right) = \nabla \cdot \vec{n} \end{cases}$$

Par ailleurs, la vitesse de consommation peut être fonction de l'angle  $\varphi_i$  réalisé entre la normale sortante à la surface  $\vec{n}$  et la direction cristallographique  $\vec{c}$  du grain.

La réécriture de la **Relation 6.4** par l'introduction des propriétés de la **Relation 6.5** aboutit enfin à l'équation de transport suivante aussi appelée équation Level-Set :

### Relation 6.6

$$\frac{\partial \phi(S(t), t)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \phi = \frac{\partial \phi(S(t), t)}{\partial t} + V_c \frac{(\nabla \phi)^2}{\|\nabla \phi\|} = \frac{\partial \phi(S(t), t)}{\partial t} + V_c \|\nabla \phi\| = 0$$

Un cas particulier pratique et fréquent est celui où la surface est explicite, c'est-à-dire que pour tout couple  $(x, y)$ , il n'existe qu'un point de surface. Dans ce cas,  $h(x, y, t)$  représente la hauteur de ce point particulier (position verticale) et la fonction  $S(x, y, z, t)$  peut alors être exprimée par l'intermédiaire de la

**Relation 6.7 :**

**Relation 6.7**

$$S(x, y, z, t) = h(x, y, t) - z$$

En outre, le gradient  $\nabla \phi$  présente les coordonnées  $\left( \frac{\partial h}{\partial x}, \frac{\partial h}{\partial y}, -1 \right) \sqrt{\left( \frac{\partial h}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial h}{\partial y} \right)^2 + 1}$  et conduit à

la réexpression de la **Relation 6.6 :**

**Relation 6.8**

$$\frac{\partial h(x, y, t)}{\partial t} + V_c \sqrt{\left( \frac{\partial h(x, y, t)}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial h(x, y, t)}{\partial y} \right)^2 + 1} = \frac{\partial h(x, y, t)}{\partial t} + \frac{V_c}{\cos(\theta(\vec{n}, \vec{z}))} = 0$$

Cette expression laisse apparaître un terme en racine carrée qui correspond à l'inverse du cosinus de l'angle  $\theta(\vec{n}, \vec{z})$  réalisé entre la normale locale sortante de la surface  $\vec{n}$  et la direction verticale  $\vec{z}$ .

Toutefois, au lieu d'une fonction distance, l'approche VOF fait intervenir le taux de fluide, qu'il est ici possible de définir par la fonction de **Heaviside** appliquée à  $S$  ou à  $\phi$  (**Relation 6.9**). Cette fonction discontinue est alors nulle pour tout point de  $\Omega$  intérieur à la surface  $\Gamma$  et vaut 1 pour tout point extérieur ou appartenant à cette surface.

**Relation 6.9**

$$\forall (x, y, z) \in \mathfrak{R}^3, H(\phi(x, y, z, t)) = \begin{cases} 0 & \text{si } \phi(x, y, z, t) < 0 \\ 1 & \text{si } \phi(x, y, z, t) \geq 0 \end{cases}$$

Par ailleurs, en adoptant la notation  $\Phi = H(S) = H(\phi)$ , l'équation à résoudre correspond enfin à la

**Relation 6.10.**

**Relation 6.10**

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + V_c \|\nabla \Phi\| = 0$$

### 1.3. Description du modèle et des approximations numériques employées

#### 1.3.1. Généralités et schéma KMC

Le problème présenté ci-dessus est a priori posé sur un domaine de résolution  $\Omega$  continu en espace, avec une évolution continue en temps. Pour effectuer un traitement numérique, il est nécessaire d'apporter une étape de discrétisation. Tout d'abord, le domaine  $\Omega$  est assimilé à une image 3D représentant le matériau numérique, apportant une discrétisation simple et naturelle en espace (**Partie 1.1.**). Ensuite, la discrétisation temporelle du modèle fait appel à la méthode KMC rejection free qui assure la production de réponses comparables aux évolutions expérimentales. Cette discrétisation temporelle des réponses du modèle va de pair avec l'utilisation de lois comportementales expérimentales. Par ailleurs, dans la mesure où les matériaux fortement graphitiques peuvent être schématiquement décrits par des empilements plus ou moins désorientés de paquets de plans graphéniques cohérents, la loi cinétique introduite dans ce modèle correspond à la loi cinétique décrivant le recul linéique des surfaces obtenue à la suite du **Chapitre III**. En outre, la loi d'évolution de chaque voxel doit tenir compte de l'anisotropie locale. Avec ces considérations, il devient possible de décrire le comportement macroscopique du matériau en termes de perte de masse et de morphologie de surface. L'analogie entre les modèles microscopique et macroscopique s'arrête cependant là, puisque les propriétés associées aux environnements pour chaque atome dans le premier modèle ne sont pas transposables aux volumes élémentaires considérés dans ce modèle.

Le principe de l'algorithme KMC rejection-free ou BKL<sup>[14]</sup> a déjà été présenté au cours du **Chapitre IV**. Cette approche est conçue pour que chaque évènement tiré aléatoirement aboutisse nécessairement à une évolution du système<sup>[15]</sup>. Les évènements correspondent ici à des voxels qu'il faut supprimer. Cette sélection nécessite autant de tirages aléatoires qu'il existe de critères de différenciation des voxels. De plus, chaque évènement est associé à une fréquence qui lui est propre. Un élément clé de l'algorithme correspond alors au calcul de la fréquence totale de transformation du système,  $f_{Tot}$ , qui n'est autre que la somme des fréquences de tous les évènements élémentaires possibles. La définition de cette  $f_{Tot}$  dépend désormais des facteurs suivants :

- Le grain d'appartenance avec sa loi phénoménologique propre faisant le lien avec l'expérimentation ;
- L'anisotropie locale ;
- Le voisinage immédiat assimilable à un encombrement stérique.

Bien que cette étape de sélection diffère du modèle précédent, la trame générale est identique. L'algorithme utilisé lors du développement de ce nouveau modèle d'oxydation macroscopique peut alors se décomposer selon les étapes suivantes :

- **Etape 1 (Annexe 5 Partie 1.1)** : Création de l'image, du maillage et détermination des surfaces réactives : initialisation des variables ;
- **Etape 2** : Etablissement des différentes classes d'évènements ;
- **Etape 3** : Tirage d'un nombre aléatoire servant au calcul du temps KMC ;
- **Etape 4 (Annexe 5 Partie 1.4)** : Tirages de nombres aléatoires afin de sélectionner le voxel qui fera évoluer le système ;
- **Etape 5 (Annexe 5 Partie 1.4)** : Réalisation de l'évolution du système ;
- **Etape 6 (Annexe 5 Partie 1.5)** : Incrémentation du temps :  $t_{KMC} = t_{KMC} + \Delta t$  ;
- **Etape 7 (Annexe 5 Partie 1.6)** : Arrêt ou poursuite de la simulation à partir de l'**Etape 2** en fonction des conditions d'arrêt.

Cette partie décrit les choix de calcul pour le développement de l'algorithme KMC. Par ailleurs, l'intégration pratique de ces équations est détaillée en **Annexe 5 Partie 1**.

### 1.3.2. Discrétisation en espace

Le domaine  $\Omega$  est discrétisé sur un maillage régulier cubique simple (**Relation 6.11**) dont chaque volume élémentaire (« voxel ») possède une masse ainsi qu'une surface.

#### Relation 6.11

$$\tilde{\Phi}(x, y, z) = \Phi \left( i = \left\lfloor \frac{xN_x}{L_x} \right\rfloor, j = \left\lfloor \frac{yN_y}{L_y} \right\rfloor, k = \left\lfloor \frac{zN_z}{L_z} \right\rfloor \right)$$

avec :  $N_x$ , le nombre de voxels dans la direction  $\vec{x}$  ;

$L_x$ , la dimension totale du domaine suivant la direction  $\vec{x}$  ;

$\lfloor \cdot \rfloor$ , l'opérateur partie entière est représenté par les crochets bas.

Par la suite, les « tildes » seront volontairement omis.

Les voxels utilisés dans ce modèle représentent des volumes cubiques d'arête  $2d$  où  $d$  représente la demi-distance séparant deux plus proches voisins (**Figure A5.2**).

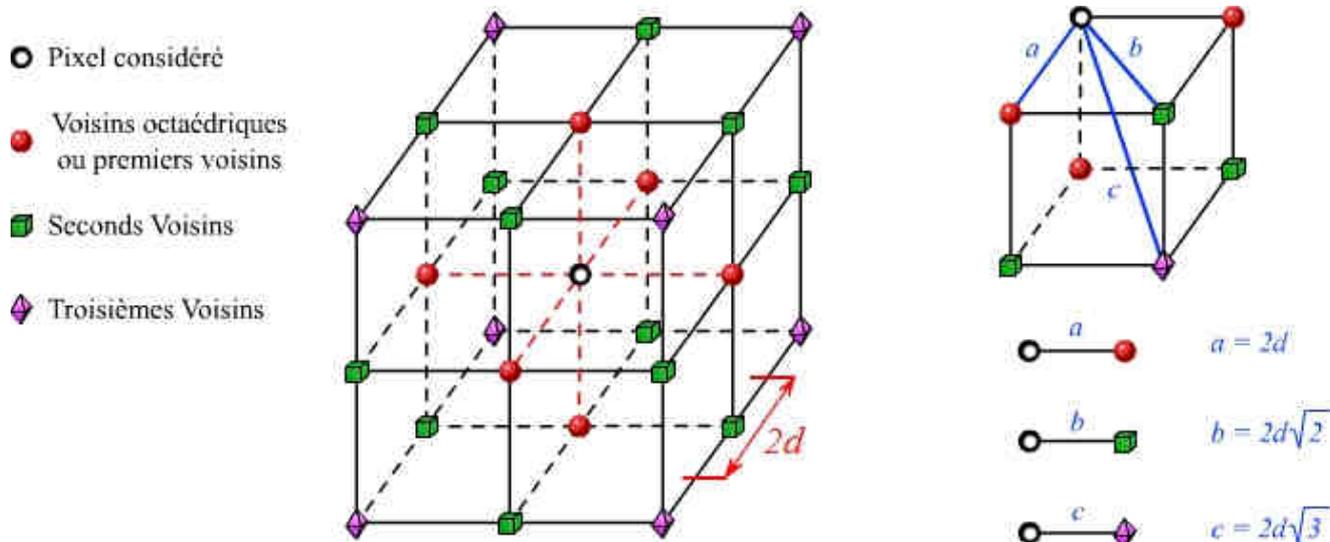


Figure 6.3 : Représentation schématique de l'environnement d'un voxel (au centre du grand cube).

Ces volumes disposent des propriétés du grain auquel ils appartiennent : orientation cristallographique, loi cinétique de consommation (oxydation par exemple), mais également des propriétés locales évoluant en fonction de leur environnement : aire interfaciale, nombre de voisins, courbure locale de la surface, etc ... qui influent sur leur fréquence de consommation. La dégradation du composite numérique se résume désormais à l'élimination progressive de ces différents volumes élémentaires. Sur le plan numérique, cette « élimination » se traduit par la modification du niveau de gris de chaque voxel, passant d'une valeur non nulle pour les phases solides à zéro pour la phase fluide (i.e.  $\Phi = 0$  à  $\Phi = 1$ ).

### 1.3.3. Discrétisation en temps

Une discrétisation temporelle explicite au premier ordre du déplacement de la surface correspond à la **Relation 6.12** :

#### Relation 6.12

$$\Phi(i, j, k, t + \Delta t) = \Phi(i, j, k, t) - \Delta t \cdot V_C(i, j, k, t) \cdot \|\nabla\Phi(i, j, k, t)\| = 0$$

Par ailleurs, la présence du gradient  $\nabla\Phi(i, j, k, t)$ , impose que seuls les voxels appartenant à la surface  $\Gamma$  sont concernés par cette évolution. Ainsi le temps nécessaire à la consommation complète de chacun de ces voxels, explicité par le passage de la fonction  $\Phi(i, j, k, t) = 0$  (phase solide) à  $\Phi(i, j, k, t + \Delta t) = 1$  (phase fluide), est décrit par la **Relation 6.13**.

#### Relation 6.13

$$\Delta t = \frac{-1}{V_C(i, j, k, t) \cdot \|\nabla\Phi(i, j, k, t)\|}$$

Le recours à la méthode KMC rejection-free nécessite la connaissance des fréquences de transformation élémentaire,  $f_{C,i}$ , inhérentes à chaque catégorie de voxel et correspondant à  $f_{C,i} = -V_{C,i} \cdot \|\nabla\Phi_i\|$ . Toutes ces fréquences conduisent par sommation à la détermination de la fréquence totale de transformation du système,  $f_{Tot}$  (**Relation 6.14**).

#### Relation 6.14

$$f_{Tot} = \sum_i f_{C,i} = - \sum_i V_{C,i} \|\nabla\Phi_i\|$$

avec :  $i$ , un index parcourant tous les voxels « de surface ».

Enfin, cette fréquence totale de transformation est indispensable au calcul du pas de temps KMC de la manière suivante (**Relation A5.15**).

#### Relation 6.15

$$\Delta t = \frac{-\ln(P)}{f_{Tot}}$$

avec :  $\Delta t$ , l'incrément de temps KMC (s) ;

$P$ , un nombre aléatoirement tiré avec une distribution uniforme dans ]0 ;1[ ;

$f_{Tot}$ , la fréquence totale de transformation du système ( $s^{-1}$ ).

La détermination de  $f_{Tot}$  passe donc par l'évaluation, en chaque voxel de surface, de la vitesse d'oxydation,  $V_{C,i}(i, j, k, t)$  ainsi que de la norme du gradient  $\|\nabla\Phi_i(i, j, k, t)\|$ .

### 1.3.4. Description de la fréquence totale de transformation du système : $f_{Tot}$

#### 1.3.4.1. Approximation de la norme du gradient $\|\nabla\Phi_i(i, j, k, t)\|$

Une première approximation de la norme du gradient se réduit à  $\|\nabla\Phi_i(i, j, k, t)\| = \frac{\xi}{2d}$  (où  $\xi$  représente un facteur numérique), quel que soit le voxel de surface considéré. Cependant, à cause de la discrétisation choisie (**Annexe 5 Partie 1.1.**), il est nécessaire de faire intervenir la courbure locale de la surface  $\Gamma$ , puisqu'elle permet de tenir compte de l'évolution de la réactivité locale des voxels en fonction de leur environnement stérique et de leur exposition au flux oxydant. De ce fait, un voxel n'a pas la même réactivité s'il appartient à une arête, à un sommet ou à une face du cristal. La fonction choisie pour approximer ce gradient est la suivante :

**Relation 6.16**

$$\|\nabla\Phi(i, j, k, t)\| \cong \frac{\zeta(s)}{\psi(s)} \cdot L_2(s) \cdot H(6-s)$$

avec :  $s \in [0; 6]$ , le nombre de premiers voisins solides ( $\Phi = 0$ ) du voxel considéré. Dans le cas où  $s = 6$ , le voxel est considéré comme étant trop lié au cœur du matériau et ne présente alors aucune réactivité, le terme  $H(6-s)$  permet de gérer cet aspect ;

$\psi(s) = (6-s) \cdot S_{elem}$ , la fonction décrivant l'évolution de la surface d'un voxel exposée au flux oxydant en fonction du nombre  $s$  de premiers voisins, (*Annexe 5 Partie 1.2.3*) avec  $S_{elem} = 4d^2$  ;

$\zeta(s) = d\sqrt{\min(6-s, 4)}$ , la fonction d'évolution de l'avancée linéique du front d'oxydation en fonction du nombre  $s$  de premiers voisins (*Annexe 5 Partie 1.2.3*). Cette évolution est discrétisée de la manière suivante.

**Relation 6.17**

$$\zeta(s) = \begin{cases} 0 & \text{si } s = 6 \\ d & \text{si } s = 5 \\ d\sqrt{2} & \text{si } s = 4 \\ d\sqrt{3} & \text{si } s = 3 \\ 2d & \text{si } s \leq 2 \end{cases} \quad \text{avec } d, \text{ la demi-distance entre deux voisins octaédriques (Figure A5.2)}$$

$L_2(s) = \exp\left(\frac{(5-s)}{\beta}\right)$ , la loi de pondération de la réactivité en fonction du nombre de voisins octaédriques et  $\beta$ , un facteur d'encombrement stérique positif. Cette loi traduit la croissance de la réactivité des voxels avec la diminution du nombre  $s$  de premiers voisins.

Avec ces notations, la **Relation 6.16** peut être réécrite de la manière suivante :

**Relation 6.18**

$$\|\nabla\Phi(i, j, k, t)\| \cong \frac{\sqrt{\min(6-s, 4)}}{(6-s) \cdot 4 \cdot d} \cdot \exp\left(\frac{(5-s)}{\beta}\right) \cdot H(6-s)$$

Dans un premier temps, cette expression ne tient pas compte de l'influence des seconds et troisièmes voisins. Cette approche plus complète est détaillée dans l'*Annexe 5 Partie 1.3.2*.

 1.3.4.2. Evaluation de la vitesse de consommation  $V_{C,i}(i, j, k, t)$ 

Les résultats apportés jusqu'à présent ont révélé que l'oxydation sous air sec de matériaux carbonés relativement bien organisés réalisée perpendiculairement à la surface d'un plan graphénique se fait avec une vitesse de récession inférieure à celle dans le plan. Ainsi, les surfaces locales dont le vecteur normal sortant,  $\vec{n}$ ,

est colinéaire au vecteur cristallographique,  $\vec{c}$ , sont moins réactives que les surfaces locales présentant un vecteur normal sortant qui lui est orthogonal.

L'objectif premier de l'algorithme développé dans ce chapitre consiste à modéliser l'évolution de la réactivité des voxels de surface en fonction de l'anisotropie locale et notamment en fonction de la désorientation locale de la surface exposée au flux oxydant,  $\varphi_i$ , par rapport à la direction cristallographique,  $\vec{c}$ , du grain auquel appartient cette surface. Or, si les réactivités dans les directions perpendiculaire et parallèle à cette direction cristallographique sont connues, il n'en va pas de même pour l'évolution de cette réactivité entre ces deux extrêmes. L'interpolation choisie pour exprimer cette évolution est retranscrite par l'intermédiaire de la **Relation 6.19**.

**Relation 6.19**

$$V_c(\varphi_i) = -Arr_{//} \cdot \exp\left(H(s_i - 3) \cdot \frac{|\varphi_i| - 90}{\alpha}\right) = -Arr_{//} \cdot L_1(\varphi_i)$$

avec :  $Arr_{//}$ , la cinétique d'oxydation linéique planaire déterminée dans le **Chapitre III** (en  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) avec

$$Arr_{//} = k_{0,//} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,//}}{R \cdot T}\right) \cdot P_{O_2}^{n_{//}} ;$$

$L_1(\varphi_i)$ , la loi de pondération de la réactivité en fonction de la désorientation de la surface  $\varphi_i$  et  $\alpha$  un facteur d'anisotropie. Dans le cas où  $\varphi_i$  est nul, la consommation du matériau se fait dans la direction parallèle, donnant une relation entre  $\alpha$  et les deux constantes de réaction  $Arr_{\perp}$  et  $Arr_{//}$  :

**Relation 6.20**

$$Arr_{\perp} = Arr_{//} \cdot \exp\left(-\frac{90^\circ}{\alpha}\right) \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = \frac{90^\circ}{\ln\left(\frac{Arr_{//}}{Arr_{\perp}}\right)}$$

Il est à noter que l'inverse de ce facteur d'anisotropie  $\alpha$  peut varier entre  $+\infty$  (lorsque  $Arr_{\perp} = 0$ ) et  $-\infty$  (lorsque  $Arr_{//} = 0$ ) en passant par 0 (lorsque  $Arr_{\perp} = Arr_{//}$ , isotropie). Ce facteur n'a donc pas le même domaine de variation que  $\varphi_i$ . Ce facteur, qui est donc une mesure de l'importance de l'anisotropie, est une caractéristique du grain auquel appartient le voxel. Dans le cas du graphite, il est toujours positif ou nul ( $Arr_{\perp} \leq Arr_{//}$ ).

Il reste à déterminer en chaque voxel de la surface l'expression de la normale locale sortante  $\vec{n}$ . La considération d'un voisinage en 26-connexité explicitée dans l'**Annexe 5 Partie 1.2.2** trouve alors tout son intérêt. La détermination de ce vecteur en chaque voxel de la surface réactive est faite très simplement par

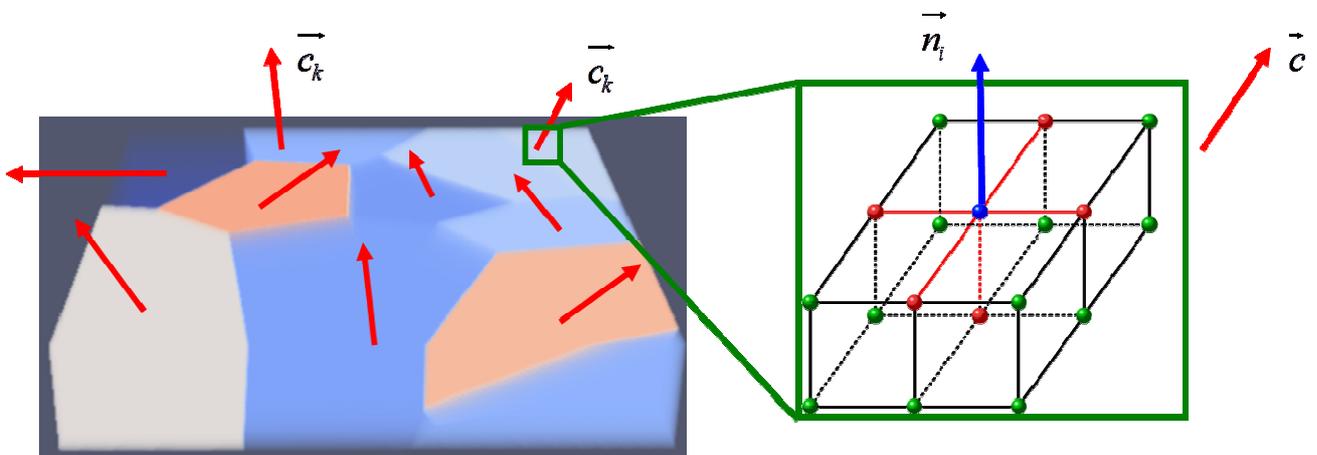
l'intermédiaire de la **Relation 6.21**. Elle correspond à la sommation normée de l'ensemble des vecteurs pointant vers ce voxel et partant de ses différents voisins qui n'appartiennent pas encore à la phase fluide.

**Relation 6.21**

$$\vec{n}_i = \frac{\sum_{j=1}^{26} (1 - \Phi_j) M_j O_i}{\left\| \sum_{j=1}^{26} (1 - \Phi_j) M_j O_i \right\|}$$

avec :  $\vec{n}_i$ , le vecteur normal à la surface locale passant par le voxel  $i$ ,  
 $j$ , l'index parcourant les premiers, seconds et troisièmes voisins du voxel  $i$  ;  
 $M_j$ , les coordonnées du voisin  $j$  du voxel  $i$  ;  
 $O_i$ , les coordonnées du voxel  $i$  ;  
 $\left\| \overrightarrow{M_j O_i} \right\|$ , la norme Euclidienne du vecteur  $\overrightarrow{M_j O_i}$ .

Chaque grain, et par conséquent chaque voxel qu'il contient, est caractérisé par une direction cristallographique particulière  $\vec{c}$ . Ce vecteur représente la direction d'empilement des plans graphéniques d'un grain. Associée au vecteur  $\vec{n}$ , ces deux vecteurs autorisent alors la détermination de la désorientation locale,  $\varphi_i$  (**Figure 6.4**).



**Figure 6.4** : Schématisation de l'orientation cristallographique d'un matériau multi-grain et de l'orientation locale des surfaces passant par un voxel particulier.

Cet angle réalisé par ces deux vecteurs est obtenu par l'intermédiaire de la **Relation 6.22** extraite du calcul du produit scalaire  $\vec{c} \cdot \vec{n}$ .

**Relation 6.22**

$$\varphi_i = \arccos\left(\vec{c} \cdot \vec{n}\right)$$

avec :  $\varphi_i$ , la désorientation azimutale du voxel  $i$  (en degré) ;

$\vec{n}$ , le vecteur normal sortant à la surface locale passant par le voxel  $i$  ;

$\vec{c}$ , le vecteur cristallographique normé du grain auquel appartient le voxel  $i$  ;

$\vec{c} \cdot \vec{n}$ , le produit scalaire classique de  $\vec{n}$  et de  $\vec{c}$ .

### 1.3.4.3. Implémentation pratique de la modélisation : expression de $f_{Tot}$

Les évènements considérés pour alimenter l'algorithme KMC rejection free et ainsi faire évoluer le système correspondent au départ des voxels appartenant aux différentes phases solides. Par ailleurs, pour assurer la pertinence du calcul du temps KMC, il est nécessaire de hiérarchiser ces voxels en différentes classes. La fréquence d'acte de ces différentes classes correspond alors à la somme des fréquences d'acte élémentaires de chacun des voxels constituant ces différentes classes d'évènements. La notion de classes d'évènements utilisée dans le modèle précédent prévaut ici aussi. Toutefois, elle est complexifiée par l'utilisation d'un nombre plus important de niveaux de hiérarchisation des voxels (**Figure A5.7**). Ainsi, de la même manière qu'il est possible de différencier les atomes par leur appartenance à un plan graphénique puis à une conformation particulière, il est possible, dans le cas présent, de considérer les 5 appartenances suivantes :

- Le découpage par grain (grain  $q$ ) ;
- Le découpage par direction locale d'anisotropie (angle  $r$ ) ;
- Les découpages successifs par nombres de premiers (1<sup>er</sup> voisin  $s$ ), seconds (2<sup>nd</sup> voisin  $t$ ) et troisièmes (3<sup>ème</sup> voisin  $u$ ) voisins.

Les nombres de seconds et troisièmes voisins n'interviennent que dans le calcul de la normale locale  $\vec{n}$  et dans la discrimination des voxels à éliminer afin d'assurer le caractère stochastique du modèle. Toutefois, ils n'interviennent pas, en première approximation, dans le calcul de la fréquence totale de transformation du système,  $f_{Tot}$ .

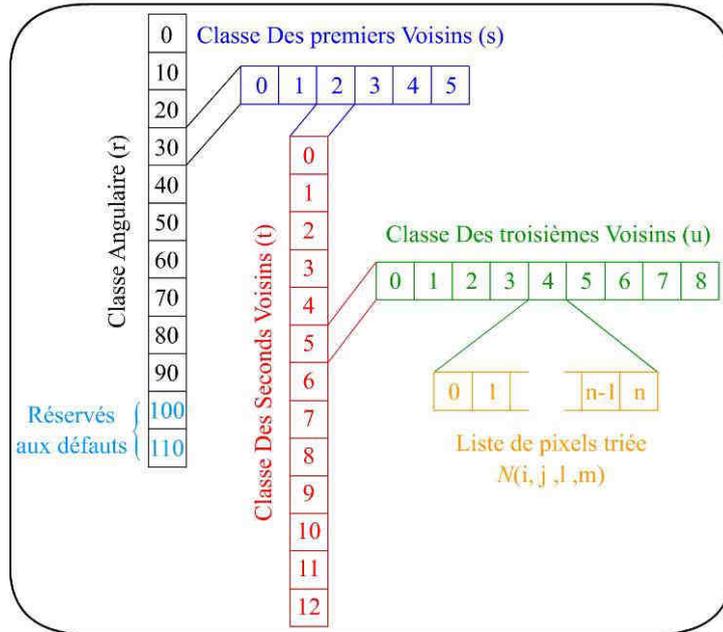


Figure 6.5 : Schématisation de la hiérarchisation d'un voxel appartenant à la surface réactive.

Au final, la fréquence totale de transformation du système,  $f_{Tot}$ , correspond à la somme des fréquences de transformation élémentaires (**Relation 6.14**). Cette fréquence est alors définie par la **Relation 6.23** grâce à l'expression de la norme du gradient  $\|\nabla\Phi_i(i, j, k, t)\|$  (**Relation 6.16**) et de la vitesse de consommation  $V_{C,i}(i, j, k, t)$  (**Relation 6.19**).

### Relation 6.23

$$f_{tot} = \sum_{q=0}^{N_{grain}} \sum_{r=0}^{N_{angle}} \sum_{s=0}^5 \left( Arr_{//}(q) \cdot L_1(r) \cdot \frac{\xi(s)}{\psi(s)} \cdot L_2(s) \cdot N(q, r, s) \right)$$

avec :  $q$ , un index parcourant tous les grains ( $q \in [0; N_{grain}]$ ) ;

$r$ , un index parcourant toutes les classes d'angle  $\varphi_i$  ( $r \in [0; N_{angle}]$  avec  $N_{angle} = \frac{90}{\Delta\varphi} + 1$  et  $\Delta\varphi = 10^\circ$ ) ;

$s$ , le nombre de premiers voisins, allant de 1 à 5.

$N(q, r, s)$ , le nombre de voxels ayant les caractéristiques  $(q, r, s)$ .

Comme par nature l'expression de la fréquence totale fait intervenir une sensibilité au nombre de premiers voisins  $s$  au travers du paramètre  $\beta$  de la fonction  $L_2(s)$ , la vitesse macroscopique de recul d'une surface plane n'est pas forcément égale à celle injectée par la loi élémentaire, et qui doit valoir  $Arr_{//}(q) \cdot L_1(\varphi)$ . Ceci est dû au fait que la surface acquiert pendant la résolution une « rugosité numérique », s'apparentant au phénomène de « pitting »<sup>[16]</sup>. En effet, dès que le premier voxel d'une surface initialement plane disparaît, ses anciens premiers voisins de surface ont une réactivité augmentée car, pour eux,  $s = 4$  au lieu de 5. Le trou initial aura donc tendance à grandir avec une vitesse supérieure à celle que l'on a initialement

affectée. La vitesse effective de recul n'est donc pas nécessairement égale à la vitesse imposée de façon élémentaire.

Ainsi, pour une phase homogène ayant une face plane, il est possible de réécrire la **Relation 6.14** de la manière suivante.

**Relation 6.24**

$$f_{Tot} = -\sum_i V_C \|\nabla\Phi_i\| = -V_C^{eff} \sum_i \|\nabla\Phi_i\| = -V_C^{eff} . 2N . \langle \|\nabla\Phi\| \rangle$$

avec :  $N$  , le nombre de voxels appartenant à la surface réactive ;

$\langle \|\nabla\Phi\| \rangle$  , la valeur moyenne de la norme du gradient sur tous les voxels de surface.

La présence du facteur 2 dans cette relation s'explique par la valeur de  $\langle \|\nabla\Phi\| \rangle$  qui devrait valoir  $\frac{1}{4 \cdot d}$  si tous ces voxels avaient  $s = 5$  premiers voisins. Cette valeur peut dépendre non seulement du paramètre  $\beta$  , à cause de la rugosité, mais aussi de l'inclinaison  $\theta$  de la surface par rapport à un des axes principaux, car le calcul des premiers voisins se fait dans les directions propres  $(Ox, Oy, Oz)$  du repère et ne donne pas les mêmes résultats moyens pour une face inclinée (en « marches d'escalier ») que pour une face perpendiculaire à un axe du repère. La vitesse de recul effective (macroscopique) est alors proportionnelle à la vitesse de recul élémentaire ainsi qu'à la moyenne  $\langle \|\nabla\Phi\| \rangle$ . Il devient donc nécessaire d'obtenir l'amplitude du facteur de correction  $\langle \|\nabla\Phi\| \rangle$  suivant la valeur de  $\beta$  et de l'orientation des surfaces réactives, pour arriver à une identification quantitative des vitesses de recul.

Enfin, en considérant la présence d'une face plane faisant un angle d'inclinaison moyen  $\langle \varphi \rangle$  avec la direction cristallographique  $\vec{c}$  du cristal et ayant une réactivité dépendant de l'angle  $\varphi$  , il advient la relation suivante :

**Relation 6.25**

$$f_{Tot} = -\sum_i V_C (\varphi_i) \|\nabla\Phi_i\| = -Arr_{//} \sum_i L_1(\varphi_i) \|\nabla\Phi_i\| = -Arr_{//} . 2N . \langle L_1 \|\nabla\Phi\| \rangle$$

Cette dernière relation introduit le facteur  $\langle L_1 \|\nabla\Phi\| \rangle$  qui n'est pas forcément égal à  $L_1(\langle \varphi \rangle) \langle \|\nabla\Phi\| \rangle$  , nécessitant alors une correction supplémentaire.

Avant d'utiliser ce modèle pour étudier certains comportements thermochimiques expérimentaux, il est nécessaire de vérifier sa cohérence et de tester l'influence des paramètres ajustables qu'il contient. Parmi ces études préliminaires, l'étude du recul homogène et isotrope d'un matériau numérique constitue la première étape de la validation du modèle. A la suite de cette étape, il s'agira d'étudier la dégradation d'un matériau constitué de deux phases différentes, tout d'abord de réactivité isotrope, puis avec une des deux phases ayant une réactivité anisotrope. Ces calculs seront confrontés à des modèles analytiques. Une fois validé, ce modèle sera utilisé afin d'étudier le cas concret de l'oxydation du HOPG.

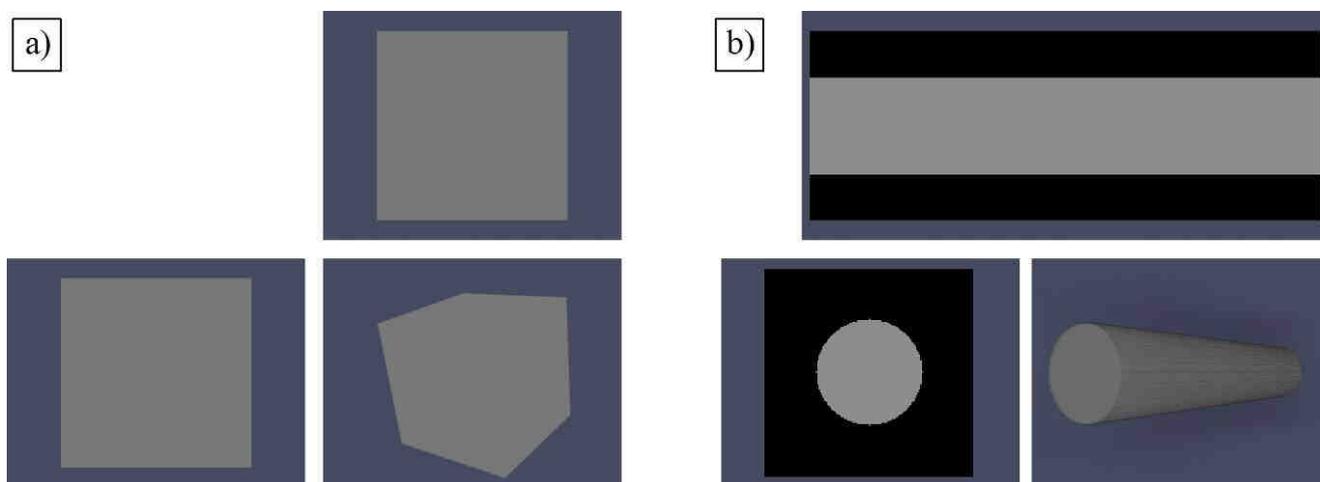
## 2. Validation numérique et paramétrage du code

### 2.1. Cas d'un seul constituant à réactivité isotrope : validation de la gestion des formes

#### 2.1.1. Présentation de l'étude

La toute première étape de la validation du modèle consiste à s'assurer que le recul tridimensionnel d'un bloc de matériau parfaitement isotrope reste conforme dans le temps, c'est-à-dire que tous les points de la surface reculent bien à la même vitesse. Pour se faire, les deux géométries suivantes ont été utilisées :

- Une géométrie cubique de  $200 \cdot 200 \cdot 200 = 8 \cdot 10^6$  voxels<sup>3</sup> (**Figure 6.6 a**) ;
- Une géométrie cylindrique de  $\pi^2 \cdot h = 1,734 \cdot 10^6$  voxels<sup>3</sup> avec un rapport hauteur sur rayon de 5.2 ;  $h = 245$  et  $r \sim 47,4$  voxels. (**Figure 6.6 b**).



**Figure 6.6 :** Représentation globale et vues de face et de dessus des deux géométries utilisées :a) géométrie cubique ;b) géométrie cylindrique.

Dans la mesure où ces deux matériaux sont choisis isotropes, le calcul de la loi  $L_1(\varphi)$  ne dépend plus de l'angle  $\varphi$  et vaut  $L_1(\varphi) = 1$  pour tout  $\varphi$ . La loi  $L_2(s)$  correspond alors à la seule distinction entre les différents voxels de la surface réactive. Par ailleurs, n'ayant aucun recul sur l'influence du paramètre ajustable  $\beta$  de cette loi, deux cas distincts ont été étudiés :  $\beta = 1$  et  $\beta = 5$ . La durée d'oxydation dans les quatre cas a été la même et correspond à une évolution sur 1 000 000 itérations.

#### 2.1.2. Exploitation des résultats morphologiques

Dans le cas de la géométrie cubique et pour toutes les valeurs du facteur  $\beta$ , le recul observé est identique pour toutes les faces du cube comme en témoignent les images de la **Figure 6.7** prises à 1 000 000 d'itérations. La planéité des faces (100), (010) et (001) est donc globalement conservée lors d'une oxydation isotrope. La seule différence entre ces deux cas réside dans l'influence du facteur  $\beta$  sur la persistance des

arêtes et des coins. En effet, les zones anguleuses s'arrondissent sensiblement avec la diminution du paramètre  $\beta$  (Figure 6.10 a) et b)).

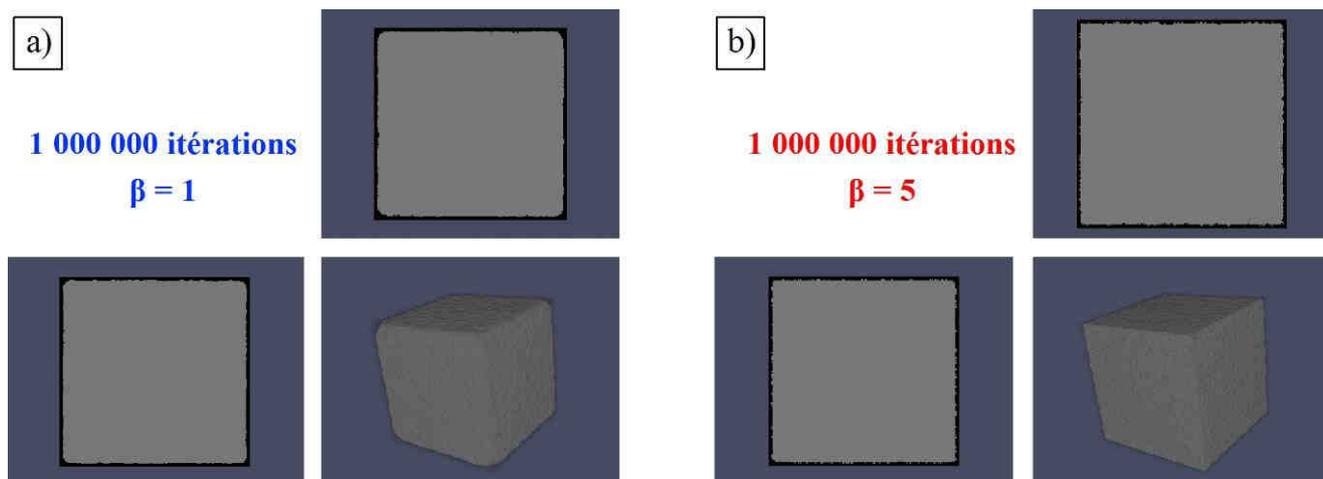


Figure 6.7 : Evolutions morphologiques pour les deux cas de la géométrie cubique : a)  $\beta = 1$  ; b)  $\beta = 5$ .

Cette évolution peut s'expliquer par l'effet de la loi  $L_2(s)$  qui permet de prendre en compte l'influence de l'environnement local dans le calcul de la norme du gradient  $\|\nabla\Phi(i, j, k, t)\|$ . Plus précisément, cette loi décrite par la **Relation 6.16**, fait décroître la réactivité avec l'augmentation de l'encombrement stérique engendré par les seuls voisins octaédriques. Cette évolution est inversée dès lors que  $L_2(s) \leq 1$  (i.e.  $\beta \rightarrow +\infty$ ) (Figure A5.9).

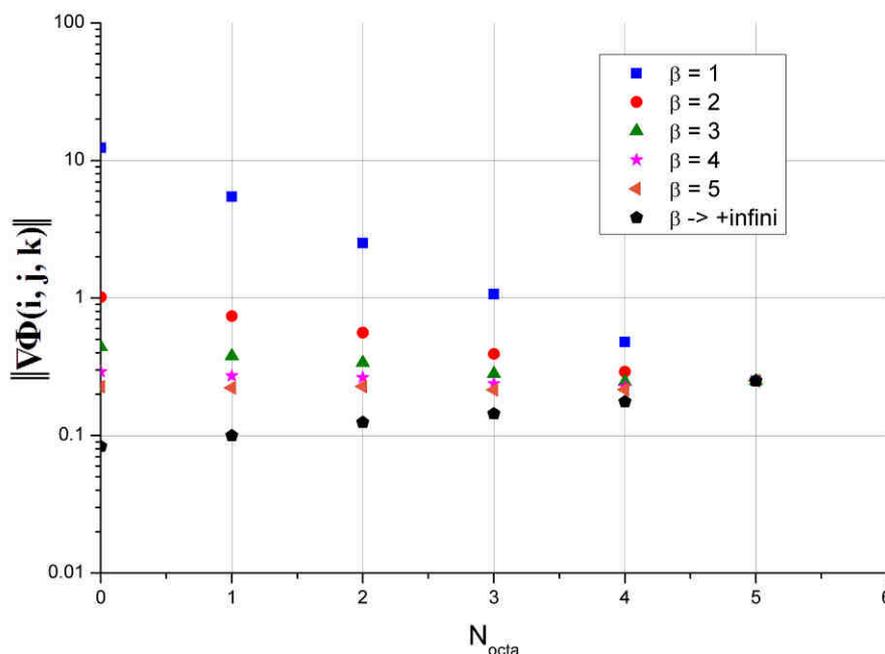
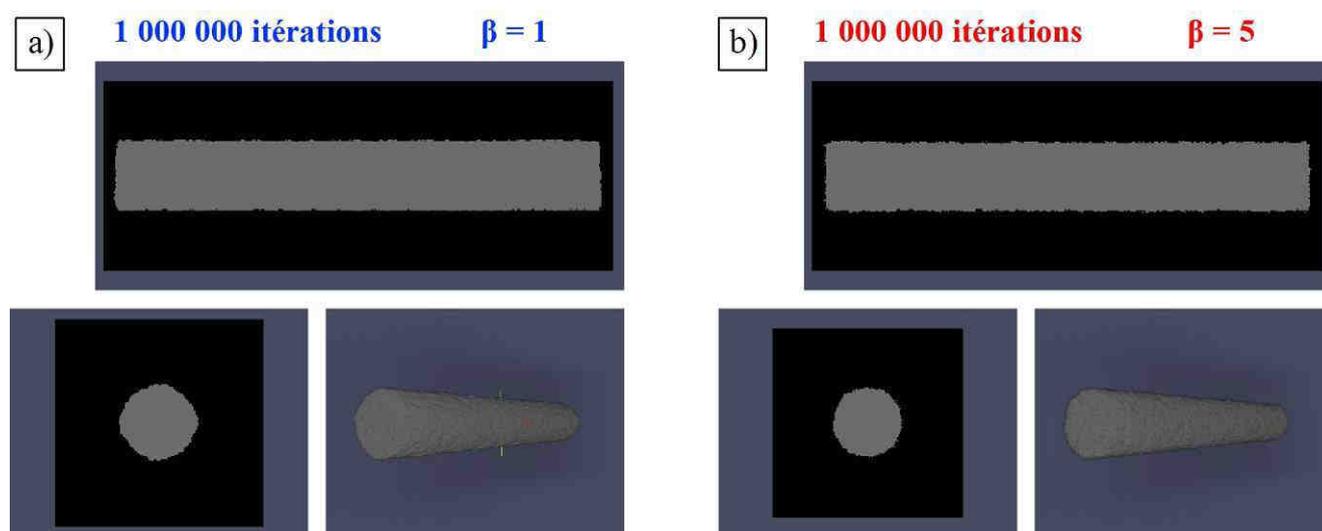


Figure 6.8 : Evolution de la loi  $\|\nabla\Phi(i, j, k, t)\|$  en fonction du nombre de voisins octaédriques et du facteur d'encombrement stérique  $\beta$ .

Le résultat obtenu sur le cube indique qu'un choix de  $\beta = 1$  amène à fragiliser les voxels des arêtes ( $s = 4$ ) et sommets ( $s = 3$ ), conduisant à leur arrondissement (**Figure 6.10 a**)).

En ce qui concerne la géométrie cylindrique, elle est globalement conservée après 1 000 000 itérations de récession (**Figure 6.9**). Dans les deux cas étudiés, les rapports de la variation de la hauteur sur celle du rayon sont quasiment identiques ( $\frac{\Delta h}{\Delta r} = 5,6 \pm 0,4$  pour  $\beta = 1$  et  $\frac{\Delta h}{\Delta r} = 5,4 \pm 0,4$  pour  $\beta = 5$ ) et sont très proches du rapport  $\frac{h}{r}$  initial de 5,2. De la même manière que pour la géométrie cubique, l'influence du facteur  $\beta$  sur la géométrie finale se traduit par un léger arrondissement des zones anguleuses existant aux extrémités des cylindres ((**Figure 6.10 c**) et **d**)).



**Figure 6.9** : Evolutions morphologiques pour les deux cas de la géométrie cylindrique : a)  $\beta = 1$  ; b)  $\beta = 5$ .

### 2.1.3. Conclusion

Dans sa version la plus simplifiée, le modèle d'oxydation développé permet de reproduire une oxydation isotrope tridimensionnelle conforme, c'est-à-dire capable de préserver les formes initiales (faces plates, arêtes, cylindre...) ainsi que leur orientation. Cette première étape de validation a mis en lumière l'influence du facteur  $\beta$  sur l'évolution des morphologies anguleuses en cours d'oxydation : une diminution trop importante de ce facteur arrondit les arêtes et sommets présents sur les différentes géométries considérées.

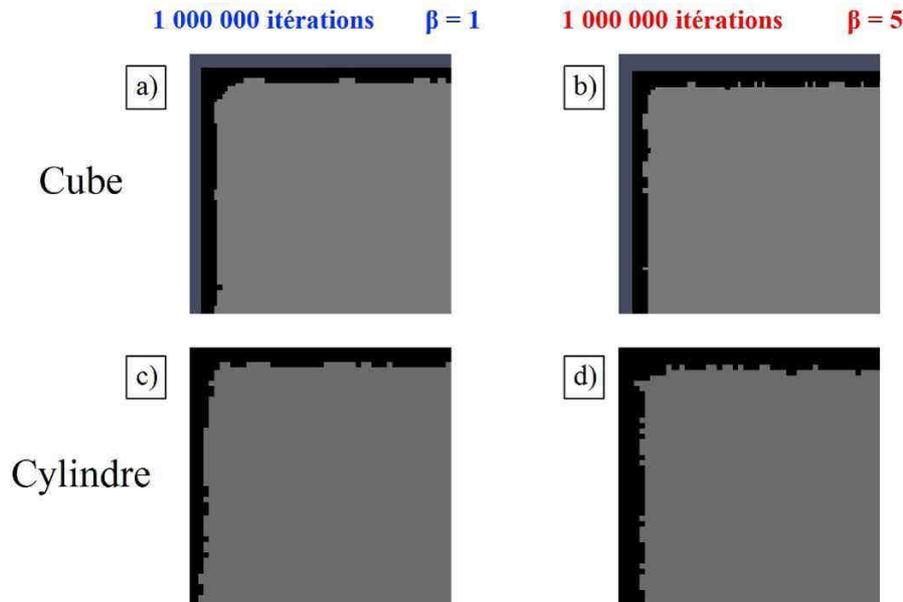


Figure 6.10 : Visualisation de l'arrondissement des arêtes et des angles en fonction de la valeur du facteur d'encombrement  $\beta$  : a) Géométrie cubique  $\beta = 1$  ; b) Géométrie cubique  $\beta = 5$  ; c) Géométrie cylindrique  $\beta = 1$  ; b) Géométrie cylindrique  $\beta = 5$ .

## 2.2. Cas de deux constituants : validation de la gestion des réactivités isotropes

Le cas abordé dans cette partie traite du problème de récession d'un composite biphasé dont les deux phases ont une réactivité parfaitement isotrope. Cette étape permet la comparaison des réponses du modèle avec une solution analytique. Le matériau numérique choisi correspond à une alternance périodique de couches présentant des réactivités isotropes différentes (**Figure 6.11**). La première phase (grain 1, réactivité  $R_F$ ), deux fois plus épaisse que l'autre, a une réactivité plus élevée que celle du grain central (grain 2, réactivité  $R_V$ ).

Dans le cas d'un grain isotrope, la discrimination des voxels ne tient pas compte de la désorientation du calcul de l'angle  $\varphi_i$ , puisque la notion de direction d'anisotropie,  $\vec{c}$  n'est pas prise en compte. L'objectif de cette étude consiste alors à quantifier l'influence des différents facteurs pris en compte par le modèle sur la formation d'angles entre la normale d'une face et l'axe vertical, dans le cas simple d'une récession isotrope.

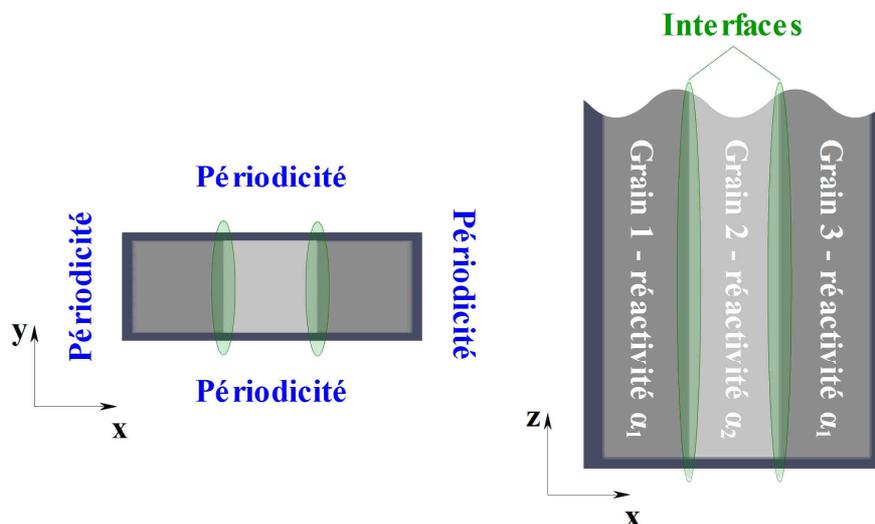


Figure 6.11 : Vue de face et de dessus du matériau numérique biphasé périodique à réactivité isotrope.

### 2.2.1. Description du modèle analytique

En combinant la **Relation 6.8**, décrivant le mouvement vertical de la surface, avec la **Relation 6.19**, il est possible d'exprimer la vitesse de recul d'une surface  $V_R$  (**Relation 6.26**). Cette relation traduit l'évolution de la hauteur du front solide au cours du temps, en faisant intervenir l'angle solide local réalisé entre le fluide et le solide (**Figure 6.1 b**).

#### Relation 6.26

$$V_R = -\frac{dh}{dt} = -\frac{V_{c,i}}{\cos(\theta)} = \frac{v_i \cdot R_{c,i}(\varphi)}{\cos(\theta)}$$

avec :  $V_R$ , la vitesse de recul vertical du front solide (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), comptée positivement ;

$h$ , la hauteur du solide (en m) ;

$t$ , la variable temporelle (en s) ;

$V_{c,i}$ , la vitesse de recul normale du front solide de la phase  $i$  (en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;

$v_i$ , le volume molaire de la phase  $i$  (en  $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ;

$\varphi$ , l'angle réalisé entre la normale sortante de la surface et la direction  $\vec{c}$  du cristal (en  $^\circ$ ).

$R_{c,i}(\varphi)$ , la réactivité intrinsèque de la phase  $i$  qui peut dépendre de l'angle  $\varphi$  si elle est anisotrope (en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ;

$\theta$ , l'angle réalisé entre la normale sortante de la surface et la direction  $\vec{z}$  (en  $^\circ$ ).

Lorsque deux phases sont soumises simultanément à un processus de dégradation comme l'oxydation, il devient possible d'établir la **Relation 6.27**, traduisant la stationnarité de la surface. Cette relation caractérise le fait que tous les points de la surface reculent à la même vitesse, et cela, quelle que soit leur phase d'appartenance et leur réactivité.

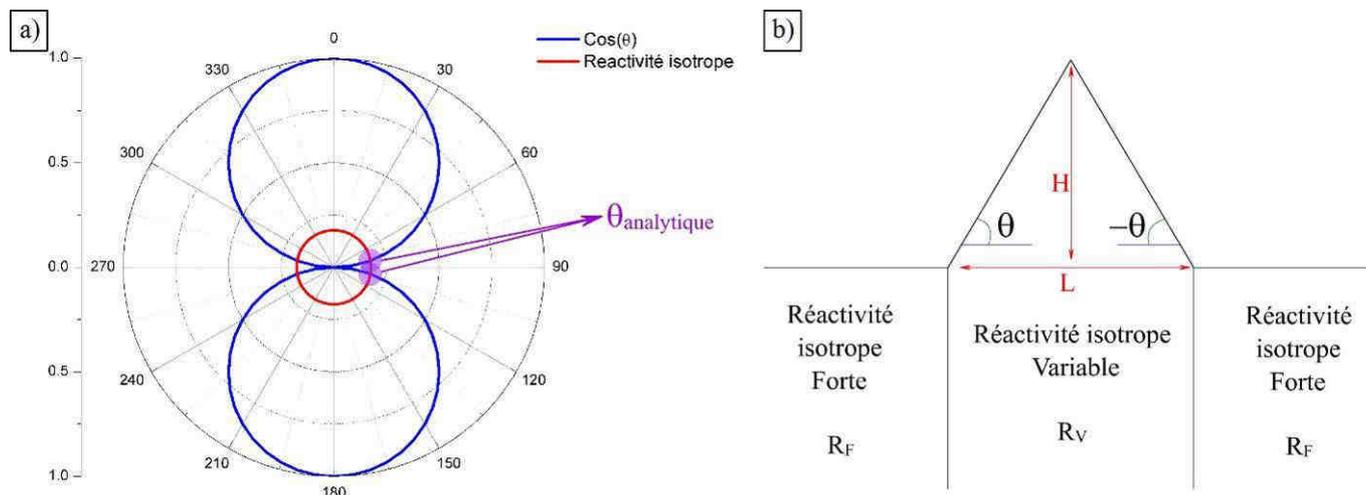
Par ailleurs, en considérant les approximations suivantes, il devient possible de simplifier cette relation :

- Les volumes molaires des deux phases sont identiques ( $v_F = v_V$ ) ;
- Dans le cas isotrope, les réactivités intrinsèques des phases sont indépendantes de l'angle  $\varphi$  ( $R_{c,V}(\varphi) = R_{c,V}$  et  $R_{c,F}(\varphi) = R_{c,F}$ ) ;
- L'angle solide local est égal à 0 pour le grain 1, traduisant l'évolution d'un front plan ( $\cos(0) = 1$ ).

#### Relation 6.27

$$\frac{R_{c,V}}{R_{c,F}} = \cos(\theta) \quad \Leftrightarrow \quad \theta_{analytique} = \arccos\left(\frac{R_{c,V}}{R_{c,F}}\right)$$

La résolution analytique de cette équation est représentée par les points d'intersection sur le graphique de la **Figure 6.12 a)**. Cette résolution analytique, pour un rapport  $\frac{R_{c,V}}{R_{c,F}}$  particulier, montre que ce système n'admet qu'une seule et unique morphologie solution, pouvant être représentée schématiquement par la présence d'un triangle isocèle dont les angles à la base,  $\theta_{mesuré}$ , correspondent au signe près à l'angle  $\theta_{analytique}$  (**Figure 6.12 b)**).



**Figure 6.12 :** a) Résolution analytique de la Relation 6.27 ; b) Schématisation de la mesure de l'angle issu de la différence de réactivité entre les deux phases.

D'un point de vue pratique, l'angle  $\theta_{mesuré}$  ainsi réalisé (**Figure 6.12 b)**) peut être déterminé en utilisant de simples relations trigonométriques (**Relation 6.28**).

### Relation 6.28

$$\tan(\theta_{mesuré}) = \frac{2H}{L} \quad \Leftrightarrow \quad \theta_{mesuré} = \arctan\left(\frac{2H}{L}\right)$$

avec :  $L$ , la largeur de la phase centrale (voxels) ;  
 $H$ , la hauteur de la morphologie triangulaire (voxels).

La validation du modèle d'oxydation dans sa version purement isotrope réside alors dans la meilleure concordance possible entre les angles analytiques obtenus à partir des vitesses normales de recul (**Relation 6.27**) et les angles mesurés sur les morphologies triangulaires formées (**Relation 6.28**).

### 2.2.2. Description de l'étude

La géométrie composite utilisée est propice au développement de morphologies triangulaires schématisées par la **Figure 6.12 b)**. Les maillages utilisés sont constitués de  $3 \cdot 10^6$  voxels<sup>3</sup> (150\*50\*400

voxels<sup>3</sup>) répartis sur chacun des deux domaines. Les deux phases en présence présentent des réactivités isotropes différentes choisies de la manière suivante :

**Relation 6.29**

$$R_{c,F} = \frac{1}{v} \cdot f_{c,F} = \frac{1}{v} \cdot Arr_{//}(1050^{\circ}C, 20kPa) \cdot \frac{\zeta(s)}{\psi(s)} \cdot L_2(s)$$

$$R_{c,V} = \frac{1}{v} \cdot f_{c,V} = \frac{1}{v} \cdot Arr_{//}(1050^{\circ}C, 20kPa) \cdot \exp\left(\frac{|\psi_V| - 90}{\alpha}\right) \cdot \frac{\zeta(s)}{\psi(s)} \cdot L_2(s)$$

avec :  $\psi_V$ , un angle positif sans signification particulière servant à moduler la réactivité isotrope de la phase centrale (en °) ;

$v$ , le volume molaire des phases en présence (en  $m^3 \cdot mol^{-1}$ ) ;

$R_{c,F}$  et  $R_{c,V}$ , les réactivités de consommation respectives des phases 1 et 2 (en  $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ) ;

$f_{c,F}$  et  $f_{c,V}$ , les fréquences de consommation respectives des phases 1 et 2 (en  $s^{-1}$ ).

Ainsi, pour tout voxel appartenant à la phase centrale, il apparaît a priori un ratio de réactivité vis-à-vis de la phase externe (grain 1) défini par la **Relation 6.29**.

**Relation 6.30**

$$\left(\frac{R_{c,V}}{R_{c,F}}\right)_{in} = \left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}\right)_{in} = \exp\left(\frac{|\psi_V| - 90}{\alpha}\right)$$

Outre ce ratio de fréquences de consommation, cette étude comporte un autre facteur : le facteur

d'anisotropie  $\beta$ . Dans cette étude, le triplet  $(\psi_V, \alpha, \beta)$  considéré est équivalent au doublet  $\left(\left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}\right)_{in}, \beta\right)$ .

Par ailleurs, bien que l'implication de ces facteurs soit analytiquement connue, leur influence sur le calcul du  $f_{Tot}$  et donc dans la discrimination successive des voxels à éliminer n'est pas intuitive. La prévision de leur influence sur de tels systèmes dynamiques nécessite alors une étude rigoureuse qui se compose, dans le cas présent, des 79 modélisations suivantes récapitulées dans le **Tableau 6.1**.

$\left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}\right)_{in}$	$\beta$								
$3.35 \cdot 10^{-4}$	1	$2.48 \cdot 10^{-3}$	1	$1.83 \cdot 10^{-2}$	1	$3.68 \cdot 10^{-1}$	1	$4.14 \cdot 10^{-8}$	0.5
$3.35 \cdot 10^{-4}$	2	$2.48 \cdot 10^{-3}$	2	$1.83 \cdot 10^{-2}$	2	$3.68 \cdot 10^{-1}$	2	$1.23 \cdot 10^{-4}$	0.5
$3.35 \cdot 10^{-4}$	4	$2.48 \cdot 10^{-3}$	4	$1.83 \cdot 10^{-2}$	4	$3.68 \cdot 10^{-1}$	4	$3.68 \cdot 10^{-1}$	0.5
$3.35 \cdot 10^{-4}$	5	$2.48 \cdot 10^{-3}$	5	$1.83 \cdot 10^{-2}$	5	$3.68 \cdot 10^{-1}$	5	$3.68 \cdot 10^{-1}$	0.5
$6.95 \cdot 10^{-2}$	1	$1.35 \cdot 10^{-1}$	1	$2.64 \cdot 10^{-1}$	1	$7.17 \cdot 10^{-1}$	1	$5.89 \cdot 10^{-1}$	0.5
$6.95 \cdot 10^{-2}$	2	$1.35 \cdot 10^{-1}$	2	$2.64 \cdot 10^{-1}$	2	$7.17 \cdot 10^{-1}$	2	$9.43 \cdot 10^{-1}$	0.5
$6.95 \cdot 10^{-2}$	4	$1.35 \cdot 10^{-1}$	4	$2.64 \cdot 10^{-1}$	4	$7.17 \cdot 10^{-1}$	4	$1.51 \cdot 10^{-1}$	3
$6.95 \cdot 10^{-2}$	5	$1.35 \cdot 10^{-1}$	5	$2.64 \cdot 10^{-1}$	5	$7.17 \cdot 10^{-1}$	5	$3.68 \cdot 10^{-1}$	3
$2.02 \cdot 10^{-1}$	1	$3.01 \cdot 10^{-1}$	1	$4.49 \cdot 10^{-1}$	1	$8.19 \cdot 10^{-1}$	1	$8.95 \cdot 10^{-1}$	3
$2.02 \cdot 10^{-1}$	2	$3.01 \cdot 10^{-1}$	2	$4.49 \cdot 10^{-1}$	2	$8.19 \cdot 10^{-1}$	2	$4.14 \cdot 10^{-8}$	5.5
$2.02 \cdot 10^{-1}$	4	$3.01 \cdot 10^{-1}$	4	$4.49 \cdot 10^{-1}$	4	$8.19 \cdot 10^{-1}$	4	$1.23 \cdot 10^{-4}$	5.5
$2.02 \cdot 10^{-1}$	5	$3.01 \cdot 10^{-1}$	5	$4.49 \cdot 10^{-1}$	5	$8.19 \cdot 10^{-1}$	5	$3.68 \cdot 10^{-1}$	5.5
$3.68 \cdot 10^{-1}$	1	$4.72 \cdot 10^{-1}$	1	$6.07 \cdot 10^{-1}$	1	$8.82 \cdot 10^{-1}$	1	$3.68 \cdot 10^{-1}$	5.5
$3.68 \cdot 10^{-1}$	2	$4.72 \cdot 10^{-1}$	2	$6.07 \cdot 10^{-1}$	2	$8.82 \cdot 10^{-1}$	2	$5.89 \cdot 10^{-1}$	5.5
$3.68 \cdot 10^{-1}$	4	$4.72 \cdot 10^{-1}$	4	$6.07 \cdot 10^{-1}$	4	$8.82 \cdot 10^{-1}$	4	$9.43 \cdot 10^{-1}$	5.5
$3.68 \cdot 10^{-1}$	5	$4.72 \cdot 10^{-1}$	5	$6.07 \cdot 10^{-1}$	5	$8.82 \cdot 10^{-1}$	5		

**Tableau 6.1 : Récapitulatif des modélisations réalisées.**

La durée d'oxydation numérique est identique pour chacune des différentes modélisations et vaut 1 000 000 d'itérations, correspondant à autant de voxels éliminés. Le modèle fournit certaines réponses et en particulier la réactivité de consommation isotrope intrinsèque à chaque grain en présence. Ces réponses permettent le calcul du rapport  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}$  qui est comparé aux angles mesurés sur les morphologies triangulaires formées dans les différentes conditions numériques étudiées.

### 2.2.3. Exploitation des résultats

L'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude paramétrique a été reporté en **Annexe 5 Partie 2.1.** Cette annexe reprend pour chacune des 79 modélisations toutes les observations morphologiques, les valeurs des angles  $\theta_{analytique}$  et  $\theta_{mesuré}$  ainsi que toutes les fréquences de consommation déterminées pour chacune des phases.

#### 2.2.3.1. Recul effectif des surfaces

L'évolution du grain 1 (phase F) se caractérise sur le plan morphologique par le développement d'un front plan de dégradation dont la normale est colinéaire à la direction  $\vec{z}$  (**Figure 6.13** – grain 1).

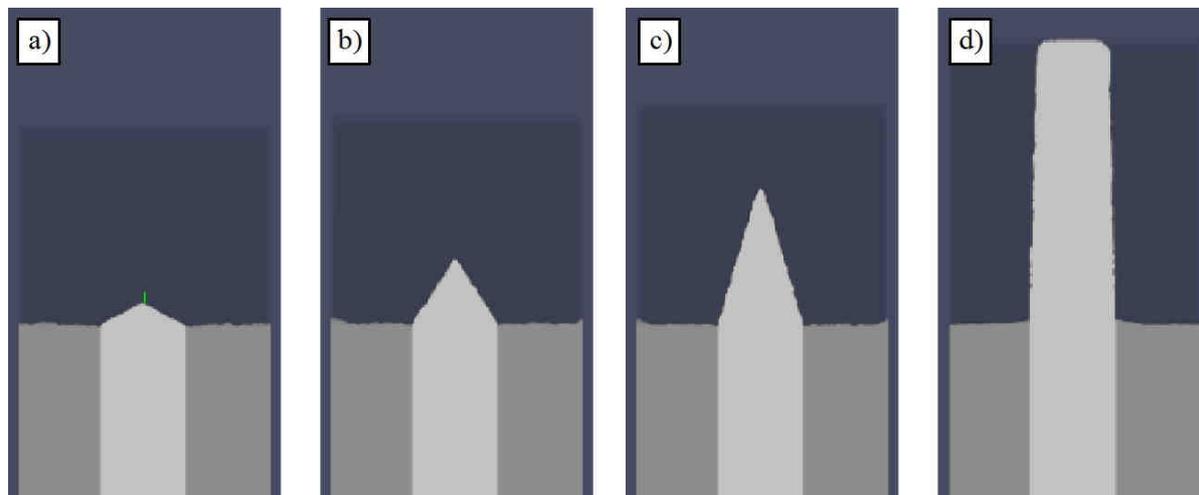


Figure 6.13 : Résultats de modélisation après 1 000 000 d'itérations pour quatre couples  $\left( \left( \frac{f_{c,V}}{f_{c,F}} \right)_{in}, \beta \right)$  : a)  $(8,19 \cdot 10^{-1}, 5)$  ; b)  $(4,72 \cdot 10^{-1}, 5)$  ; c)  $(2,02 \cdot 10^{-1}, 1)$  ; d)  $(1,83 \cdot 10^{-2}, 1)$ .

Le recul isotrope et unidirectionnel (colinéaire à la direction  $\vec{z}$ ) du grain 1 se caractérise par une évolution linéaire de la fonction  $\ln(f_{c,F}) = f\left(\frac{1}{\beta}\right)$  quelles que soient les valeurs du doublet  $\left( \left( \frac{f_{c,V}}{f_{c,F}} \right)_{in}, \beta \right)$  ( $\chi^2_{réduit} = 0.99$ ) (Figure 6.14).

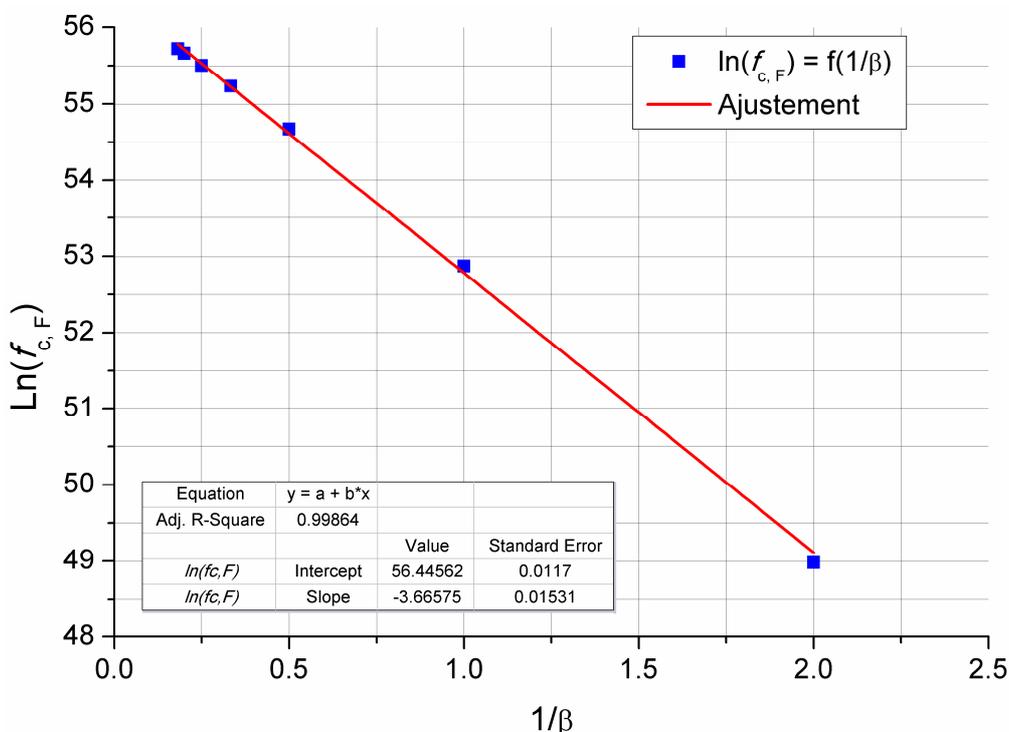


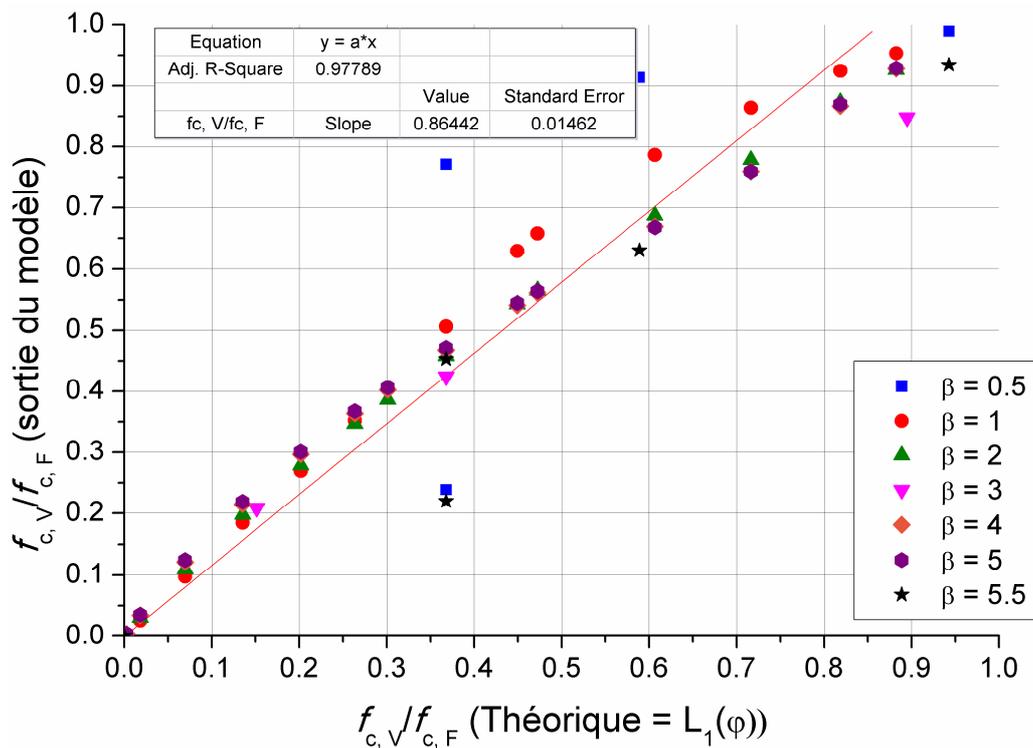
Figure 6.14 : Evolution de la fonction  $\ln(f_{c,F}) = f\left(\frac{1}{\beta}\right)$  pour le grain 1 ainsi que pour tous les 79 triplets  $\left( \left( \frac{f_{c,V}}{f_{c,F}} \right)_{in}, \beta \right)$  considérés.

Le coefficient directeur de cette régression linéaire indique que la vitesse de recul effective du grain 1 est inversement proportionnelle au terme  $\langle \|\nabla\Phi\| \rangle$  qui peut être approximé par  $\exp\left(\frac{5-\langle s \rangle}{\beta}\right)$  où  $\langle s \rangle \approx \frac{4}{3}$ .

En ce qui concerne le grain central, son évolution est complexifiée par la formation de la morphologie triangulaire et dépend davantage du doublet  $\left(\left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}\right)_{in}, \beta\right)$ . Ainsi, le ratio de fréquences obtenu en sortie du

modèle peut différer dans certains cas de celui donné en entrée (**Relation 6.30**), comme illustré par la **Figure 6.15**. Malgré une certaine dispersion, obtenue pour des valeurs de  $\beta$  extrêmes ( $\beta = 0.5$  et  $\beta = 5.5$ ),

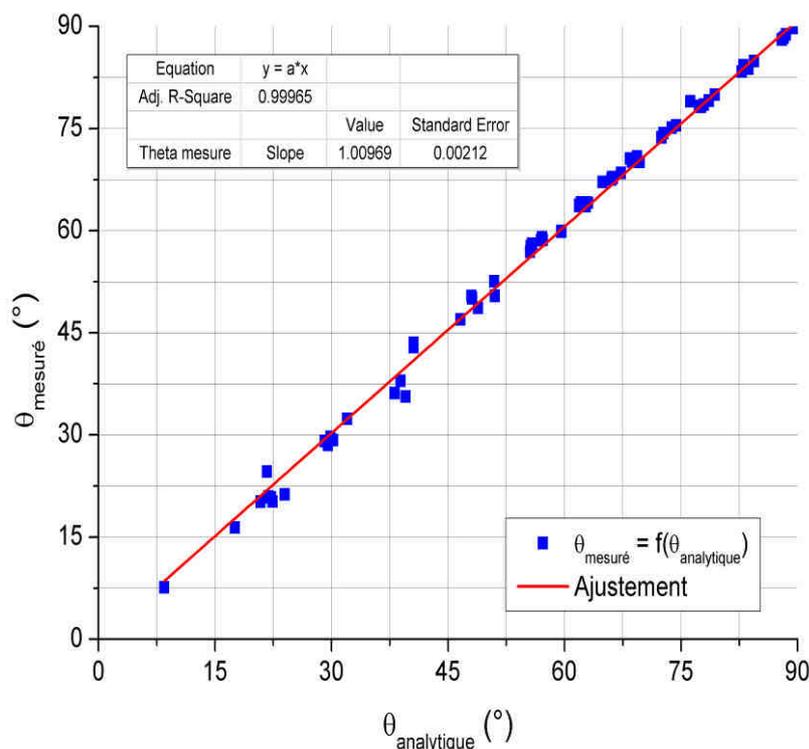
l'évolution de la fonction  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F \text{ théorique}}} = f\left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F \text{ calculé-modèle}}}\right)$  peut être correctement décrite par une régression linéaire ( $\chi^2_{réduit} = 0.98$ ).



**Figure 6.15 :** Evolution de la fonction  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F \text{ théorique}}} = f\left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F \text{ calculé-modèle}}}\right)$  pour le grain 2 ainsi que pour tous les 79 doublets  $\left(\left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}\right)_{in}, \beta\right)$  considérés.

### 2.2.3.2. Confrontation au modèle analytique

La formation de géométries triangulaires au niveau du grain central est effective et dépend fortement du facteur  $\left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}\right)_{in}$ . La confrontation des angles recalculés à partir des fréquences de consommation de chacune des différentes phases ( $\theta_{analytique}$ ) et des angles mesurés à la suite des différentes oxydations numériques ( $\theta_{mesuré}$ ) aboutit dans tous les cas à un écart quasiment nul. La valeur moyenne de cet écart est de  $1,07 \pm 0,89^\circ$  sur l'ensemble des modélisations réalisées. L'évolution de la fonction  $\theta_{analytique} = f(\theta_{mesuré})$  est reportée en **Figure 6.16** et confirme que quelle que soit la valeur du doublet  $\left(\left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}\right)_{in}, \beta\right)$ , les deux angles  $\theta_{analytique}$  et  $\theta_{mesuré}$  sont toujours en accord ( $\chi^2_{réduit} = 0.99$ ).



**Figure 6.16 :** Evolution de l'angle mesuré en fonction de l'angle analytique sur les morphologies issues de l'oxydation numérique.

### 2.2.4. Conclusion

Cette approche a permis de caractériser l'influence du doublet de facteurs  $\left(\left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}\right)_{in}, \beta\right)$  sur les morphologies issues d'oxydations numériques ainsi que sur les réponses du modèle qui en résultent. La très bonne concordance entre les angles  $\theta_{analytique}$  et  $\theta_{mesuré}$  a permis la validation de la partie isotrope du modèle.

### 2.3. Cas de deux constituants dont un avec réactivité anisotrope

Dans le cas précédemment étudié, la réactivité des différents grains était parfaitement isotrope et à aucun moment la détermination de l'anisotropie locale en chaque voxel de la surface réactive ne rentrait en ligne de compte dans la discrimination des voxels. Cette partie s'attarde donc à la caractérisation de l'influence de l'anisotropie locale sur la morphologie ainsi que sur la cinétique, au terme d'une oxydation numérique.

#### 2.3.1. Modèle quasi-analytique

En conservant le formalisme de la **Partie 2.2.** et en considérant cette fois la dépendance de la réactivité du grain central en fonction de l'anisotropie locale (**Figure 6.17**), il est possible de réécrire la **Relation 6.27** de la manière suivante.

#### Relation 6.31

$$\frac{R_V(\theta + \theta_{aniso})}{R_F} = \cos(\theta) \quad \text{Si } |\theta + \theta_{aniso}| < 90^\circ$$

$$\frac{R_V(180 - |\theta + \theta_{aniso}|)}{R_F} = \cos(\theta) \quad \text{Si } |\theta + \theta_{aniso}| > 90^\circ$$

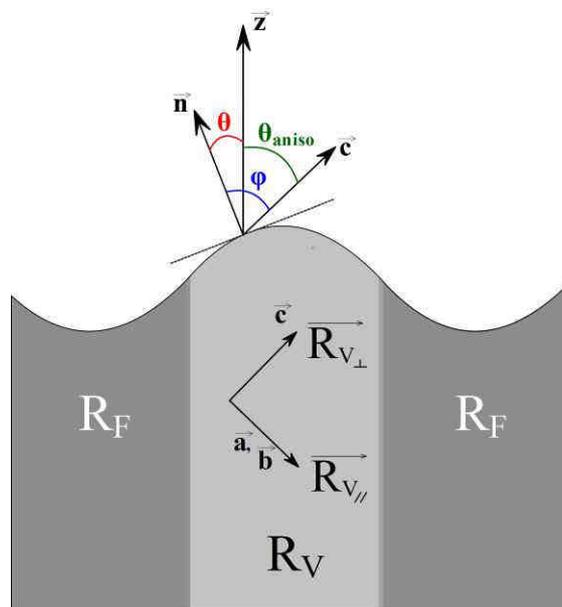


Figure 6.17 : Représentation schématique du domaine de résolution et de la nomenclature utilisée.

La fonction décrivant la réactivité du grain 2 en fonction de l'angle est illustrée par le graphique de la **Figure 6.18**.

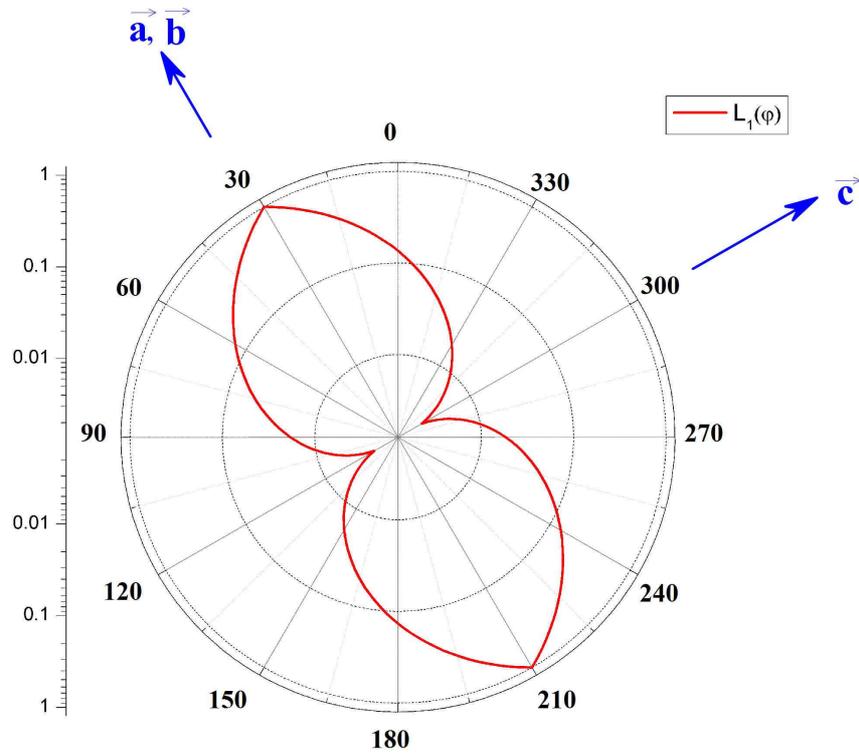


Figure 6.18 : Représentation en coordonnées polaires (rayon logarithmique) de la loi

$$L_1(\varphi(\theta)) = Arr_{//} \cdot \exp\left(\frac{|\theta - 30| - 90}{\alpha}\right) \text{ pour un facteur d'anisotropie } \alpha \text{ de 15 et un angle } \theta_{aniso} \text{ de } -30^\circ.$$

De la même manière que dans le cas isotrope, la **Relation 6.31** correspond analytiquement à la recherche des points d'intersection entre  $L_1(\varphi(\theta))$  et  $\cos(\theta)$ . De telles solutions sont schématiquement représentées sur le graphique de la **Figure 6.19**.

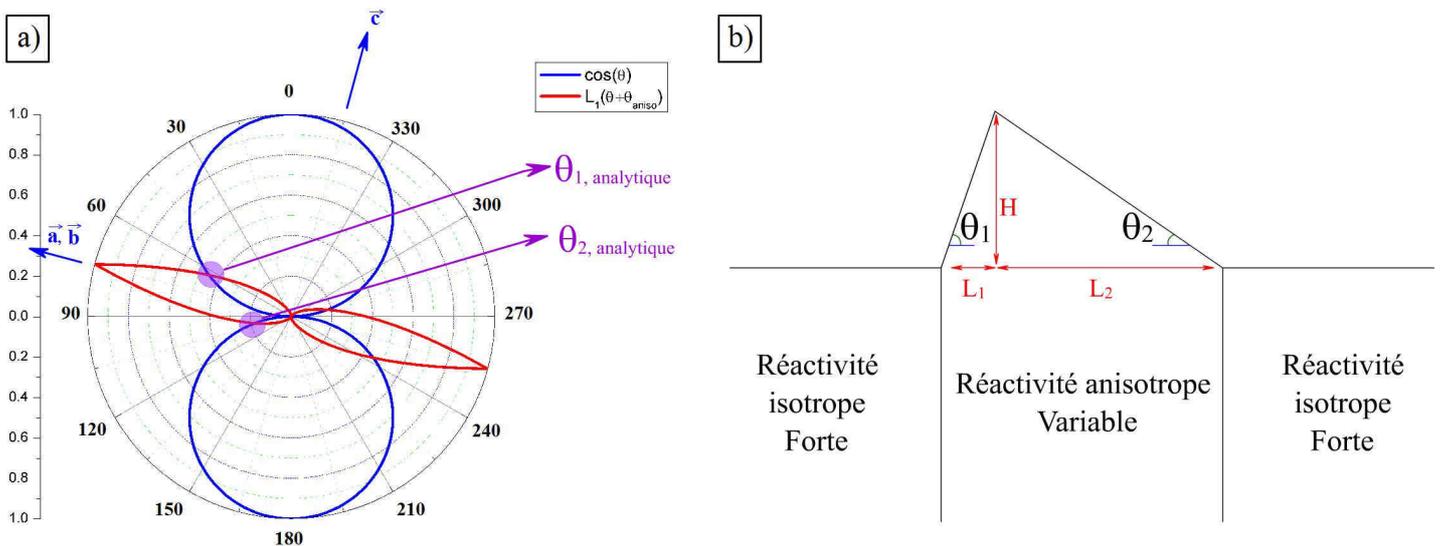


Figure 6.19 : a) Résolution analytique de la Relation 6.31 pour une direction d'anisotropie de  $-15^\circ$  ; b) Schématisation de la mesure des angles issus de la différence de réactivité entre les deux phases.

L'obtention des deux  $\theta_{1,mesuré}$  et  $\theta_{2,mesuré}$  est faite par l'intermédiaire de relations trigonométriques (**Relation 6.32**).

**Relation 6.32**

$$\tan(\theta_1) = \frac{H}{L_1} \quad \text{et} \quad \tan(\theta_2) = \frac{H}{L_2}$$

La confrontation des angles analytiques et mesurés par analyse des images à la suite des modélisations constitue l'élément de validation du modèle dans sa version anisotrope. La réactivité des deux phases est décrite de la manière suivante :

**Relation 6.33**

$$R_{c,F} = \frac{1}{\nu} \cdot f_{c,F} = \frac{1}{\nu} \cdot Arr_{//}(1050^\circ\text{C}, 20\text{kPa}) \cdot \frac{\zeta(s)}{\psi(s)} \cdot L_2(s)$$

$$R_{c,V} = \frac{1}{\nu} \cdot f_{c,V} = \frac{1}{\nu} \cdot Arr_{//}(1050^\circ\text{C}, 20\text{kPa}) \cdot \exp\left(\frac{|\varphi - 90|}{\alpha}\right) \frac{\zeta(s)}{\psi(s)} \cdot L_2(s)$$

avec :  $\nu$ , le volume molaire des phases en présence (en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;

$R_{c,F}$  et  $R_{c,V}$ , les réactivités de consommation respectives des phases 1 et 2 (en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$f_{c,F}$  et  $f_{c,V}$ , les fréquences de consommation respectives des phases 1 et 2 (en  $\text{s}^{-1}$ ).

Ainsi, pour tout voxel appartenant à la surface du grain 2, le ratio de fréquences intrinsèques vis-à-vis de du grain 1 dépend de l'angle  $\varphi = |\theta + \theta_{aniso}|$  de la manière suivante :

**Relation 6.34**

$$\left(\frac{R_{c,V}}{R_{c,F}}\right)_{in} = \left(\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}\right)_{in} = \exp\left(\frac{|\varphi - 90|}{\alpha}\right)$$

L'introduction du calcul effectif de l'anisotropie engendre une difficulté supplémentaire caractérisée par la présence d'au maximum 4 solutions engendrées par autant d'intersections entre les courbes  $L_1(\varphi(\theta))$  et  $\cos(\theta)$  (**Figure 6.20**).

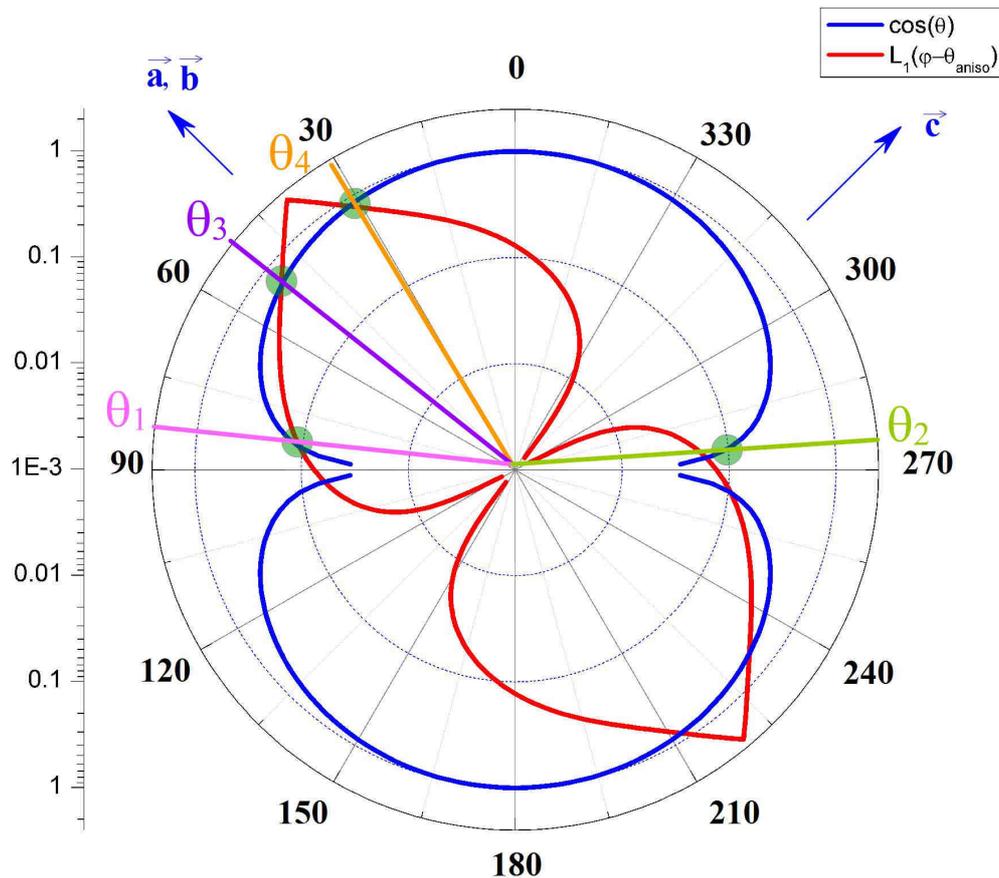


Figure 6.20 : Représentation en échelle log de la résolution de la Relation 6.31 présentant 4 solutions identifiées par les cercles.

De la même manière que dans les cas ne présentant que 2 solutions (Figure 6.19), ces quatre solutions correspondent à des morphologies particulières du grain central qu'il est possible de représenter de la manière suivante. Parmi ces solutions, outre la première qui ne fait intervenir que les deux angles extrêmes aboutissant à une géométrie triangulaire (Figure 6.21 a)), les trois autres solutions conduisent à la formation de géométries quadrilatérales (Figure 6.21 b) et c)) voire polygonales (Figure 6.21 d)).

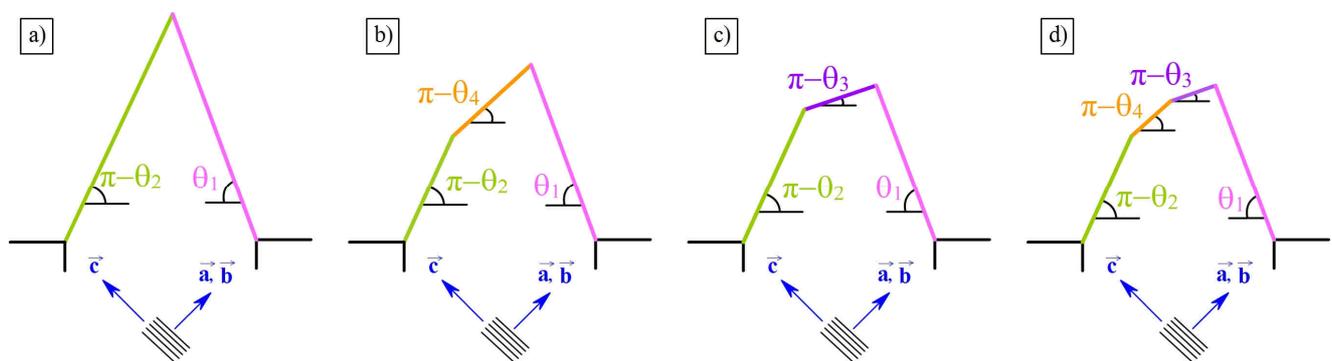


Figure 6.21 : Schématisation des morphologies possibles issues des quatre solutions analytiques.

### 2.3.2. Description de l'étude réalisée

Cette partie se décompose en deux études complémentaires visant d'une part à étudier l'influence de l'inclinaison de la direction d'anisotropie sur la morphologie et la cinétique pour un couple  $(\alpha, \beta)$  donné

(Tableau 6.2 a)), et d'autre part, à caractériser l'influence de ce couple sur les mêmes réponses pour des directions d'anisotropie particulières (Tableau 6.2 b)). Cette décomposition permet de simplifier l'étude, car contrairement à son homologue isotrope, elle nécessite une analyse très minutieuse des vitesses inhérentes à chaque classe d'évènement angulaire.

a) Influence de $\theta_{anisotropie}$				b) Influence de $(\alpha, \beta)$			
N°calcul	$\alpha$	$\beta$	$\theta_{anisotropie}$ (°)	N°calcul	$\alpha$	$\beta$	$\theta_{anisotropie}$ (°)
Calcul-1	15	0.85	0	5-0.5-Angle-1	5	0.5	50
Calcul-2	15	0.85	10	5-0.5-Angle-2	5	0.5	70
Calcul-3	15	0.85	20	5-0.5-Angle-3	5	0.5	30
Calcul-4	15	0.85	30	5-0.5-Angle-4	5	0.5	90
Calcul-5	15	0.85	40	5-5.5-Angle-1	5	5.5	50
Calcul-6	15	0.85	45	5-5.5-Angle-2	5	5.5	70
Calcul-7	15	0.85	50	5-5.5-Angle-3	5	5.5	30
Calcul-8	15	0.85	60	5-5.5-Angle-4	5	5.5	90
Calcul-9	15	0.85	70	45-3-Angle-1	45	3	50
Calcul-10	15	0.85	80	45-3-Angle-2	45	3	70
Calcul-11	15	0.85	90	45-3-Angle-3	45	3	30
Calcul-12 (validation)	15	0.85	-10	45-3-Angle-4	45	3	90
Calcul-13(validation)	15	0.85	-20	85-0.5-Angle-1	85	0.5	50
Calcul-14(validation)	15	0.85	-30	85-0.5-Angle-2	85	0.5	70
Calcul-15(validation)	15	0.85	-40	85-0.5-Angle-3	85	0.5	30
Calcul-16(validation)	15	0.85	-50	85-0.5-Angle-4	85	0.5	90
Calcul-17(validation)	15	0.85	-60	85-5.5-Angle-1	85	5.5	50
Calcul-18(validation)	15	0.85	-70	85-5.5-Angle-2	85	5.5	70
Calcul-19(validation)	15	0.85	-80	85-5.5-Angle-3	85	5.5	30
Calcul-20(validation)	15	0.85	-90	85-5.5-Angle-4	85	5.5	90

**Tableau 6.2 : Récapitulatifs des essais réalisés dans la validation du modèle anisotrope : a) Quantification de l'effet de la direction d'anisotropie pour un couple  $(\alpha, \beta)$  constant ; b) Quantification de l'influence de  $\beta$  pour quelques couples  $(\alpha, \theta_{anisotropie})$  particuliers.**

Outre les aspects morphologiques, les deux principales réponses analysées correspondent aux écarts  $\Delta\theta_1$  et  $\Delta\theta_2$  (et éventuellement  $\Delta\theta_3$  et  $\Delta\theta_4$ ) traduisant les différences entre les angles obtenus analytiquement et mesurés en cours des différentes récessions numériques.

La géométrie utilisée est discrétisée sur un maillage constitué de  $3 \cdot 10^6$  voxels<sup>3</sup> ( $150 \cdot 20 \cdot 1000$  voxels<sup>3</sup>) répartis sur chacun des trois grains de la même manière que dans la partie isotrope. Contrairement au maillage précédent, celui-ci présente une largeur plus petite et une hauteur presque deux fois plus grande. La durée d'oxydation numérique est identique pour chacune des différentes modélisations et vaut 2 500 000 d'itérations, soit 2,5 fois plus que dans l'étude précédente. La modification de ces paramètres de modélisation a été faite afin d'étudier avec plus de précision la stabilité dans le temps des structures générées.

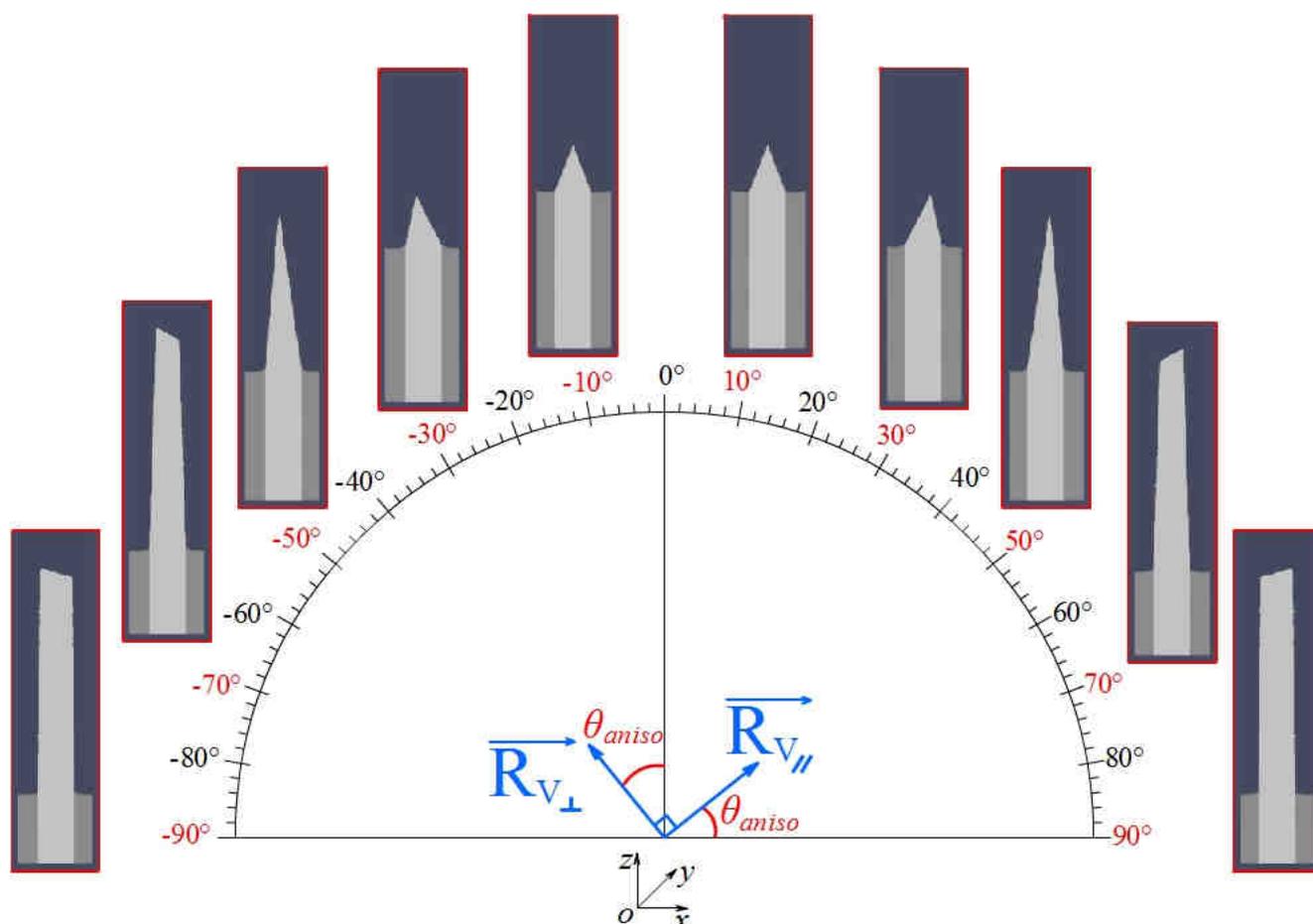
### 2.3.3. Exploitation des modélisations

#### 2.3.3.1. Influence de l'inclinaison de l'axe d'anisotropie pour un couple $(\alpha, \beta)$ donné

Le couple  $(\alpha, \beta)$  choisi pour cette étude correspond à (15, 0,85). Ce choix est motivé par les résultats précédents sur l'évolution isotrope des surfaces. En effet, pour des facteurs  $\alpha$  et  $\beta$  faibles, les structures angulaires développées présentent les hauteurs les plus importantes, assurant ainsi une plus grande précision dans la mesure des angles.

##### 2.3.3.1.1. Approche morphologique

Les données morphologiques recueillies à la suite de la première partie d'étude sont résumées en **Figure 6.22**. Cette figure reprend quelques résultats de modélisation à 2 000 000 itérations pour toutes les inclinaisons de la direction d'anisotropie considérés.



**Figure 6.22 :** Résumé des essais de modélisation réalisés pour quantifier l'influence de la direction d'anisotropie sur la morphologie en cours d'oxydation. Images prises à la 2 000 000<sup>ème</sup> itération (angles en rouge).

Cette représentation est à mettre en relation avec le graphique de la **Figure 6.23** qui présente l'évolution des angles mesurés et analytiques en fonction de l'angle d'inclinaison de l'orientation cristallographique  $\theta_{aniso}$ .

Il est à noter que de par la symétrie évidente des résultats, seules les valeurs positives d'angle d'inclinaison sont reportées.

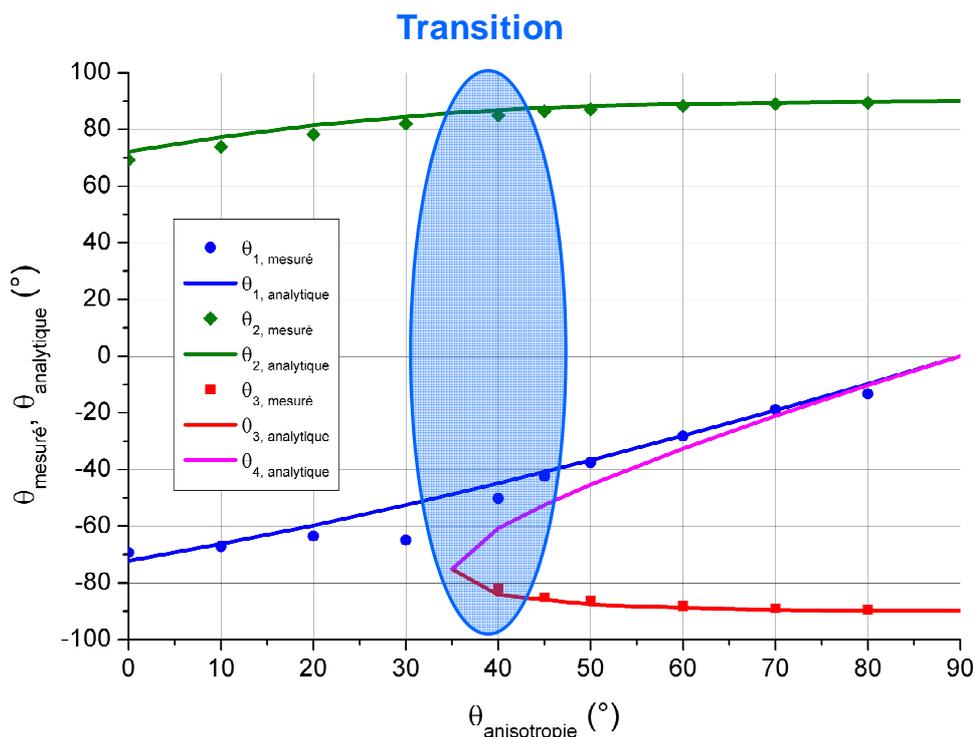


Figure 6.23 : Evolution des angles mesurés et analytiques en fonction de la direction d'anisotropie.

Ces deux graphiques mettent en évidence la présence d'une transition entre, d'une part, la formation d'une géométrie quadrilatérale, et de l'autre, la formation d'une géométrie purement triangulaire. Par ailleurs, alors que le modèle analytique prévoyait 4 solutions dans certains cas, il n'a été possible d'en mesurer au maximum que 3. Tous ces résultats permettent de tirer les observations morphologiques suivantes :

- La direction d'anisotropie correspondant à  $0^\circ$  constitue un axe de symétrie pour les évolutions morphologiques. Pour cette inclinaison, il apparaît la formation d'une géométrie triangulaire isocèle. Les angles  $\theta_{1, \text{mesuré}} = \theta_{2, \text{mesuré}}$  correspondent à  $0.1^\circ$  près à la valeur analytique obtenue dans la partie isotrope pour le même couple  $(\alpha, \beta)$  et une fonction  $L_1 = 1$  ;
- Une inclinaison comprise entre  $]35^\circ ; 90^\circ]$  engendre l'apparition de la seconde paire de solutions à l'origine de la morphologie quadrilatérale observée et accompagnées de la formation d'un nouvel angle  $(\pi - \theta_{3, \text{mesuré}}) = \theta_{2, \text{mesuré}} \neq \theta_{1, \text{mesuré}}$ . Ces structures sont observées sur des périodes relativement longues de plusieurs centaines de milliers d'itérations. Elles apparaissent de façon transitoire, à la suite de quoi un régime permanent s'établit, marqué par un retour à une morphologie triangulaire (**Figure 6.24**).

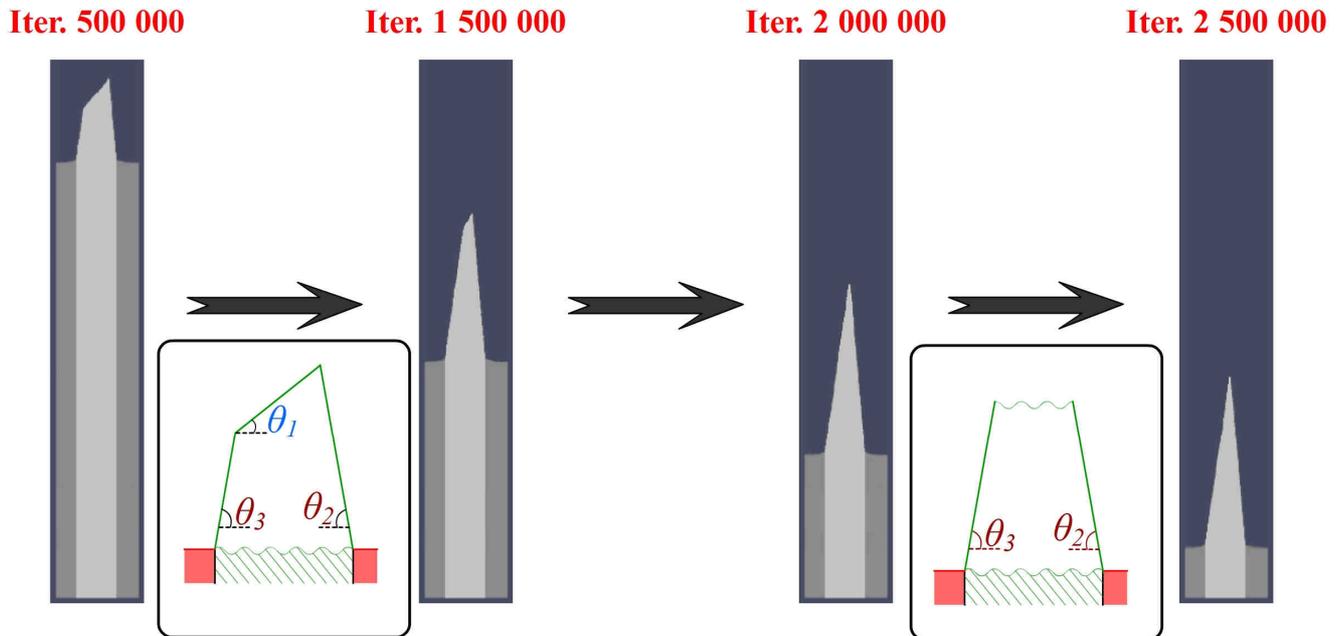


Figure 6.24 : Evolution morphologique d'un matériau numérique présentant une inclinaison de la direction d'anisotropie de  $40^\circ$

- Une inclinaison comprise entre  $]0^\circ ; 35^\circ[$  abouti à la formation de structures triangulaires quelconques très rapidement stables dans le temps. Ces structures ne sont pas isocèles puisque  $\theta_{1, \text{mesuré}} \neq \theta_{2, \text{mesuré}}$  (Figure 6.25) ;

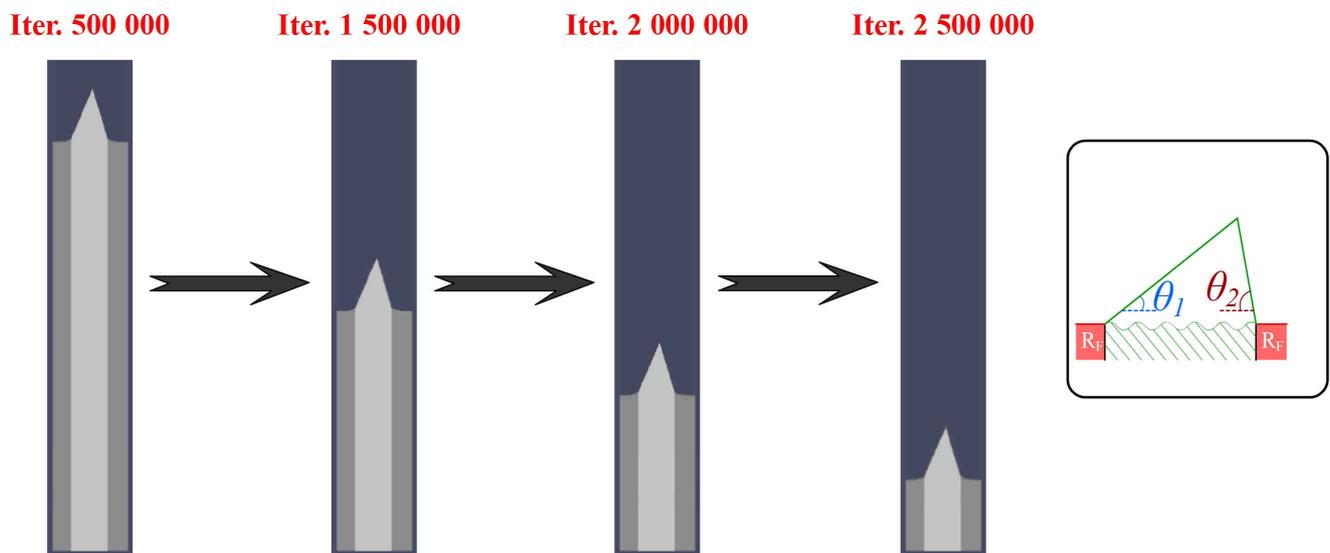


Figure 6.25 : Evolution morphologique d'un matériau numérique présentant une inclinaison de la direction d'anisotropie de  $10^\circ$ .

Il est à noter que tous les angles mesurés l'ont été sur une plage d'itérations allant de 500 000 à 2 500 000 afin de s'assurer de leur stabilité dans le temps et permettre d'apprécier l'incertitude associée à cette mesure. Ce temps de simulation est en réalité suffisant pour que la hauteur de phase isotrope consommée soit largement supérieure à la hauteur de la pointe stationnaire. Ainsi, dans le cas où les morphologies sont essentiellement triangulaires, les incertitudes moyennes associés à  $\theta_{1, \text{mesuré}}$  et  $\theta_{2, \text{mesuré}}$  sont respectivement de  $0,6^\circ$  et  $0,3^\circ$ . Dans les cas présentant un transitoire quadrilatéral, les incertitudes moyennes relatives aux trois

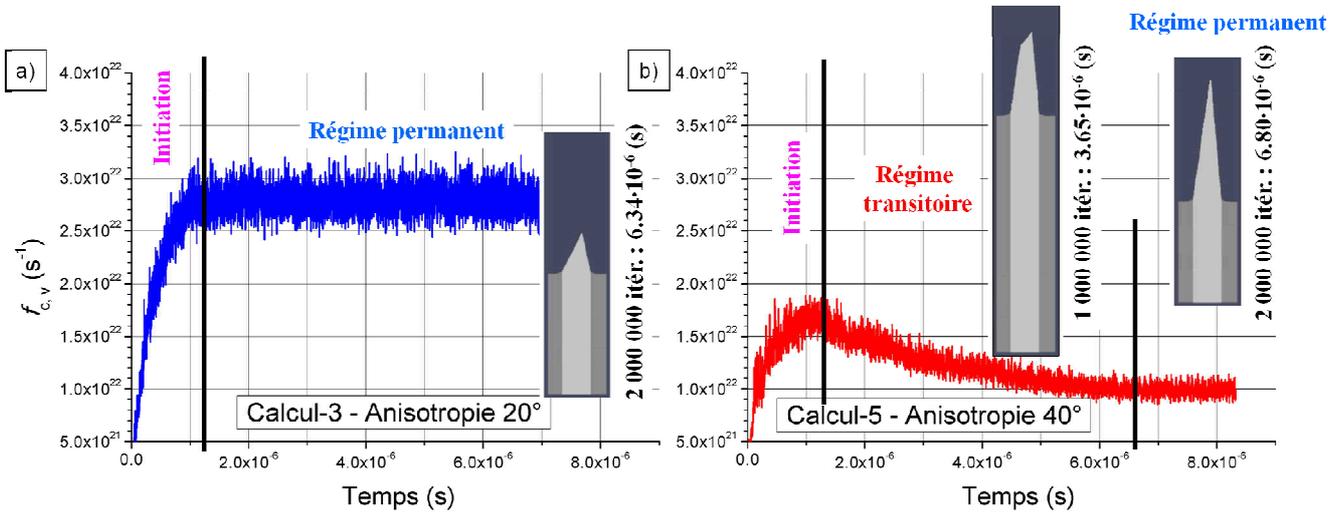
angles  $\theta_{1,mesuré}$ ,  $\theta_{2,mesuré}$  et  $\theta_{3,mesuré}$  sont respectivement de  $3,4^\circ$ ,  $0,2^\circ$  et  $0,1^\circ$ . L'augmentation de l'incertitude relative à la mesure de l'angle  $\theta_{1,mesuré}$  est justifiée par :

- La réduction de la section de mesure rendue inévitable par la disparition de la structure quadrilatérale ;
- L'existence de deux angles de valeurs proches prévue par la théorie.

#### 2.3.3.1.2. Approches cinétique et analytique

L'étude des courbes donnant l'évolution de la fréquence de consommation cumulée du grain central en fonction du temps KMC révèle la présence de deux comportements bien distincts (**Figure 6.26**). Ainsi, dans le cas où le régime transitoire n'apparaît pas ( $\theta_{anisotropie} \in ]0^\circ ; 35^\circ[$ ), ces courbes présentent d'abord une phase d'initiation traduisant l'établissement de la structure triangulaire d'une durée moyenne de 250 000 itérations. Durant cette phase, la fréquence cumulée de consommation du grain central augmente très naturellement avec l'augmentation de sa surface réactive et notamment celle de la surface orthogonale à la direction d'anisotropie. La fin de cette phase se traduit par un maximum de cette fréquence en relation directe avec le développement d'une surface réactive maximale et stable dans le temps (début du régime permanent). Une fois ce maximum atteint, elle oscille logiquement autour de sa valeur maximale en étroite relation avec la variation numérique de la rugosité de la surface réactive développée au cours du temps (**Figure 6.26 a**)).

Avec la diminution de l'inclinaison de la direction d'anisotropie ( $\theta_{anisotropie} \in ]35^\circ ; 90^\circ[$ ), apparaît un troisième régime s'insérant entre la phase d'initiation et le régime permanent. La phase d'initiation contribue dans ce cas à la formation de morphologies quadrilatérales présentant alors trois angles caractéristiques ( $\theta_{1,mesuré}$ ,  $\theta_{2,mesuré}$  et  $\theta_{3,mesuré}$  - **Figure 6.24**). De la même manière que précédemment, la phase d'initiation se termine par un maximum de la fréquence du grain central induit par un maximum de la surface réactive orthogonale à la direction d'anisotropie. Au-delà de ce maximum, cette surface diminue avec l'augmentation de la hauteur de la structure quadrilatérale dont les angles restent constants au cours du temps. La consommation suit alors une diminution tendant vers un minimum marquant la sortie du régime transitoire. La constance des angles et l'augmentation de la hauteur de la structure font que la fin de ce régime transitoire se traduit morphologiquement par la perte complète de la surface réactive parallèle à la direction d'anisotropie. La structure triangulaire ainsi formée est enfin stable dans le temps ; le système est entré dans son régime permanent. (**Figure 6.26 b**)).



**Figure 6.26 : Evolution de la fréquence de consommation cumulée associée au grain central en fonction du temps KMC ; a) Calcul-3,  $\theta_{anisotropie} = 20^\circ$  ; b) Calcul-5,  $\theta_{anisotropie} = 40^\circ$ .**

La transition entre ces deux comportements peut s'expliquer par l'évolution du rapport des fréquences de consommation stationnaire des deux phases,  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}$ , en fonction de l'inclinaison,  $\theta_{anisotropie}$ . Cette évolution représentée sur le graphique de la **Figure 6.27** est ajustable par une fonction sigmoïde de Boltzmann décrite par la **Relation 6.35** ( $\chi_{réduit}^2 = 0.99$ ). Cette évolution particulière montre un effet de transition entre deux mécanismes correspondant aux deux comportements précédemment évoqués (présence ou non d'une structure transitoire quadrilatérale). Cette évolution présente également une inflexion caractérisant l'anisotropie limite,  $\theta_{aniso}^0$ , de passage d'un mécanisme à l'autre. Elle est évaluée à environ  $35^\circ$  et correspond à un rapport  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F \text{ critique}}}$  de 0,21. Cette valeur angulaire coïncide parfaitement avec les observations morphologiques et cinétiques.

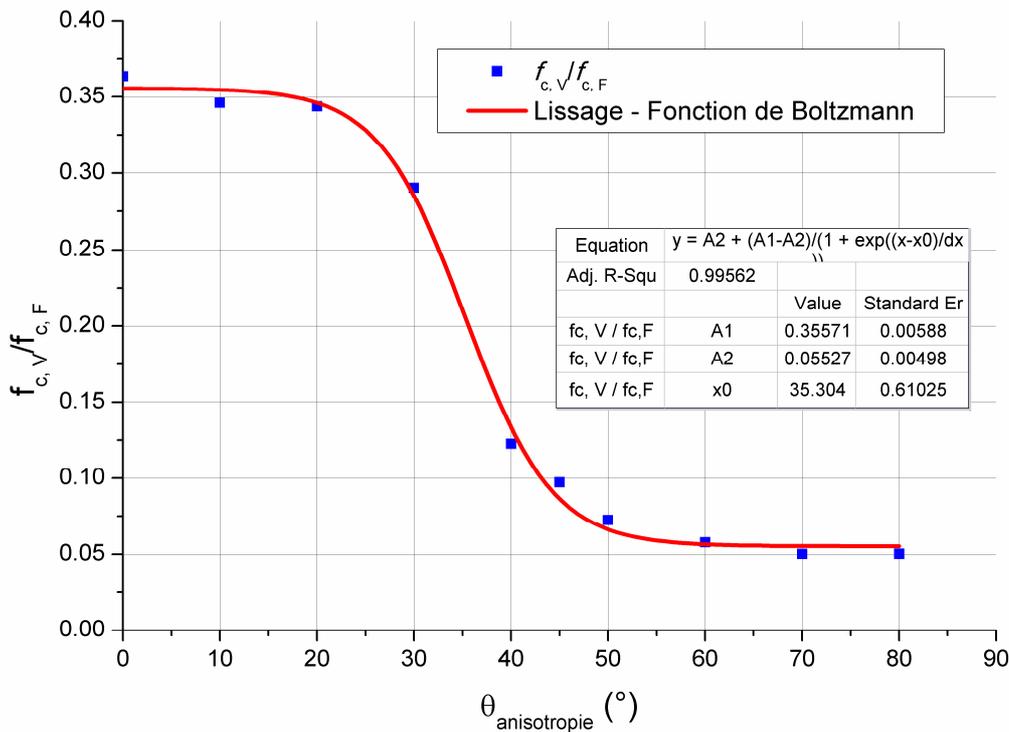


Figure 6.27 : Evolution du rapport  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}$  en fonction de  $\theta_{anisotropie}$ .

### Relation 6.35

$$\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}} = A_2 + \frac{A_1 + A_2}{1 + \exp\left(\frac{\theta_{aniso} - \theta_{aniso}^0}{d\theta_{aniso}}\right)}$$

avec :  $f_{c,V}$ , la fréquence de consommation du grain central ( $s^{-1}$ ) ;

$f_{c,F}$ , la fréquence de consommation du grain 1 ( $s^{-1}$ ) ;

$A_1$  et  $A_2$ , deux constantes ;

$\theta_{aniso}$ , l'anisotropie ( $^\circ$ ) ;

$\theta_{aniso}^0$ , l'anisotropie correspondant au point d'inflexion de la courbe ( $^\circ$ ) ;

$d\theta_{aniso}$ , la pente en chaque point de la courbe.

Sur l'ensemble des modélisations réalisées, les écarts moyens entre les angles obtenus analytiquement et par mesures directes sont respectivement de  $3,1 \pm 2,6^\circ$  pour  $\theta_{1,mesuré}$  et de  $4,4 \pm 2,8^\circ$  pour  $\theta_{2,mesuré}$  ( $\theta_{3,mesuré}$ ) (Tableau 6.3). Ces deux écarts sont relativement faibles et assurent une validation partielle du modèle anisotrope pour le couple  $(\alpha, \beta)$  choisi.

N°calcul	$\Delta\theta_1$ (°)	$\Delta\theta_2$ (°)
Calcul-1	1.3	1.2
Calcul-2	1.1	2.2
Calcul-3	2.2	1.0
Calcul-4	9.6	3.8
Calcul-5	2.2	2.4
Calcul-6	4.4	9.0
Calcul-7	3.8	6.4
Calcul-8	1.8	7.4
Calcul-9	1.2	7.0
Calcul-10	3.3	4.0
Calcul-11	3.1	4.4
<b>Moyenne</b>	<b>3.1</b>	<b>4.4</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>2.6</b>	<b>2.8</b>

**Tableau 6.3 : Récapitulatif des écarts entre les angles obtenus analytiquement et par mesures directes sur le domaine ]0 ;90°]. Les données sont symétriques par rapport à la direction d'anisotropie 0°.**

### 2.3.3.1.3. Conclusion partielle

Pour le couple  $(\alpha, \beta)$  choisi, l'évolution de la morphologie et de la cinétique du grain anisotrope en fonction de sa direction cristallographique traduit un phénomène de transition entre deux mécanismes avec une inflexion déterminée à  $\theta_{aniso}^0 = 35^\circ$ . Ainsi et mis à part la phase d'initiation, au dessus de cette valeur, ces évolutions ne présentent qu'un régime transitoire court et la morphologie permanente observée est purement triangulaire. Cette morphologie traduit alors un recul de la face orthogonale à la direction d'anisotropie du même ordre de grandeur que la vitesse de recul de la phase isotrope.

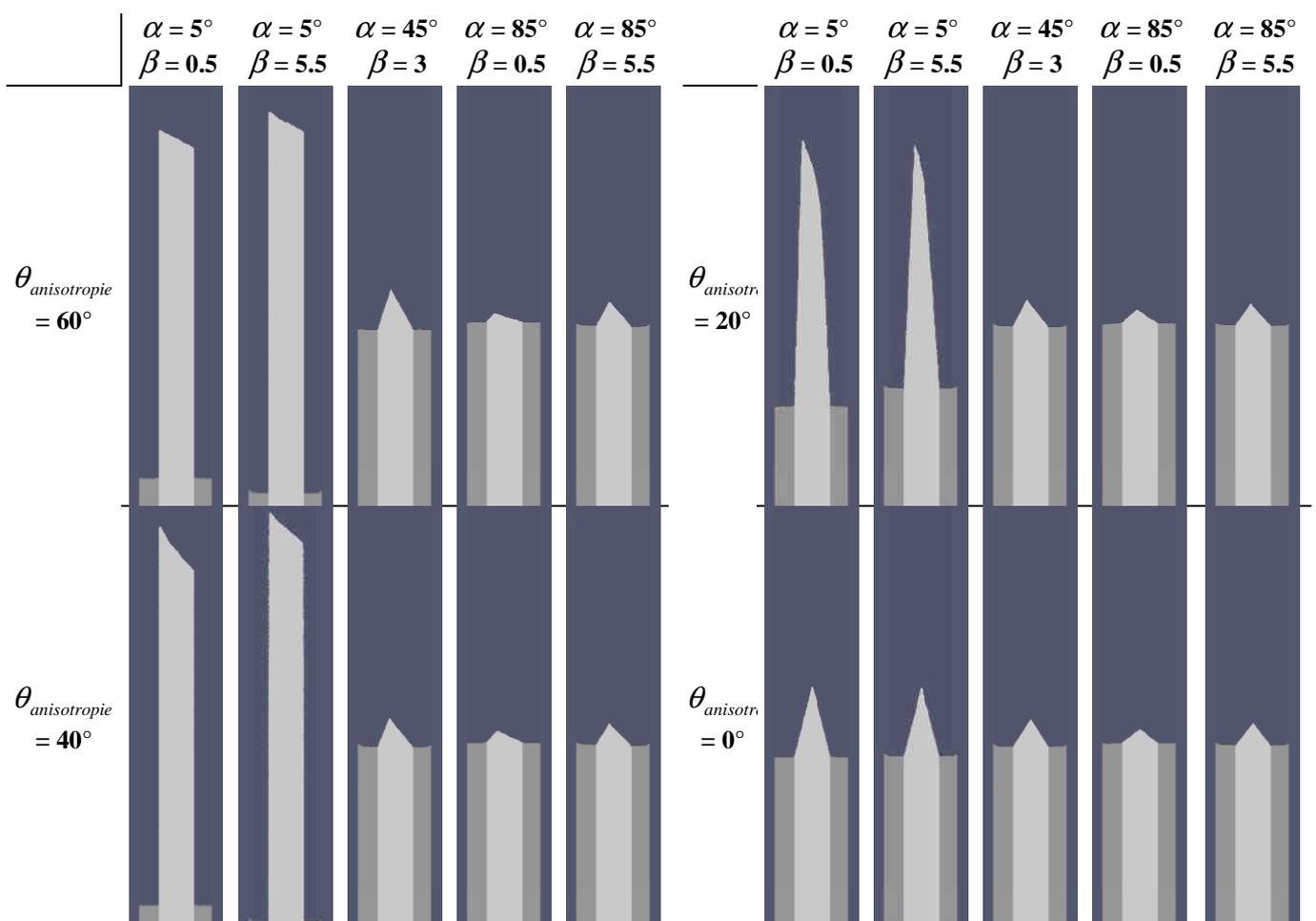
En dessous de cette valeur limite, une morphologie transitoire quadrilatérale apparaît avant de disparaître pour aboutir à une morphologie triangulaire quasi-isocèle. Cette morphologie quadrilatérale est prévue comme stationnaire par la théorie, mais la modélisation numérique n'est pas en accord, puisqu'elle finit par disparaître au profit d'une autre morphologie triangulaire, également prévue par la théorie. Avec la diminution de l'inclinaison, le rapport des fréquences diminue, et au dessus de  $\theta_{aniso}^0$ , le recul normal de la phase isotrope est bien plus rapide que celui de la face orthogonale à la direction d'anisotropie. Cet important écart favorise alors la formation de cette structure quadrilatérale.

### 2.3.3.2. Influence de $\beta$ sur la validité du modèle à diverses valeurs de $\alpha$

La seconde partie de cette étude consiste à quantifier l'influence du facteur numérique  $\beta$  sur les évolutions morphologiques du grain anisotrope et ainsi confirmer ou infirmer la validité du modèle à tout le domaine des paramètres physiques  $(\theta_{anisotropie}, \alpha)$ .

2.3.3.2.1. Observations morphologiques

Les données morphologiques obtenues à la suite de ces 20 modélisations sont regroupées dans le **Tableau 6.4**. Ces images sont extraites des différentes modélisations à la même itération (2 000 000<sup>ème</sup>). L'information principale véhiculée par ces images correspond à l'absence de la géométrie transitoire quadrilatérale pour des facteurs d'anisotropie  $\alpha > 45$ , en conformité avec le modèle analytique. En effet, dans ces cas de figure, cette morphologie particulière n'apparaît pour aucune valeur d'inclinaison de la direction d'anisotropie,  $\theta_{anisotropie}$ . Par ailleurs, en dessous de cette valeur de  $\alpha$ , l'évolution morphologique suit a priori l'évolution décrite précédemment à la différence près que l'anisotropie correspondant au changement de mécanisme,  $\theta_{aniso}^0$ , est 20° plus élevée que celle déterminée avec le couple ( $\alpha = 15, \beta = 0,85$ ).



**Tableau 6.4 : Récapitulatif des morphologies observées après 2 000 000 d'itérations sur les 20 modélisations réalisées.**

Associé à la **Figure 6.28**, le Erreur ! Source du renvoi introuvable. révèle l'influence des deux facteurs ( $\alpha, \beta$ ) d'une part sur la formation de la morphologie transitoire quadrilatérale, et d'autre part, sur la concordance entre les angles mesurés et analytiques. La morphologie transitoire quadrilatérale n'apparaît que pour des valeurs de  $\alpha$  faibles ( $\alpha = 5$ ) et des valeurs de  $\beta$  extrêmes ( $\beta = 0.5$  et  $\beta = 5.5$ ) pour les trois plus

fortes inclinaisons considérées (60, 40 et 20°). Par ailleurs, ces cas de figures correspondent à un très bon accord entre les angles mesurés et analytiques, et ce, pour tous les inclinaisons considérées.

Pour les cas ne faisant pas intervenir cette morphologie transitoire quadrilatérale, l'écart entre les angles mesurés et analytiques augmente davantage avec la hausse du facteur d'encombrement stérique  $\beta$  qu'avec celle du facteur d'anisotropie  $\alpha$ .

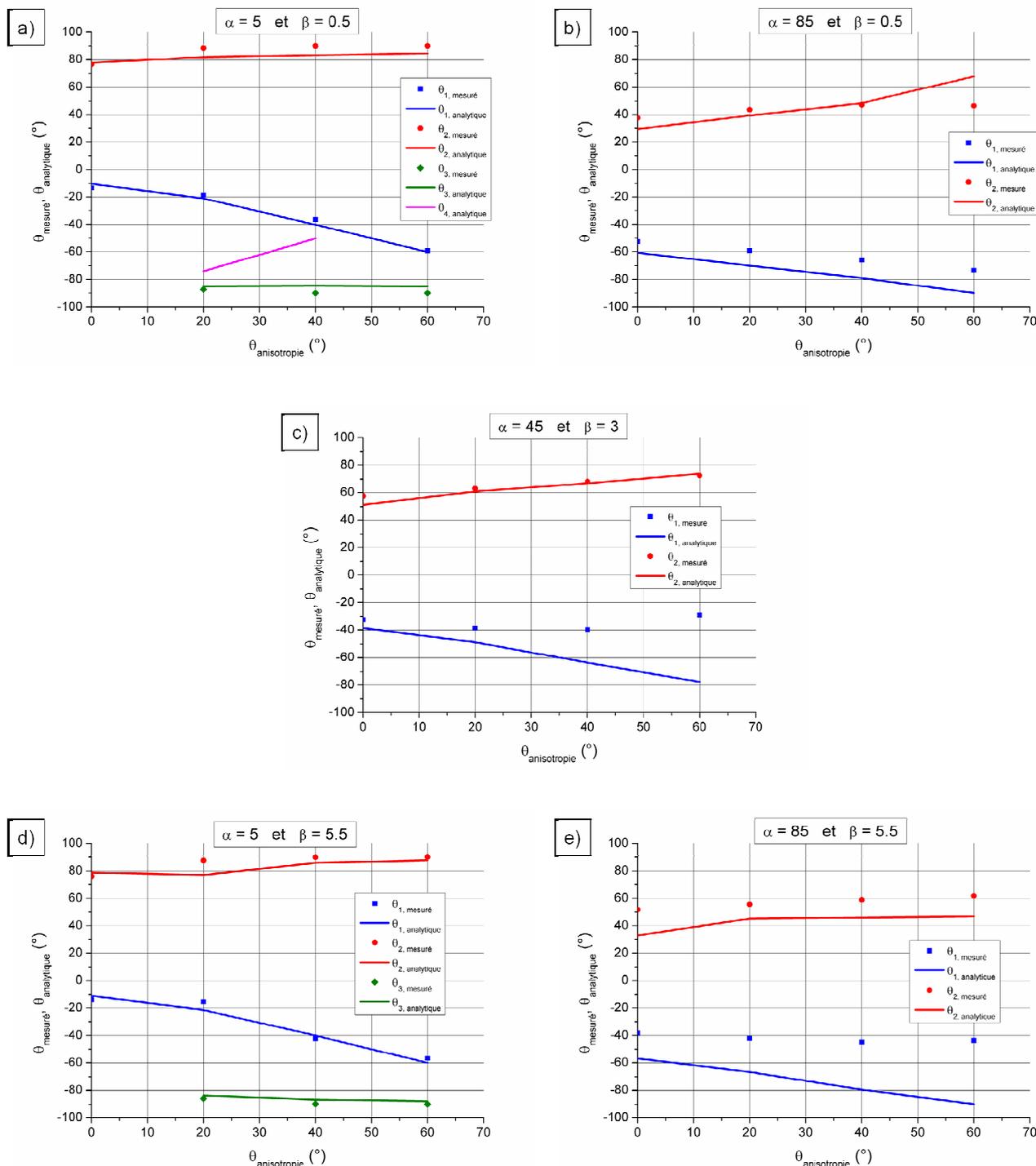
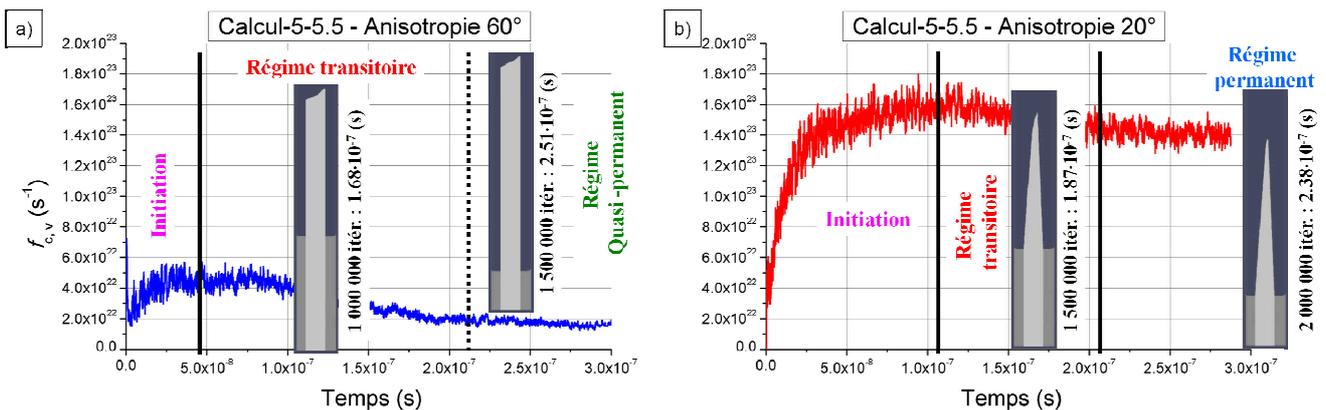


Figure 6.28 : Evolution des angles mesurés et analytiques en fonction de la direction d'anisotropie pour les 5 couples  $(\alpha, \beta)$  considérés.

### 2.3.3.2.2. Exploitations cinétique et analytique

D'une manière générale, les tendances observées sur l'évolution de la fréquence de consommation du grain central,  $f_{c,V}$ , sont similaires à celles observées précédemment (**Figure 6.26**). Toutefois, suivant la valeur du facteur d'anisotropie  $\alpha$  et en accord avec le modèle, la diminution de l'anisotropie ne permet pas dans tous les cas de générer un régime transitoire. Ainsi, pour des valeurs de  $\alpha < 15$ , la présence de ce régime transitoire est encore perceptible pour une inclinaison supérieure à  $20^\circ$  (**Figure 6.29 a**). La durée de ce régime est très longue et il tend même à devenir quasi-stationnaire, ce qui le met en cohérence avec le modèle théorique, qui prévoit la stationnarité.

En-deçà d'une inclinaison de  $20^\circ$ , le régime transitoire finit par disparaître au profit du régime permanent faisant intervenir des structures triangulaires. L'interprétation morphologique de la perte de ce régime transitoire tient au fait que la surface orthogonale à la direction d'anisotropie finit par disparaître au cours de l'oxydation (**Figure 6.29 b**).



**Figure 6.29: Evolution de la fréquence cumulée associée au grain central en fonction du temps KMC ; a) Calcul-5-5,  $\theta_{anisotropie} = 60^\circ$  ; b) Calcul-5-5,  $\theta_{anisotropie} = 20^\circ$ .**

Pour les valeurs de  $\alpha > 15$ , l'allure de l'évolution de  $f_{c,V}$  dans le temps devient presque indépendante de l'inclinaison (**Figure 6.30**). Cette évolution ne présente alors plus aucun régime transitoire et la phase d'initiation est, quant à elle, rendue très rapide par le développement de structures triangulaires de hauteur faible. L'inclinaison joue cependant un rôle, puisqu'elle contrôle la valeur de  $f_{c,V}$  dans le régime permanent. En effet, une augmentation de  $\theta_{anisotropie}$  entraîne une diminution de la valeur de  $f_{c,V}$ .

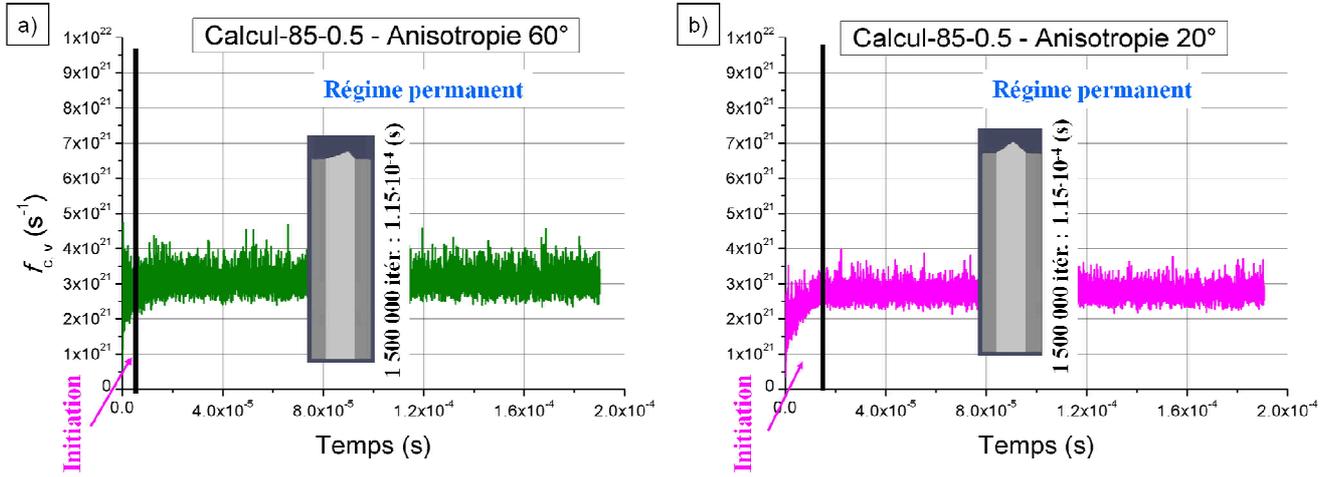


Figure 6.30: Evolution de la fréquence cumulée associée au grain central en fonction du temps KMC ; a) Calcul-85-0.5,  $\theta_{anisotropie} = 60^\circ$  ; b) Calcul-85-0.5,  $\theta_{anisotropie} = 20^\circ$ .

Ces différents comportements cinétiques sont explicables par l'étude de l'évolution du rapport  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}$ , en

fonction de l'inclinaison,  $\theta_{anisotropie}$ , associée au critère d'existence d'un régime transitoire quadrilatéral

$\frac{f_{c,V}}{f_{c,F \text{ critique}}} = 0,21$  définit pour le couple  $(\alpha = 15, \beta = 0,85)$  (Figure 6.31). Ainsi, dans le cas des faibles

valeurs de  $\alpha$ , les courbes  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}} = f(\theta_{anisotropie})$  ne présentent qu'une seule asymptote horizontale pour

$\theta_{anisotropie} > 35^\circ$ , signe que le phénomène de transition entre les deux comportements décrits précédemment

n'est plus perceptible. Au-delà de cette inclinaison, le rapport  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}$  augmente très rapidement et les courbes

$\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}} = f(\theta_{anisotropie})$  coupent la droite  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F \text{ critique}}} = 0,21$  aux environs de  $\theta_{aniso}^0 \approx 13^\circ$ , expliquant pourquoi

seule l'inclinaison  $0^\circ$  ne présente plus de régime transitoire. En outre, la présence du régime quasi-stationnaire,

s'explique également par la valeur très faible du rapport  $\frac{f_{c,V}}{f_{c,F}}$  au niveau de l'asymptote ( $\theta_{anisotropie} < 50^\circ$ ).

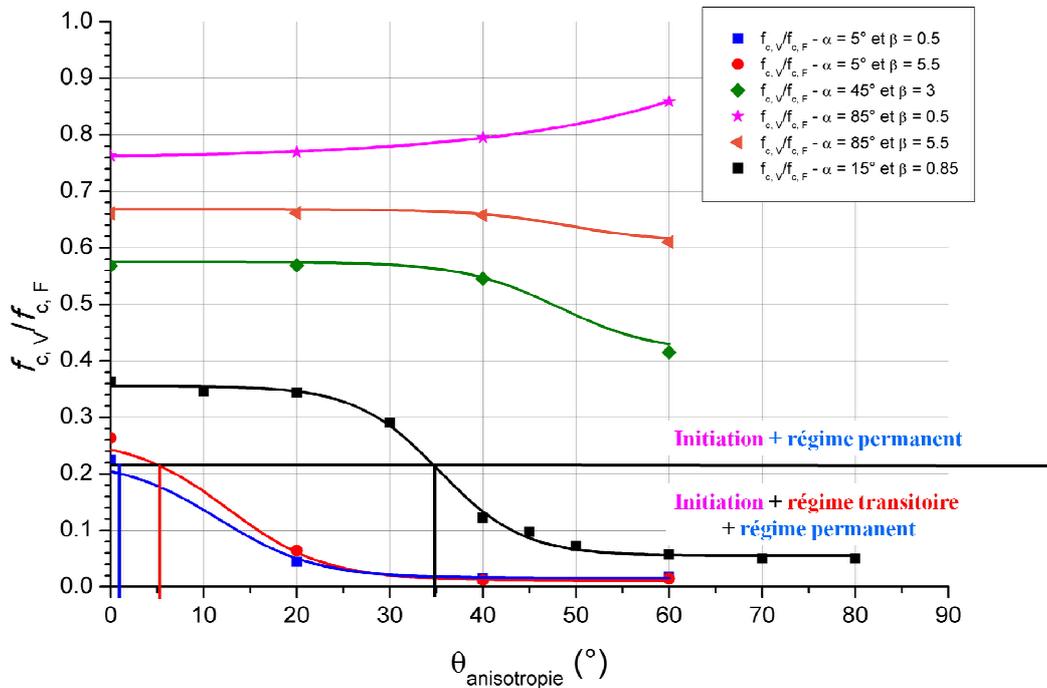


Figure 6.31 : Evolution du rapport  $\frac{R_{c,V}}{R_{c,F}}$  en fonction de  $\theta_{anisotropie}$  pour toutes les modélisations réalisées lors de l'étude de l'influence de l'inclinaison de la direction cristallographique.

L'augmentation progressive de  $\alpha$  conduit à l'apparition d'une seconde asymptote horizontale pour les fortes anisotropies (*cas* ( $\alpha = 15, \beta = 0,85$ )), puis à la disparition de l'asymptote horizontale aux faibles anisotropies (*cas*  $\alpha > 15$ ). Pour ce dernier cas, les courbes  $\frac{R_{c,V}}{R_{c,F}} = f(\theta_{anisotropie})$  ne coupent plus la droite

$$\frac{R_{c,V}}{R_{c,F \text{ critique}}} = 0,21 \text{ traduisant l'absence du régime transitoire quelle que soit la valeur de l'anisotropie, avec}$$

l'obtention rapide des structures purement triangulaires, comme il est prévu par le modèle.

Enfin, la résolution analytique de la **Relation 6.31** est en accord avec toutes les observations qui viennent d'être faites en terme principalement du nombre de solutions qu'elle présente : 4 intersections lorsque le régime transitoire existe et seulement deux lorsqu'il n'est plus présent. Toutefois, la correspondance entre ces solutions et les angles mesurés n'est plus parfaite dès lors que les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  s'éloignent du couple ( $\alpha = 15, \beta = 0,85$ ) (**Figure 6.28**).

### 2.3.4. Conclusion

Le modèle choisi et le programme de simulation de récession anisotrope développés pour modéliser l'oxydation macroscopique exhibent une transition entre les deux mécanismes suivants :

- Initiation et développement d'une structure transitoire quadrilatérale puis d'une structure triangulaire isocèle ;

- Initiation et développement d'une structure triangulaire quelconque et stable dans le temps.

L'inclinaison de la direction cristallographique  $\theta_{aniso}$  et le facteur d'anisotropie  $\alpha$  permettent le passage d'un mécanisme à l'autre. Indépendamment de l'inclinaison, la présence systématique d'une structure transitoire quadrilatérale persistante ou non est garantie par l'utilisation de facteurs  $\alpha$  faibles. A l'inverse, il est possible de s'affranchir complètement de cette structure quadrilatérale en augmentant la valeur de ce facteur au-delà de 15.

La modélisation numérique est assez fidèle au modèle et présente des erreurs sur les angles obtenus assez faibles, sauf dans les cas utilisant des paramètres induisant le passage par la morphologie transitoire. En effet, les valeurs de  $\beta$  les plus extrêmes (0,5 et 5,5) ont mené aux erreurs les plus larges. Ce dernier point est tout à fait en accord avec les conclusions des études précédentes.

### 3. Identification d'un couple $(\alpha, \beta)$ : Modélisation de l'oxydation du HOPG

Le modèle ayant été validé sur un certains nombres de points, il est désormais possible de le confronter à un cas expérimental concret : l'oxydation macroscopique du HOPG, dont les lois cinétiques relatives au processus d'oxydation linéique d'un empilement de plans graphéniques et à la perte de masse sont connues (**Chapitre III** et **V**).

#### 3.1.1. Description de l'étude

##### 3.1.1.1. Généralités

De la même manière que dans le **Chapitre IV**, l'utilisation de lois phénoménologiques expérimentales constitue la clef de voûte du second modèle KMC développé dans ce chapitre. Toutefois, l'intégration de la loi  $Arr(q)$  n'a pas encore été discutée, et les résultats déjà présentés l'ont été sans aucune interprétation cinétique (introduction du paramètre température). L'objectif de cette partie réside donc dans la confrontation de la loi cinétique linéique implantée en entrée du modèle avec les différentes réponses qu'il apporte en termes principalement de perte de masse et de recul linéique des surfaces.

La structuration du HOPG consiste schématiquement en un empilement de paquets de plans graphéniques désorientés les uns par rapport aux autres par de simples rotations autour de l'axe  $\vec{c}$ . L'expansion latérale du HOPG est alors assurée par l'accolement de ces empilements. Cependant, dans la mesure où le modèle ne prend pas en compte l'évolution de la réactivité en fonction des désorientations planaires, le matériau numérique utilisé pour représenter le HOPG est constitué d'un unique grain parallélépipédique présentant une direction cristallographique,  $\vec{c}$  colinéaire à la direction  $\vec{z}$ . Ainsi, les deux faces parallèles dont les vecteurs directeurs sont colinéaires à la direction cristallographique sont représentées par les deux plans (Oxy) de côte  $z = 0$  et  $z = z_{\max}$ . En ce qui concerne les faces perpendiculaires dont les vecteurs normaux sont orthogonaux à  $\vec{c}$ , elles constituent les quatre autres faces du système. Le matériau numérique utilisé est donc anisotrope, impliquant un calcul effectif de la loi  $L_1(\varphi)$  en chaque voxel de la surface réactive numérique.

Par ailleurs, afin d'obtenir des résultats en termes de perte de masse globale et de recul linéique des surfaces, et ainsi quantifier l'influence des différentes faces sur la cinétique finale, l'oxydation numérique est conduite sur les six faces de l'échantillon numérique. Les géométries de l'échantillon numérique correspondent aux dimensions moyennes employées expérimentalement. L'échantillon numérique fait donc  $300 \times 300 \times 15$  voxels<sup>3</sup> avec une arête de voxel de  $8,6 \mu\text{m}$ . Avec ces paramètres, le rapport des surfaces parallèles aux plans graphéniques sur les surfaces perpendiculaires est conservé par rapport aux données expérimentales et vaut 10.

La loi cinétique utilisée dans cette partie correspond à la cinétique d'oxydation linéique relative au HOPG déterminée en ATG (**Relation 6.36**). L'unique facteur de cette loi correspond à la température et les différentes modélisations sont réalisées à une pression en oxygène de 20 kPa. Le modèle autorise une variation possible de ce facteur, toutefois, dans le cas présent, il sera fixe.

### Relation 6.36

$$\ln(v)_{HOPG,linéique} = 11.79 + 0.67 \cdot \ln(P_{O_2}) - 26179.20 \cdot \frac{1}{T} \quad \chi^2_{réduit} = 0.99$$

$$k_{0,HOPG,linéique} = 1.3 \pm 0.1 \cdot 10^5 \mu m \cdot s^{-1}$$

$$n_{HOPG,linéique} = 0.67 \pm 0.04$$

$$E_{a,HOPG,linéique} = 218 \pm 7 kJ \cdot mol^{-1}$$

Les oxydations numériques sont conduites sur 500 000 itérations correspondant au recul de toutes les faces d'au moins 2 voxels de hauteur et les réponses numériques étudiées correspondent à la perte de masse ainsi qu'à la récession linéique des surfaces selon les trois directions orthogonales de l'espace. Cette dernière réponse est décomposée suivant les trois directions de l'espace en vue de les comparer. La durée de l'oxydation numérique n'est pas trop longue afin de garantir une récession limitée des surfaces, faute de quoi une non-linéarité de la perte de masse au cours du temps apparaîtrait.

L'étude comprend trois facteurs :  $\alpha$ ,  $\beta$  et T. Compte tenu des résultats obtenus dans les parties précédentes, le facteur  $\beta$  ne doit pas sortir de l'intervalle [1 ; 5]. Par ailleurs, suite à l'étude du **Chapitre V**, il faut anticiper une très forte anisotropie de la réactivité du carbone. Les domaines de variation des facteurs  $\alpha$  et  $\beta$  sont donc respectivement fixés à [5 ; 30°] et [0.5 ; 5.5]. En ce qui concerne la température du système, elle s'étale de 800 K à 1300 K. Le plan d'expérience ainsi réalisé et de type factoriel complet 3\*4<sup>2</sup>, permettant une résolution par surfaces de réponse (**Tableau 6.5**).

Niveaux $\alpha$ (°)	Niveaux $\beta$	Niveaux T (K)
5	0.5	800
12	2	1050
22	4	1300
30	5.5	

**Tableau 6.5 : Récapitulatif des niveaux de variations des facteurs utilisés lors de l'étude réalisée : plan factoriel complet 3\*4<sup>2</sup>.**

#### 3.1.1.2. Description de l'approche employée pour la validation

Après avoir quantifié l'influence des facteurs d'anisotropie et d'encombrement stérique sur l'énergie d'activation du système (linéique et massique), la détermination du meilleur couple ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) est réalisée en trois temps avec :

- La minimisation de l'écart entre la loi cinétique d'oxydation linéique utilisée en entrée du modèle et les lois cinétiques retournées par le modèle en termes de récession linéique des faces du parallélépipède suivant les trois directions de l'espace  $(\pm \vec{x}, \pm \vec{y}, \pm \vec{z})$  ;
- La minimisation de l'écart entre la loi cinétique de perte de masse relative à l'oxydation du HOPG et la loi cinétique de perte de masse numérique ;
- La minimisation de l'écart entre de la loi cinétique d'oxydation linéique utilisée en entrée du modèle et la loi cinétique numérique de perte de masse retranscrite en vitesse de récession linéique des faces perpendiculaires.

Toutes ces comparaisons sont réalisées à l'aide d'abaques traçant les courbes d'iso-facteurs pré-exponentiels relatives à chacune des lois cinétiques déterminées en fonction des différents doublets  $(\alpha, \beta)$ . Ils permettent ainsi une identification rapide et concrète des lois cinétiques aboutissant, par intersection des courbes d'iso-facteurs pré-exponentiels, au meilleur couple  $(\alpha, \beta)$ .

### 3.1.2. Interprétations des résultats

#### 3.1.2.1. Aspect qualitatif

D'un point de vue qualitatif, l'augmentation des deux facteurs, et principalement  $\alpha$ , accroît la rugosité au niveau des surfaces parallèles (Oxy). Comme il a été vu à la **Partie 2.1**, l'augmentation seule du facteur  $\beta$  au-delà de 1 assure aux arêtes un caractère anguleux prononcé. Sur le plan morphologique, et compte tenu des informations expérimentales, un facteur  $\alpha$  faible semble être plus à même de modéliser l'évolution morphologique des surfaces du HOPG : faible développement de trous au niveau des surfaces parallèles.

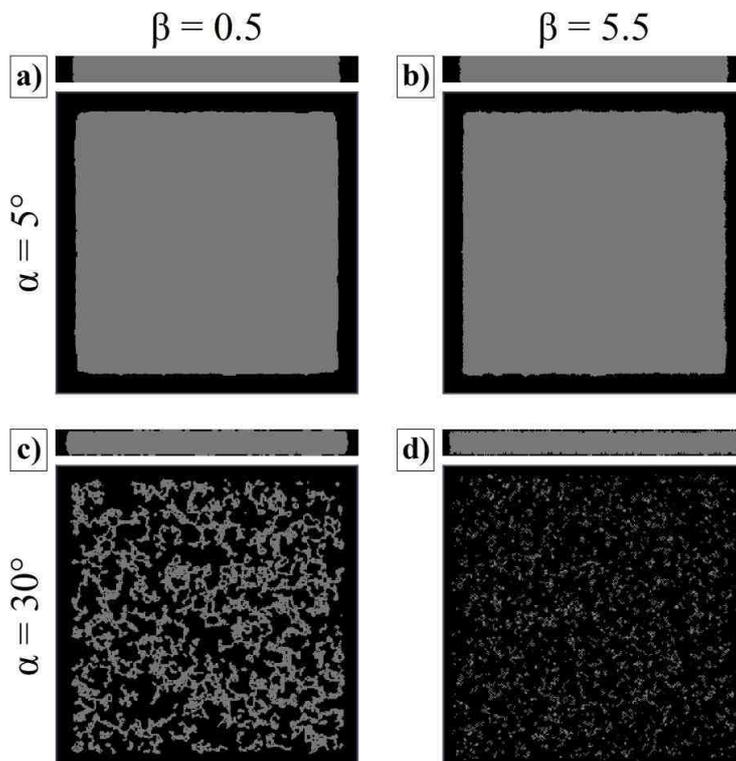


Figure 6.32 : Evolutions morphologique après 300 000 itérations pour quatre cas particuliers (vue de face et de profil) : a) ( $\alpha = 5$ ,  $\beta = 0.5$ ) ; b) ( $\alpha = 5$ ,  $\beta = 5.5$ ) ; c) ( $\alpha = 30$ ,  $\beta = 0.5$ ) ; d) ( $\alpha = 30$ ,  $\beta = 5.5$ ).

### 3.1.2.2. Aspect cinétique

#### 3.1.2.2.1. Oxydation massique

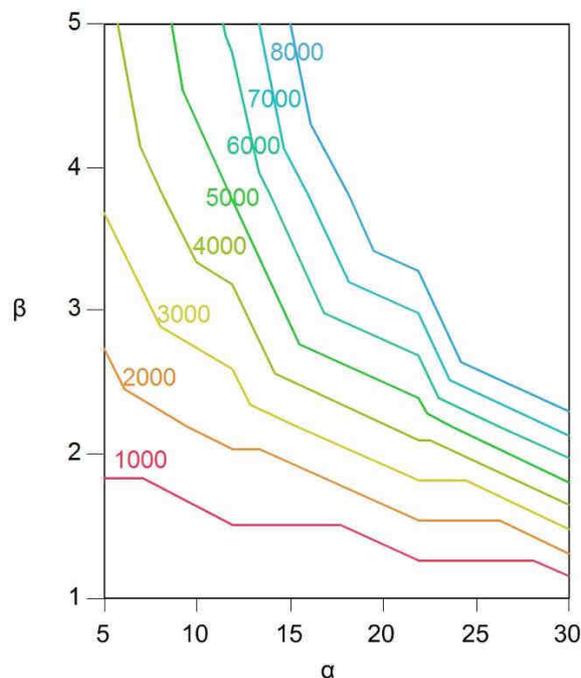
L'utilisation de la loi cinétique d'oxydation linéique expérimentale  $Arr(q)$  (**Relation 6.36**) en entrée du modèle permet d'obtenir en sortie l'évolution de la masse de l'échantillon numérique au cours du temps. Les cinétiques ainsi obtenues diffèrent en fonction du couple  $(\alpha, \beta)$  considéré. Par ailleurs, l'étude de l'ensemble de ces cinétiques révèle une invariance de l'énergie d'activation en fonction de ce couple de facteurs qui vaut alors  $218 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et correspond très logiquement à l'énergie d'activation de la loi cinétique d'oxydation linéique utilisée en entrée du modèle (**Relation 6.36**). De plus, au regard de la loi cinétique d'oxydation macroscopique du HOPG rappelée en **Relation 6.37** (loi cinétique expérimentale), cette énergie d'activation est également en bonne adéquation avec celle décrivant cette cinétique macroscopique.

#### Relation 6.37

$$\ln(v)_{HOPG,macroscopique} = 8.70 + 0.57 \cdot \ln(P_{O_2}) - 25165.82 \cdot \frac{1}{T} \quad \chi^2_{réduit} = 0.95$$

$$\begin{aligned} k_{0,HOPG,macroscopique} &= 6 \pm 1 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1} \\ n_{HOPG,macroscopique} &= 0.57 \pm 0.06 \\ E_{a,HOPG,macroscopique} &= 210 \pm 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Les différentes cinétiques ainsi obtenues aboutissent au graphique d'iso-facteur pré-exponentiel de la **Figure 6.33**. Ce graphique montre que contrairement à l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel est fortement influencé par le choix du couple  $(\alpha, \beta)$ . Il révèle également que dans les gammes de facteurs considérés, il est possible d'obtenir la valeur du facteur pré-exponentiel de  $6000 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$  introduite par la loi cinétique d'oxydation macroscopique expérimentale (**Relation 6.37**).



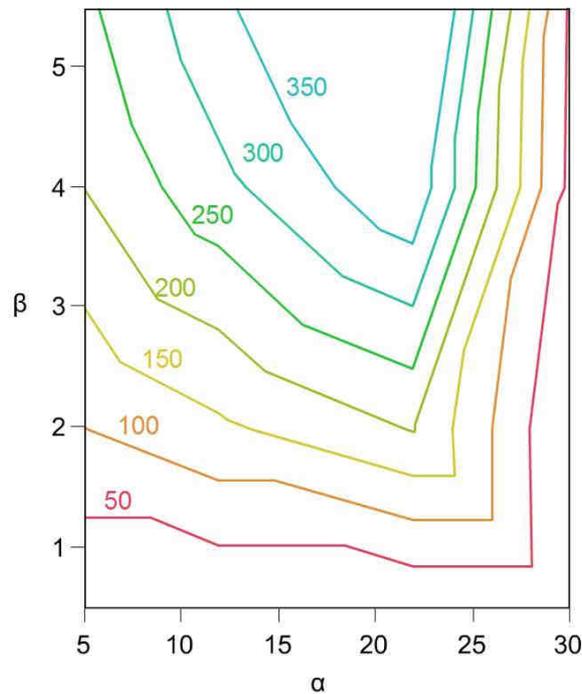
**Figure 6.33** : Courbes d'iso-facteurs pré-exponentiels des lois cinétiques de perte de masse numériques en fonction des doublets  $(\alpha, \beta)$ . Les courbes sont données en  $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### 3.1.2.2.2. Oxydation linéique

Les cinétiques d'oxydation linéique sont obtenues de deux manières différentes : la première en rapportant les vitesses de perte de masse à la surface parallèle en développement, et la seconde par analyse d'image en suivant l'avancée du plan moyen passant par chacune des six faces des échantillons numériques.

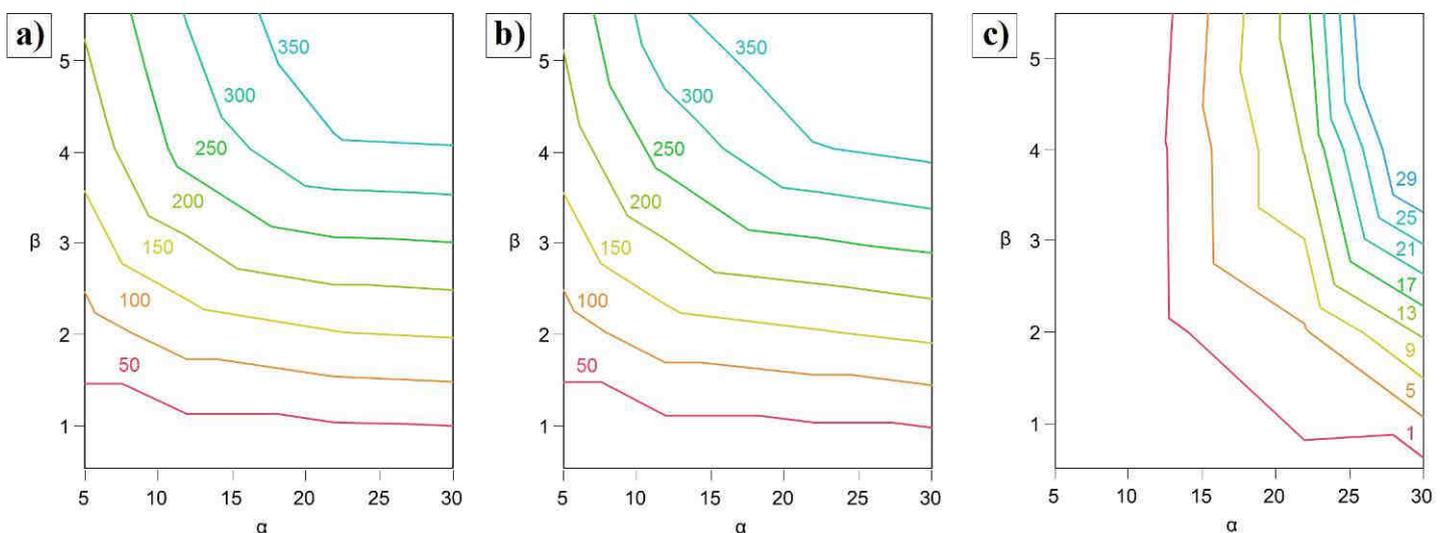
La première approche suit les conclusions obtenues à la suite du **Chapitre V** sur l'explication de la loi cinétique d'oxydation macroscopique du HOPG par la simple connaissance de sa loi de dégradation linéique. La seconde approche permet, quant à elle, de confirmer ou d'infirmer la première tout en apportant une appréciation qualitative sur le rapport des vitesses selon les trois directions de l'espace.

Le tracé des vitesses de perte de masse rapportées à la surface parallèle à chaque pas de temps pour chacune des modélisations réalisées aboutit au graphique d'iso-facteur pré-exponentiel suivant (**Figure 6.34**). Ce graphique exprimé en vitesse d'oxydation linéique, retranscrit la grande modularité de ce paramètre en fonction des facteurs  $(\alpha, \beta)$ . En outre, dans les gammes de facteurs considérées, ce graphique révèle également la possibilité d'obtenir la valeur expérimentale de  $130 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  relative au facteur pré-exponentiel décrivant la cinétique d'oxydation linéique (**Relation 6.36**).



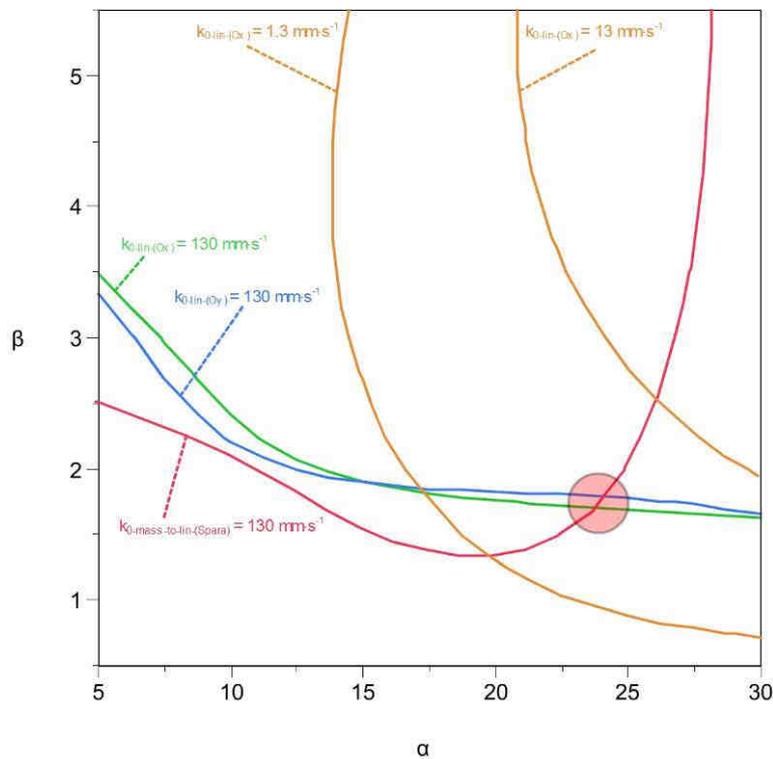
**Figure 6.34 : Courbes d'iso-facteurs pré-exponentiels des lois cinétiques linéiques numériques en fonction des doublets  $(\alpha, \beta)$ . Les courbes sont données en  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .**

En ce qui concerne la seconde approche, le suivi du recul des surfaces numériques par analyse d'image en cours d'oxydation conduit à l'obtention des cinétiques d'oxydation linéique selon les trois directions de l'espace. Ces données regroupés sur les graphiques de la **Figure 6.35**, montrent que les évolutions suivant les directions  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$  sont identiques quelles que soient les valeurs des facteurs  $(\alpha, \beta)$ . En ce qui concerne les vitesses linéiques selon  $\vec{z}$ , dans les gammes de facteurs d'amortissement considérées, elles sont au moins dix fois plus faibles que les deux autres vitesses qui lui sont orthogonales. Cependant, il faut prendre cette dernière vitesse avec beaucoup de précaution dans la mesure où le développement de la piqûration au niveau des surfaces perpendiculaires rend sa mesure par analyse d'image imprécise. L'incertitude sur cette valeur est de l'ordre d'un facteur 10. Par la suite, cette vitesse sera utilisée à titre indicatif.



**Figure 6.35 : Courbes d'iso-facteurs pré-exponentiels des lois cinétiques linéiques numériques en fonction des doublets  $(\alpha, \beta)$  : a) selon (Ox) ; b) selon (Oy) ; c) selon (Oz). Les courbes sont données en  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .**

La superposition des différentes courbes d'iso-facteur pré-exponentiel en accord avec les données expérimentales obtenues pour chacune des différentes approches sont reportées sur le graphique de la **Figure 6.36**. Ces courbes révèlent un point d'accord entre les deux approches (confrontation linéique et massique) correspondant au couple de facteurs ( $\alpha = 24 \pm 1$ ,  $\beta = 1.8 \pm 0.2$ ). Cependant les courbes associées aux reculs linéique et massique sont proches l'une de l'autre sur l'intervalle  $\alpha \in [8; 27]$ . Par ailleurs, l'étude bibliographique mentionne que la récession latérale est au moins 100 fois plus importante que la récession selon (Oz)<sup>[17]</sup>, ce qui correspondrait à un facteur  $\alpha$  de l'ordre de 19,5 (**Relation 6.20**). Ainsi et compte tenu de l'incertitude inhérente à cette vitesse, deux courbes d'iso-facteur pré-exponentiel associées au recul linéique selon  $\vec{z}$  ont été reportées. Elles correspondent à 0,1 et 0,01 fois le facteur pré-exponentiel relatif au recul linéique selon  $\vec{x}$  et  $\vec{y}$ . Ces deux courbes englobent le point de fonctionnement défini précédemment.



**Figure 6.36 : Superposition des courbes iso-facteur pré-exponentiel relatives aux différents reculs linéiques en accord avec les données expérimentales.**

Ainsi et en accord avec les résultats précédents, l'identification du paramètre  $\alpha$  est correcte pour un paramètre  $\beta$  proche de 2.

### 3.1.3. Conclusion : confrontation Linéique/Massique

L'ajout sur le graphique précédent de la courbe d'iso-facteur pré-exponentiel relative à la cinétique de perte de masse numérique reproduisant cette même cinétique expérimentale aboutit au graphique de la **Figure 6.37**. Cette dernière confrontation révèle que le point de fonctionnement défini pour les évolutions linéiques est

relativement cohérent avec la cinétique de perte de masse numérique, confirmant par conséquent l'approche développée pour la conception de ce second modèle numérique.

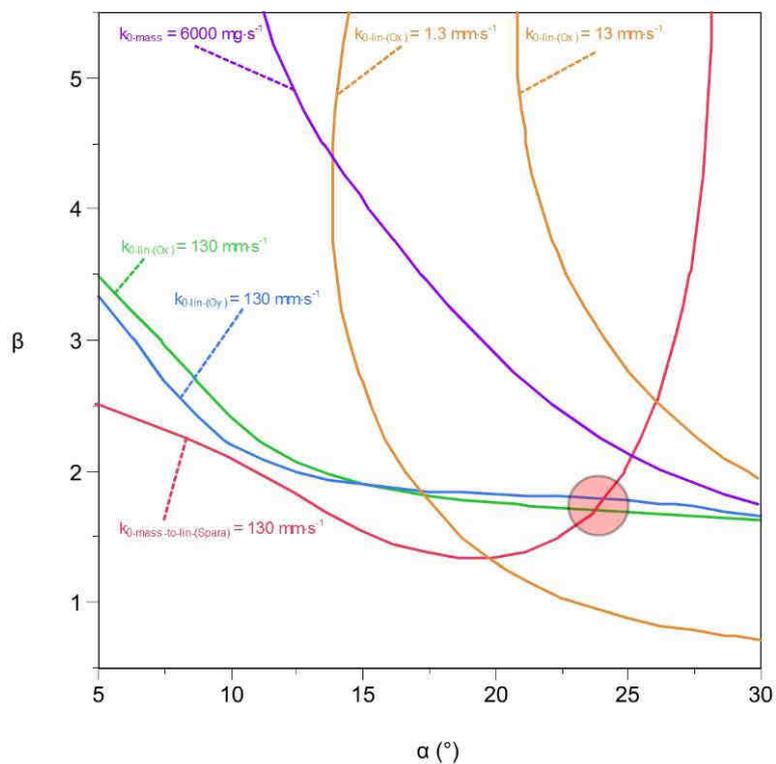


Figure 6.37 : Superposition des courbes iso-facteur pré-exponentiel relatives aux différents reculs linéiques et massique en accord avec les données expérimentales.

## Conclusion

La série d'études réalisées dans ce chapitre a conduit à la validation partielle du second modèle KMC développé dans l'objectif de modéliser le comportement thermochimique macroscopique de matériaux carbonés graphitiques. Ces différentes études ont servi à valider le recul homogène des surfaces et confirmer les résultats issus de la prise en compte de l'isotropie et de l'anisotropie grâce à des modèles analytiques. Ces validations partielles permettent de justifier l'approche développée pour modéliser l'oxydation tridimensionnelle isotrope et/ou anisotrope de cette catégorie de matériaux.

A la suite de ces étapes de validation qualitative et analytique, l'utilisation des conclusions expérimentales obtenues à la suite des **Chapitres III** et **V** dans le cas du HOPG ont permis d'étendre la validation de ce modèle KMC macroscopique. Cette validation réalisée dans le cas concret de la modélisation du comportement thermochimique du HOPG a notamment conduit à l'identification d'un point de fonctionnement ( $\alpha = 24 \pm 1$ ,  $\beta = 1.8 \pm 0.2$ ) permettant de reproduire simultanément les cinétiques d'oxydation linéiques dans le plan ainsi que la cinétique de perte de masse.

Enfin, la fonctionnalité multi-grain du modèle n'a pas été étudiée dans cette partie et constitue assurément une étape finale de la validation du modèle. Une telle utilisation autoriserait la modélisation thermochimique de matériaux plus fautés tels que le PyG ou encore les PyC. Dans cette optique, les conclusions obtenues sur l'influence des défauts, notamment sur les valeurs d'énergie d'activation apparentes des systèmes étudiés, correspondrait au principal critère de validation.

## Références

- 
- [1] T. Menard, Thèse : *Développement d'une méthode Level-Set pour le suivi d'interface Application à la rupture de jet liquide*, Université de Rouen, 2007.
- [2] G. Tryggvason, B. Bunner, A. Esmaeeli, D. Juric, N. Al-Rawahi, W. Tauber, J. Han, S. Nas, Y.-J. Jan, A *Front-Tracking Method for the Computations of Multiphase Flow*, Journal Of Computational Physics, 169 (2), 708-759, 2001.
- [3] S. Unverdi, G. Tryggvason, *A front-tracking method for viscous, incompressible, multifluid flows*, Journal of Computational Physics, 100 (1), 25-37, 1992.
- [4] E. Aulisa, S. Manservigi, R. Scardovelli, *A mixed markers and volume-of-fluid method for the reconstruction and advection of interfaces in two-phase and free-boundary flows*, Journal Of Computational Physics, 188 (2), 611-639, 2003
- [5] B. Biaussier, S. Guignard, R. Marcer, P. Fraunié, *3D two phase flows numerical simulations by SL-VOF method*, Int. J. Numer. Meth. Fluids 45, 2004.
- [6] C. W. Hirt, B. D. Nichols, *Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries*, Journal of Computational Physics, 39 (1), 201-225, 1981.
- [7] J. López, J. Hernández, P. Gómez, F. Faura, *An improved PLIC-VOF method for tracking thin fluid structures in incompressible two-phase flows*, Journal Of Computational Physics, 208 (1), 51-74, 2005.
- [8] J. Sethian, *Level-Set methods and fast marching methods*, Cambridge University, Press, 1996.
- [9] S. Tanguy, Thèse : *Développement d'une méthode de suivi d'interface. Applications aux écoulements diphasiques*, Université de Rouen, 2004.
- [10] S. Tanguy, A. Berlemont, *Application of a Level-Set method for simulation of droplet collisions*, International Journal Of Multiphase Flow, 31 (9), 1015-1035, 2005.
- [11] B. J. Parker, D. L. Youngs, *Two and three dimensional Eulerian simulation of fluid flow with material interfaces*, Technical report, UK Atomic Weapons Research Establishment (AWRE), 1992.
- [12] J. S. Saltzman, E. G. Packett, *A 3-D adaptive mesh refinement algorithm for multimaterial gas dynamics*, Physica D, 60, 84-104, 1992.

- [13] S. Osher, J. A. Sethian, *Fronts propagating with curvature-dependent speed: Algorithms based on Hamilton-Jacobi formulations*, Journal of Computational Physics, 79 (1), 12-49, 1988.
- [14] A. B. Bortz, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz, *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems*, Journal Of Computational Physics, 17 (1), 10-18, 1975.
- [15] D. R. Cox, H. D. Miller, *The Theory of Stochastic Processes* (Science Paperbacks), Methuen, London, 1965, pp 6-7.
- [16] J. Lachaud, Y. Aspa, G. L. Vignoles, J.-M. Goyheneche, *3D modeling of thermochemical ablation in carbon-based materials: effect of anisotropy on surface roughness onset*, Proc.10th ESA International Symposium on Materials in a Space Environment (ISMSE 2006)", Collioure, 19-23 Juin 2006, K. Fletcher, ed., ESA Conf. Procs. vol. SP-616 (2006), ESA Publications, Noordwijk, The Netherlands (CDROM).
- [17] L. Bonnetain, G. Hoynant, Chapitre 17 : *Oxydation des Graphites aux températures moyennes*, dans Les carbonés Tomes II , A. Pacault (dir.), 129-192, GFEC, Masson Ed. Paris, 1965.



# **Conclusion et Perspectives**



## Conclusion Générale

Ces travaux de thèse trouvent leur origine dans la problématique industrielle de l'étude du comportement ablatif des composites C/C denses utilisés dans certaines applications critiques comme les protections thermiques utilisées en rentrée atmosphérique hypersonique, les cols de tuyères ou encore les tuiles de protection des Tokamaks. Une part importante de ce travail a été consacrée à l'étude expérimentale de l'influence de la microstructure et des défauts au sein des matériaux carbonés sur leur réactivité vis-à-vis de l'oxygène. L'autre part de cette étude a été orientée sur le développement et la validation de deux modèles numériques originaux capables de reproduire les observations expérimentales recueillies à la suite de ces travaux.

Ainsi, après avoir identifié par une revue bibliographique les facteurs influençant la microstructure et donc la réactivité des matériaux carbonés, l'étude s'est orientée dans un premier temps sur la caractérisation thermochimique fine du HOPG, voisin structural du graphite. La mise au point d'un protocole de suivi *in-situ* au HT-MEBE complété par une approche macroscopique *ex-situ* en four ATG et couplé à une étude cristallographique en MET, a permis de produire plusieurs résultats.

Premièrement, il a été possible de mesurer la vitesse de propagation de l'oxydation linéique sous air sec du HOPG dans les trois directions de l'espace. La complémentarité des études en HT-MEBE et en four ATG sur une gamme identique de températures allant de 650°C à 875°C, a révélé la présence de mécanismes similaires, indépendants de la pression partielle en oxygène ( $P_{O_2} = 140 \text{ Pa} - 20 \text{ kPa}$ ) et fonction de la température.

Simultanément, l'oxydation dans le plan graphénique a mis en évidence la présence d'une transition morphologique passant d'une structure hexagonale basse température à une structure circulaire à plus haute température. L'oxydation hors plan et à basse température a, quant à elle, révélé la présence d'un angle particulier entre les différents plans graphéniques affectés par l'oxydation. La troisième approche microscopique a révélé que, d'une part, la plus grande stabilité des sites zigzag de bords de plan est seule responsable des morphologies hexagonales (à l'exclusion des sites bateau) et que, d'autre part, la propagation de l'oxydation dans la troisième direction se fait le long des plans les plus denses : formation d'un angle particulier de  $73 \pm 1^\circ$  correspond à l'intersection des familles de plans  $\{10\bar{1}1\}$  et  $\{0001\}$ . Cette étude a alors conduit à un nouveau questionnement, puisque la transition morphologique est réalisée sans modification de l'énergie d'activation apparente du système, se traduisant par l'absence de rupture apparente de pente de la courbe d'Arrhenius ajustée sur la cinétique.

C'est pour tenter de répondre à cette nouvelle interrogation qu'un premier modèle numérique a été développé. Utilisant les bases d'un algorithme KMC rejection free capable de produire des réponses discrétisées dans un temps numérique, ce modèle est basé sur une étude stochastique et dynamique de la réactivité des atomes de carbone positionnés sur un réseau graphitique parfait en fonction de leur

environnement proche. L'approche développée pour la conception de ce premier modèle a été validée dans sa version 2D par la modélisation de la transition morphologique associée à une loi cinétique sans modification de l'énergie apparente du système en accord avec les données expérimentales. Il en ressort que l'énergie d'activation apparente est la moyenne arithmétique des énergies d'activation associées aux taux de disparition des atomes en position zigzag et en position bateau, ce qui traduit une dynamique de coopération entre les deux types de site, indépendamment de leurs abondances relatives. Par ailleurs, la stabilité à basse température des sites zigzag, produisant des figures d'oxydation hexagonales, a également été retrouvée par le modèle confirmant encore sa validation. Ce modèle confirme de plus qu'il n'est pas possible d'obtenir des hexagones bordés de sites bateau.

Dans sa version tridimensionnelle, l'approche développée, basée sur la déstabilisation électronique des atomes de carbone contenus dans le projeté des bords de trous sus-jacents en formation, a également été validé. Elle a notamment permis de modéliser la propagation de l'oxydation dans la troisième direction en accord avec la formation de l'angle caractéristique de  $73 \pm 1^\circ$  observé expérimentalement. Toutefois, les limites de ce modèle ont été très rapidement atteintes dès lors qu'il s'agissait de modéliser le comportement thermochimique de matériaux numériques macroscopiques et davantage fautés.

De tels résultats expérimentaux ont été obtenus à la suite de la seconde approche expérimentale. Durant ces études, réalisées uniquement en four ATG, il a été possible de confronter les cinétiques d'oxydation linéique et macroscopique du HOPG sous air sec et de caractériser l'influence des défauts structuraux sur ces mêmes cinétiques. Ainsi, le comportement thermochimique macroscopique du HOPG a pu être expliqué par la simple connaissance de sa loi cinétique de dégradation linéique dans les mêmes conditions. L'extension de cette réflexion à d'autres matériaux carbonés eux aussi bien organisés mais présentant une proportion en défauts plus grande, a révélé l'influence d'autres mécanismes liés à la présence de ces défauts. La considération de ces processus implique alors une description cinétique sous la forme d'une composition linéaire des cinétiques élémentaires (dégradation linéique, initiation et développement de la consommation et dégradation liée au défaut). La prise en compte de cette composition linéaire constitue une hypothèse forte qu'il n'a pas été possible de confirmer expérimentalement, forçant le recours, pour la seconde fois, à une approche numérique.

Pour tenter de rendre compte de l'influence de la structure du matériau carboné sur sa morphologie de surface et sur sa réactivité effective, un modèle d'oxydation tridimensionnel macroscopique, également basé sur l'algorithme KMC rejection-free, a été conçu et réalisé. Il tient compte localement de l'environnement stérique et de l'anisotropie locale de la vitesse intrinsèque de réaction. Le matériau numérique est alors représenté par plusieurs grains indépendants séparés par des joints de grains. Eu égard à l'originalité de ce type de modèle, de nombreuses validations numériques ont été effectuées sur des cas de modélisation dont la solution analytique est connue. Plus précisément, il en ressort que :

- Le modèle est capable de reproduire le recul de surfaces en préservant leur géométrie ;
- Le modèle permet l'identification des vitesses de recul, à la fois pour des matériaux mono-grain à réactivité isotrope et à réactivité anisotrope ;

- Le modèle permet de décrire l'essentiel des morphologies de surface de composites (dont les constituants ont des réactivités différenciées) ;
- Le modèle est numériquement robuste, car son seul paramètre numérique ajustable peut varier sur une plage assez importante de valeur sans trop altérer la qualité des résultats.

Cette série de validations a autorisé la modélisation du comportement thermo-chimique macroscopique du HOPG en n'utilisant que sa loi de dégradation linéique dans les directions parallèles aux plans graphéniques. De par leur bon accord avec les données expérimentales, les réponses numériques ainsi obtenues ont alors conduit à la validation physique de ce second modèle dans un cas particulièrement simple. Elles ont permis de confirmer que la vitesse de dégradation dans la direction perpendiculaire aux bords de plans graphéniques est au moins 100 fois plus faible que dans les directions parallèles.

## Perspectives

Sur le plan expérimental, les perspectives sont nombreuses et portent notamment sur :

- La poursuite de l'étude de l'oxydation sous air sec de matériaux présentant une abondance de défauts de plus en plus grande : pyrocarbones, fibres, cokes...
- L'étude de l'oxydation des mêmes matériaux en présence d'autres espèces oxydantes, en premier lieu H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, pures et mélangées entre elles et au dioxygène, afin de caractériser leur rôle dans des conditions d'oxydation plus proches de l'application visée. Certaines études réalisées durant cette thèse sur l'influence de la nature chimique de la phase gazeuse, révélant une propagation de l'oxydation en profondeur plus rapide que l'accroissement latéral des figures d'oxydation par la simple présence d'humidité dans la phase gazeuse, n'ont pas été présentées.
- L'étude des autres mécanismes d'ablation des matériaux carbonés, à savoir la sublimation et l'érosion mécanique

L'obtention de ces données permettrait une extension des lois obtenues à l'issue de cette thèse à des matériaux carbonés plus fautés. Il faut également mentionner que la transition « fond plat-fond creux » de la morphologie des trous d'oxydation n'a été identifiée que de façon qualitative. Une investigation plus poussée des profils des trous dans diverses conditions pourrait permettre d'identifier quantitativement cette transition.

Pour continuer sur le plan numérique, de nombreuses pistes sont à suivre pour les deux modèles développés. Le premier modèle d'oxydation linéique a été conçu de manière à prendre en compte toutes les réactivités intrinsèques à tous les autres types d'environnements sans se limiter aux simples sites zigzag, bateau et piqûration. Une perspective consisterait alors en l'obtention de ces réactivités élémentaires pour les intégrer au sein du modèle afin de reproduire au mieux les observations expérimentales, par des méthodes de type *ab-initio* et/ou de dynamique moléculaire. Par ailleurs, il semblerait tout aussi judicieux de modifier le maillage hexagonal utilisé pour le rendre plus souple et ainsi rendre compte de réarrangements locaux (reconstructions de bords de plans en particulier).

Sur le plan morphologique, le modèle n'a été employé que pour rendre compte de la progression de l'oxydation dans des trous, il serait alors intéressant de l'appliquer à l'étude de l'oxydation de bords droits d'orientations diverses.

Enfin, l'étude de la transition « fond plat – fond creux » gagnerait à être faite sur des modèles comprenant des plans plus nombreux. De telles études pourraient éventuellement permettre d'aborder le cas de l'oxydation par  $H_2O$ , qui progresse davantage par piqûration que par récession latérale.

Le modèle KMC macroscopique appelle à de nombreux travaux supplémentaires. Tout d'abord, sur le plan strictement numérique, il est possible d'améliorer sa précision en modifiant la fonction décrivant l'influence de l'environnement stérique, d'une part en altérant la fonction  $L_2(s)$  déjà codée que l'on pourrait considérer comme une fonctionnelle à optimiser vis-à-vis de cas connus à reproduire, et d'autre part en incorporant l'effet des seconds et troisièmes voisins. Cette dernière extension est déjà présente dans le code existant mais n'a pas pu être exploitée par manque de temps. Une telle optimisation pourrait permettre de réduire ou d'éliminer les quelques biais constatés dans la version actuelle par comparaison avec les modèles analytiques.

Le modèle s'appuie pour l'instant sur un choix arbitraire de la fonction  $L_1(\varphi)$  décrivant la dépendance de la réactivité à l'inclinaison de la surface vis-à-vis de la direction d'empilement des plans graphéniques. Il serait extrêmement intéressant de procéder à une étude de l'influence de l'allure de la fonction choisie (réactivités parallèle et perpendiculaires fixées) sur les résultats obtenus. En particulier, il doit être possible de trouver une fonction « auto-cohérente », telle que les résultats macroscopiques produits soient ajustables par la même fonction que celle que l'on introduit en entrée de code.

Ensuite, l'application de ce logiciel de simulation à des matériaux réels autres que le HOPG reste à faire. L'étude du PyG est relativement immédiate à mener, car elle ne consiste qu'à faire fonctionner le code sur un « domaine multi-grain représentatif » à produire à partir des données de DRX, par exemple. Enfin, pour les matériaux plus fautés, il faut introduire des distributions de défauts avec des caractéristiques propres en termes de réactivité.

# **Liste des publications et communications issues de ce travail**



### **Article paru dans une revue internationale à comité de lecture :**

“*Temperature Induced Transition from Hexagonal to Circular Pits in Graphite Oxidation*”, A. Delehouzé, F. Rebillat, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, J.-F. Epherre, C. Labrugere, G. L. Vignoles, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99 (4), n°044102, 2011.

### **Communication à un congrès international :**

“*In situ quantitative monitoring of pits morphology and growth rate during HOPG oxidation*”, A. Delehouzé, G. L. Vignoles, F. Rebillat, J.-M. Leyssale, P. Weisbecker, J.-F. Epherre, C. Labrugère, *Carbon*, Shanghai, 24-29 Juillet 2011 (avec actes).

### **Communications dans des colloques nationaux :**

“*Trous d’oxydation du graphite par O<sub>2</sub>: cinétique, morphologie, dynamique des sites zig-zag et bateau*”, A. Delehouzé, G. L. Vignoles, F. Rebillat, J.-M. Leyssale, P. Weisbecker, J.-F. Epherre, C. Labrugere, *Journées du Groupe Français d’Etudes des Carbones*, Houffalize (Belgique), 1-4 Octobre 2012. (avec résumés)

“*Oxydation de HOPG : Morphologie et Cinétique*”, A. Delehouzé, G. L. Vignoles, F. Rebillat, J.-M. Leyssale, C. Labrugere, P. Weisbecker, J.-F. Epherre, *Journées d’Etudes de la Cinétique Hétérogène*, La Rochelle, 30 Mars-1<sup>er</sup> Avril 2011. (avec résumé). **Prix de la meilleure communication**

“*Oxydation de HOPG : Morphologie et Cinétique*”, A. Delehouzé, G. L. Vignoles, F. Rebillat, J.-M. Leyssale, C. Labrugere, P. Weisbecker, J.-F. Epherre, *Journées du Groupe Français d’Etudes des Carbones*, Orbe, 4-7 Avril 2011. (avec résumés)

### **Articles en préparation :**

“*Experimental study of etch pits morphology and growth kinetics in HOPG oxidized by O<sub>2</sub>*” (Carbon).

“*KMC modeling of the morphology and growth kinetics of etch pits in HOPG oxidized by O<sub>2</sub>*” (Carbon).

“*Investigation of HOPG oxidation by O<sub>2</sub>*” (Corrosion ?).

“*A KMC model for anisotropic crystal etching and its application to HOPG oxidation by O<sub>2</sub>*” (Computational Materials Science).



# **Annexes**



## Annexe 1 : Compléments bibliographiques

### 1. Compléments cristallographiques

#### 1.1. Les phases diamants

##### 1.1.1. Généralités

Le diamant tire son nom du grec *adamas* qui signifie indomptable. Il était à l'origine utilisé pour sa dureté afin de perforer d'autres gemmes. Cette application perdue toujours mais est très largement concurrencée par la joaillerie. Les ressources naturelles en diamant proviennent principalement des mines mais également des météorites et autres particules présolaires. Souvent transparent, il peut arborer différentes teintes suivant les impuretés qu'il contient.

Les phases diamant présentent en général un excès d'énergie de cohésion les rendant métastables dans les conditions standards de pression et de température<sup>[1], [2]</sup>.

##### 1.1.2. Le diamant cubique faces centrées : c-diamant

Dans son état naturel, le diamant est de symétrie cubique faces centrées et appartient au groupe d'espace Fd3m avec un unique paramètre de maille  $a$  valant 356 pm. Ce cristal possède 8 atomes par maille et l'ensemble des atomes de carbone en coordinence  $Z = 4$  sont hybridés  $sp^3$ . Les atomes sont tous équivalents et occupent la position de Wyckoff 8a (0, 0, 0). De ce fait, les atomes de carbones dans le c-diamant présentent tous les mêmes caractéristiques avec une longueur de liaison simple  $d_{C-C}$  valant 154 pm (liaison covalente de  $711 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[3]</sup>) et un angle entre les liaisons de  $109,47^\circ$  (Figure A1.1).

Il est à noter que ce cristal ne présente aucune interaction de type Van Der Waals stabilisant la structure<sup>[1], [4], [5]</sup>.

En outre, il possède une masse volumique théorique de  $3,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  avec un coefficient de compressibilité  $B_0$  de 440 GPa et un excès d'énergie de cohésion de  $28,96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $0,30 \text{ eV}\cdot\text{atome}^{-1}$ <sup>[6], [7]</sup>).

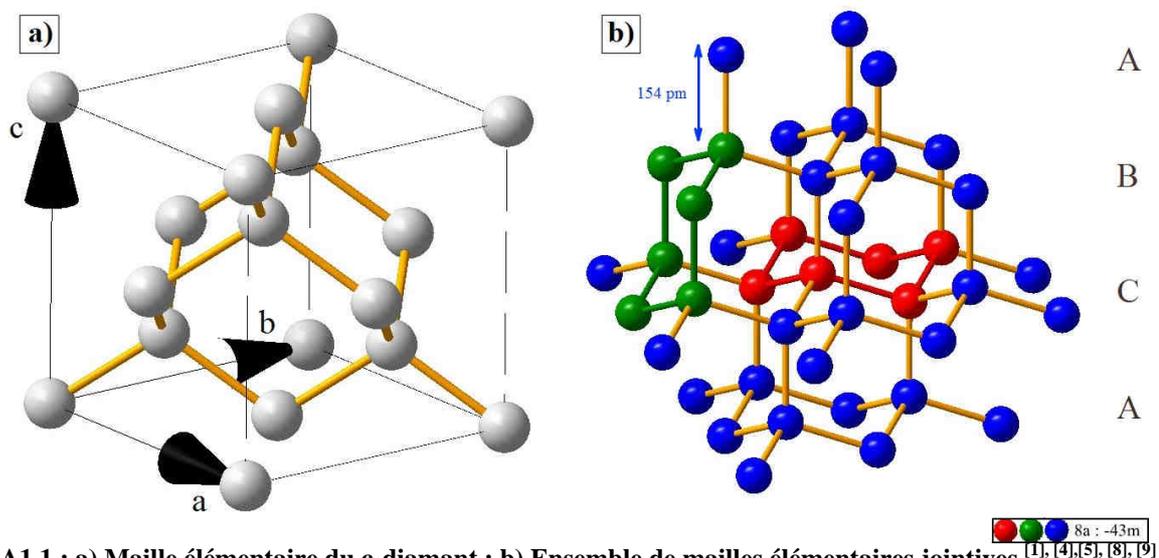


Figure A1.1 : a) Maille élémentaire du c-diamant ; b) Ensemble de mailles élémentaires jointives <sup>[1], [4], [5], [8], [9]</sup>.

La représentation de la **Figure A1.1** met en lumière la présence de cycles à six atomes de carbone en conformation uniquement chaise au sein du cristal et dans les trois directions de l'espace. Ainsi, en considérant la présence de pseudo-plans (représentés par les lettres A, B et C) dans la structure du diamant cubique, il devient possible de passer d'un plan à un autre par l'intermédiaire de ces cycles en conformation chaise.

### 1.1.3. Le diamant hexagonal : h-diamant ou Lonsdaléite

L'allotrope hexagonal du diamant dérivant à la fois du graphite et du diamant par ses propriétés structurales et physiques est stable dans une faible partie du diagramme de phase. Il est repéré par P. Delhaès dans son diagramme synthétique reporté en **Figure 2 du Chapitre I** (lettre L). Cette phase de symétrie hexagonale mise en évidence par F. P. Bundy et J. S. Kasper<sup>[10]</sup> à la suite de leurs travaux sur la synthèse directe du diamant, cristallise dans le groupe d'espace propre à celui de graphite ( $P6_3/mmc$ ). Les paramètres de maille de cette phase  $a$  et  $c$  valent respectivement 252 pm et 412 pm. Cependant, cet allotrope ne partage avec le graphite hexagonal que cette spécificité, puisqu'il ne comporte que des atomes de carbone hybridés  $sp^3$  en coordinence 4 avec une unique distance interatomique de 154 pm ainsi qu'un angle entre les liaisons de  $109,47^\circ$ . En outre, tous les atomes de carbone du cristal sont équivalents et occupent l'unique position 4f ( $1/3, 2/3, 1/16$ ) en notation de Wyckoff<sup>[5]</sup> (**Figure A1.2**).

En ce qui concerne ses propriétés physiques (densité, compressibilité et excès d'énergie de liaison), elles sont identiques à celles du c-diamant. Seul l'excès d'énergie de cohésion est légèrement plus important de  $2,89 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $0,03 \text{ eV}\cdot\text{atome}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>.

Enfin et au regard de toutes ces analogies, il est évident que le h-diamant présente un comportement chimique identique à celui du c-diamant. Cette similarité s'arrête cependant là, puisque le h-diamant possède une symétrie à longue distance proche de celle du h-graphite.

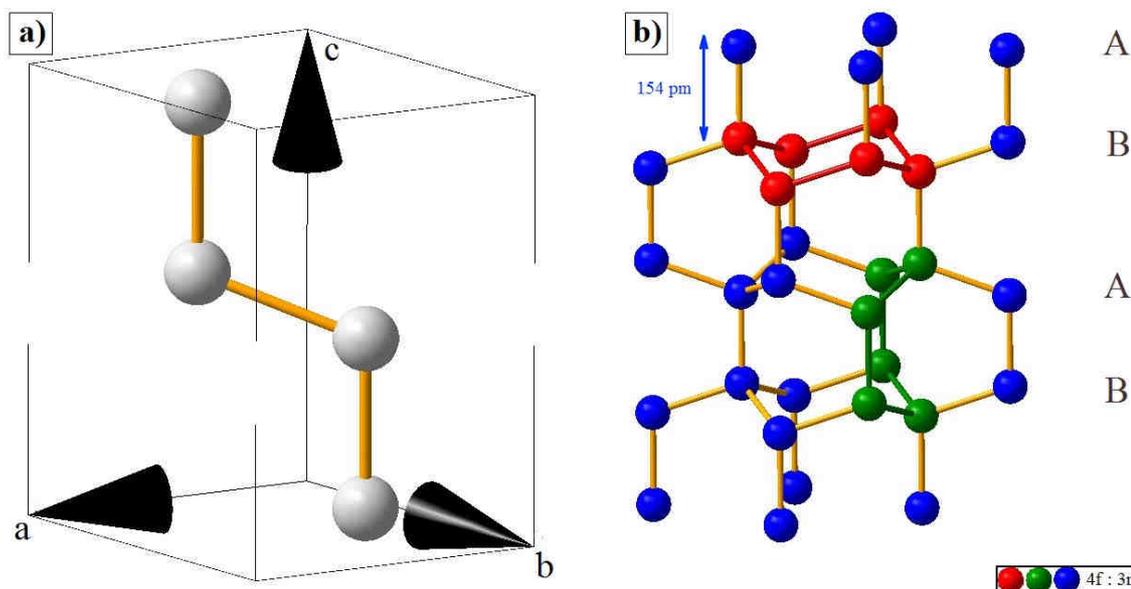


Figure A1.2 : a) Maille élémentaire du h-diamant ; b) Ensemble de mailles élémentaires jointives <sup>[1], [4], [5], [8], [9]</sup>.

De la même manière que pour le c-diamant, la représentation de la **Figure A1.2** met en lumière la présence de cycles à six atomes de carbone en conformation chaise qui constituent les pseudo-plans (A et B). Cependant, cet allotrope présente également la deuxième conformation possible pour de tels cycles à savoir, la conformation bateau qui assure le passage d'un pseudo-plan à l'autre.

Les deux phases diamant sont très similaires et ne diffèrent quasiment pas sur le plan des arrangements atomiques ou encore de leurs propriétés physiques. En réalité, seule la position des troisièmes plus proches voisins est différente ce qui se traduit par la présence de cycles à six atomes de carbone en conformation uniquement chaise dans un cas (c-diamant) et la présence de cycles à six atomes de carbone en conformation chaise et bateau dans le cas (h-diamant).

## 1.2. Les phases carbynes

### 1.2.1. Origines

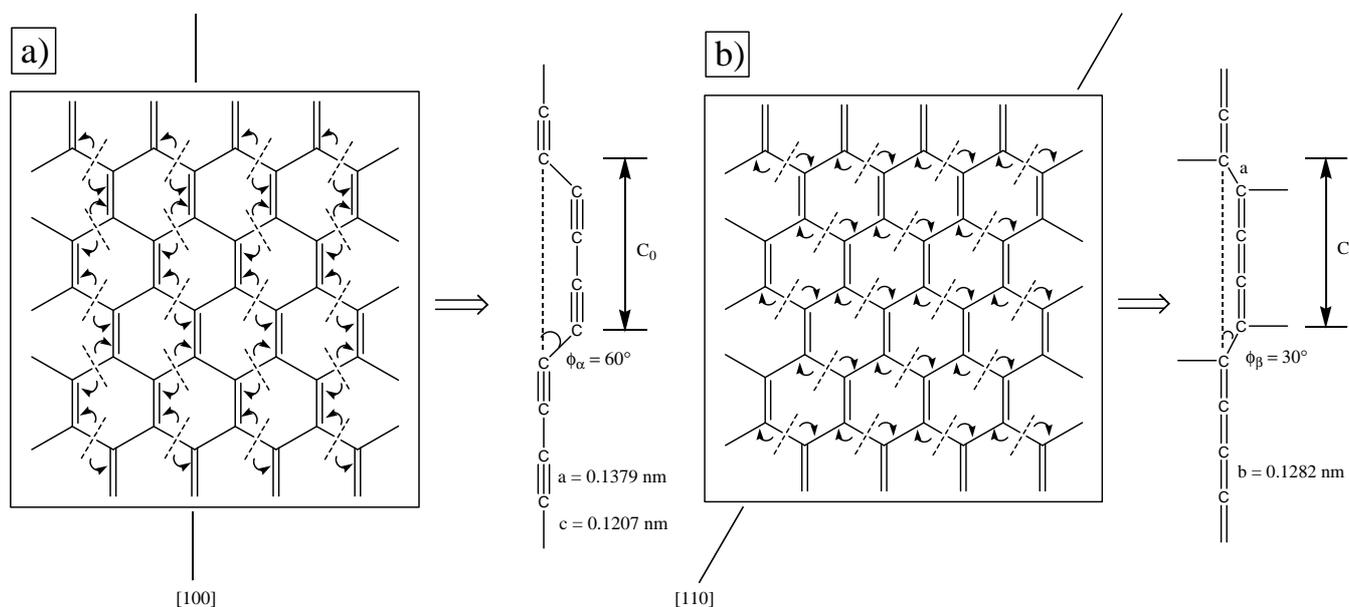
Avant les années 1960, le diamant et le graphite constituaient les phases relativement bien connues du carbone, mettant en jeu les hybridations  $sp^3$  et  $sp^2$ , et des structures carbonées linéaires induites par la présence d'hybridation  $sp$  n'avaient pas encore été observées. C'est donc pour tenter de lever le voile sur l'existence de telles phases que V. V. Korshak, V. I. Kasatochkin et A. M. Sladkov<sup>[11]</sup> ont émis l'hypothèse d'une structure linéaire dans laquelle des motifs de type cumulène ( $=C=C=$ )<sub>n</sub> (hybridation  $sp^2$ ) et polyynes alternés ( $-C\equiv C-$ )<sub>n</sub> (hybridation  $sp$ ) seraient associés. Ces mêmes auteurs ont alors essayé de synthétiser ces structures par différentes voies chimiques comme notamment la polydéhydrocondensation oxydante de l'acétylène<sup>[12]</sup>. Ces réactions aboutissent à la formation d'une poudre blanche correspondant à une cristallisation partielle du carbone. Des études structurales classiques de ces poudres (FTIR, diffraction des rayons X et des électrons) mettent en évidence la présence de liaisons chimiques propres au cumulène ainsi qu'au polyynes, expliquant

ainsi l'origine du nom donné à cette phase<sup>[9]</sup>. Cette phase peut être observée dans certaines météorites (Chaoïte) ou encore dans le graphite naturel<sup>[13]</sup>. Sa présence dans les matériaux naturels est imputée à l'effet d'onde de choc lors de leur synthèse<sup>[9]</sup>.

### 1.2.2. Caractéristiques Structurales

La formation de cette phase envisagée par A. G. Whittaker<sup>[14]</sup> et R. B. Heimann<sup>[15]</sup> résulte de l'ouverture de certaines liaisons chimiques présentes dans le plan graphénique (transition graphite-carbyne vers 2600°C<sup>[13]</sup>). La **Figure A1.3** montre les deux allotropes carbynes idéaux établis par ces deux auteurs :

- la forme  $\alpha$  (**Figure A1.3 a**) qui présente une structure de type polyène constituée d'une alternance de liaisons triples et simples dont les longueurs sont respectivement  $a = 138$  pm et  $c = 120$  pm ;
- La forme  $\beta$  (**Figure A1.3 b**) qui est principalement constituée de liaisons de type cumulène présentant une longueur de 128 pm.



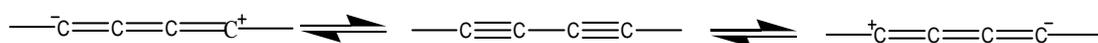
**Figure A1.3 : Illustration de la formation des chaînes carbynes  $\alpha$  (a) et  $\beta$  (b) à partir de la rupture idéale dirigée des liaisons chimiques dans un plan de graphène. (Adapté d'après R. B. Heimann *et al.*<sup>[15]</sup>).**

Ces deux phases présentent une symétrie hexagonale et cristallisent dans le groupe d'espace  $P3_{1,2}$ . L'hybridation moyenne des atomes de carbone est globalement sp et leur coordinence de 2. Les paramètres de la maille élémentaire ainsi que la masse volumique théorique de ces deux phases diffèrent cependant. Ainsi pour la phase  $\alpha$ , les paramètres de maille  $a_\alpha$  et  $c_\alpha$  valent respectivement 892 pm et 1536 pm alors que pour la phase  $\beta$  ces paramètres sont légèrement plus faibles ( $a_\beta = 824$  pm et  $c_\beta = 1536/2 = 768$  pm), impliquant une plus forte densité de la phase  $\beta$  par rapport à la phase  $\alpha$  ( $\rho_\beta = 3,13$  et  $\rho_\alpha = 2,68$ ).

La « polymérisation » en chaîne de ces structures  $(=C=C=)_n$  ou  $(-C\equiv C-)_n$  en équilibre implique la présence de liaisons simples à l'extrémité des motifs dont l'indice n devient forcément pair (**Relation A1.1**)<sup>[16]</sup>. La présence des charges délocalisées à l'extrémité de chaque motif de la chaîne engendre également un

décalage latéral d'un angle ( $\phi_\alpha = \pm 60^\circ$  ou  $\phi_\beta = \pm 30^\circ$ ) des motifs par rapport à l'axe principal de la chaîne polymérique. De plus, le signe de ce décalage étant aléatoire, ces phases présentent en réalité des fluctuations statistiques de leur paramètre de maille  $a$ , expliquant les nombreuses controverses à l'encontre de ces structures<sup>[1], [4]</sup>.

### Relation A1.1



### 1.3. Les phases carbonées exotiques

Les structures cristallines traditionnelles sont descriptibles à l'aide de simples translations et rotations invariantes dans un espace Euclidien. Ce modèle est remis en question dès lors qu'il apparait un conflit entre l'ordre local et celui à longue distance. En d'autres termes, les éléments de symétrie classique de la théorie des groupes ne s'appliquent plus à partir du moment où la symétrie des motifs élémentaires n'est plus en accord avec leur arrangement spatial<sup>[1]</sup>. Il faut alors quitter l'espace Euclidien et se ramener à des surfaces courbes afin de décrire de telles structures. Parmi les structures carbonées tri-coordonnées portées par des surfaces courbes, on retrouve les fullerènes, les nanotubes ou encore les supposées « schwarzènes » (du nom du mathématicien Schwartz)<sup>[18], [19], [20]</sup>.

Afin de caractériser et de classifier ces surfaces, il faut introduire certaines notions et distinguer la courbure moyenne,  $H$ , qui n'est autre que la moyenne harmonique des courbures dans les deux directions orthogonales à un point de l'espace ( $K_1$  et  $K_2$ ) (**Équation A1.2**) de la courbure locale,  $K$ , qui correspond au produit de ces deux paramètres (**Équation A1.3**)<sup>[1]</sup>.

### Équation A1.2

$$H = \frac{1}{2}(K_1 + K_2)$$

### Équation A1.3

$$K = K_1 \cdot K_2$$

Ainsi, grâce à la courbure gaussienne locale, il est possible de classifier ces structures de la manière suivante (**Figure A1.4**) :

- $K$  est positive, la surface est une sphère. C'est le cas des fullerènes ;
- $K$  est nulle, la surface correspond soit à un plan soit à un cylindre. Il faut alors regarder la courbure moyenne pour différencier les cas. Dans le cas d'un plan,  $H = K = 0$  (cas des graphènes). Les autres situations correspondent alors aux nanotubes de carbones ;

- $K$  est négative, la surface s'apparente à une « selle de cheval ». C'est le cas des structures hypothétiques appelées « schwartzènes ».

De plus, la présence de courbure implique inévitablement la présence de cycles non-hexagonaux. C'est notamment le cas des fullerènes qui sont constitués principalement de cycles penta- et heptagonaux.

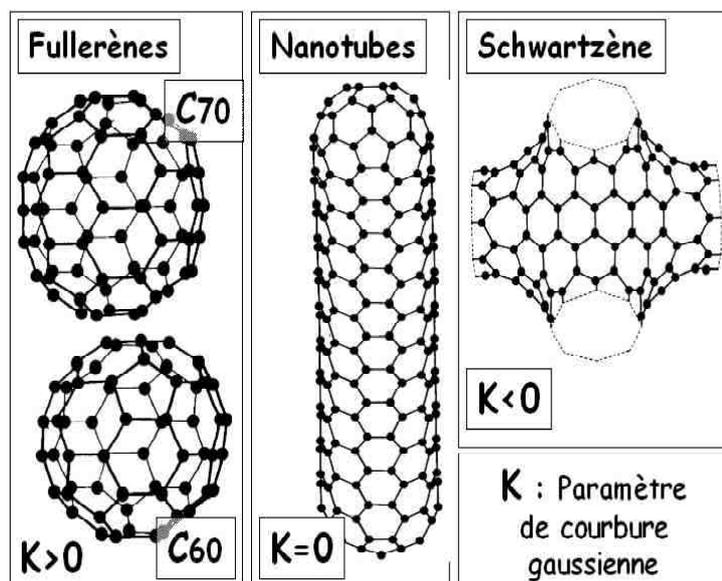


Figure A1.4 : Illustration des structures carbonées tri-coordonnées portées par des surfaces courbes<sup>[21]</sup>.

## 2. Compléments sur l'oxydation du carbone

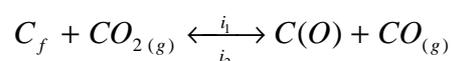
Alors que la description macroscopique de la gazéification du carbone sous oxygène peut être faite par l'intermédiaire d'une loi de type Arrhenius, il apparait, au travers de la littérature et notamment des travaux de synthèse de L. Bonnetain *et al.*<sup>[22]</sup>, R. .T Yang<sup>[23]</sup> que les lois de comportement macroscopique des réactions du carbone avec l'eau ou encore le dioxyde de carbone soient plus complexes. En effet, des lois de type Langmuir-Hinshelwood ou encore Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson semblent plus appropriées pour décrire les réactions de gazéification sous ces deux gaz.

### 2.1. Réaction sous CO<sub>2</sub>

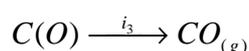
Les réactions entre le carbone et le CO et/ou le CO<sub>2</sub> ont donné lieu à de nombreux travaux dans la mesure où ce gaz est utilisé comme fluide caloporteur intermédiaire dans l'ingénierie nucléaire par exemple (production d'électricité)<sup>[22]</sup>.

Le mécanisme d'oxydation du carbone sous dioxyde de carbone peut être décrit à l'aide des deux équations suivantes<sup>[24]</sup> :

#### Équation A1.4



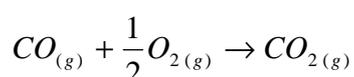
#### Équation A1.5



La notation C(O) traduit la présence de complexes de surface issus de la chimisorption des molécules gazeuses de manière dissociative ou non. Cette notion de dissociation est abordée dans la **Chapitre I Partie 4.3.**

En outre, si le dioxyde de carbone est mélangé à de l'oxygène il faut également tenir compte de l'**Équation A1.6.**

#### Équation A1.6



Cette équation introduit la grande différence entre la réaction d'oxydation sous O<sub>2</sub> et celle sous CO<sub>2</sub>, puisque dans la première, le CO et le CO<sub>2</sub> produits ne présentent pas d'effet inhibiteur alors que dans la seconde, le CO produit inhibe la réaction de gazéification entre le graphite et le CO<sub>2</sub>. Cette inhibition s'explique de différentes façons décrites dans l'article de L. Bonnetain et G. Hoynant<sup>[22]</sup>. La présence de cette inhibition

nécessite de prendre en compte la participation de CO dans l'écriture de la loi cinétique qui peut alors être décrite grâce à l'Équation A1.7<sup>[23]</sup>.

### Équation A1.7

$$v = \frac{k_1 \cdot P_{CO_2}}{1 + k_2 \cdot P_{CO} + k_3 \cdot P_{CO_2}} \quad \text{où} \quad k_1 = i_1 ; k_2 = \frac{i_2}{i_3} ; k_3 = \frac{i_1}{i_3}$$

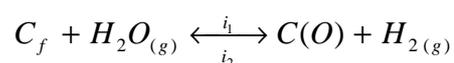
Cette forme empirique met en évidence que l'utilisation de lois traditionnelles de type Arrhenius ( $v = k \cdot P_{CO_2}^n$ ) ne permet pas une description complète de l'énergie d'activation ainsi que de l'ordre partiel associé à cette réaction sur une large gamme de conditions expérimentales mais seulement localement autour des conditions étudiées.

L'énergie apparente d'activation de cette suite de réactions peut être estimée à 335 kJ·mol<sup>-1</sup> dans une gamme de température comprise entre 800 et 1000°C avec un rapport CO/CO<sub>2</sub> constant et valant 1. En ce qui concerne l'ordre partiel global associé à CO<sub>2</sub>, il varie de 0 à 1 et semble être dépendant à la fois de la température et de la concentration en CO<sup>[22]</sup>.

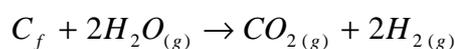
## 2.2. Réaction sous H<sub>2</sub>O

Les réactions de gazéifications sous eau sont plus complexes que les deux réactions décrites précédemment. Cette complexité est induite par la présence d'un plus grand nombre de réactions possibles faisant intervenir les molécules d'eau :

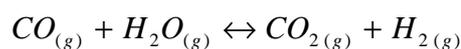
### Équation A1.8



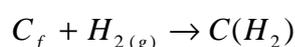
### Équation A1.9



### Équation A1.10

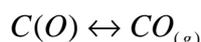
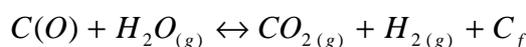
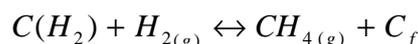


### Équation A1.11



**Équation A1.12**

Il faut également prendre en compte certaines réactions secondaires mettant en jeu les complexes de surfaces aboutissant à la formation de méthane par exemple<sup>[25]</sup>.

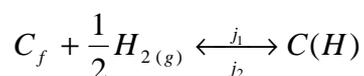
**Équation A1.13****Équation A1.14****Équation A1.15**

Bien qu'elle soit plus complexe en apparence que la réaction avec le CO<sub>2</sub>, il est néanmoins possible d'établir une loi cinétique analogue à celle décrite par l'**Équation A1.7** pour la réaction de gazéification du carbone sous eau (**Équation A1.16**)<sup>[26], [23]</sup>. Cette loi cinétique tient compte du mécanisme décrit par les **Équation A1.5** et **Équation A1.8**.

**Équation A1.16**

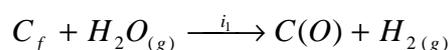
$$v = \frac{k_1 \cdot P_{H_2O}}{1 + k_2 \cdot P_{H_2} + k_3 \cdot P_{H_2O}} \quad \text{où} \quad k_1 = i_1 ; k_2 = \frac{i_2}{i_3} ; k_3 = \frac{i_1}{i_3}$$

Par ailleurs, les travaux de P. L. Walker *et al.*<sup>[27]</sup> mettent en évidence que la chimisorption du dihydrogène est dissociative tout comme celle de l'oxygène. L'**Équation A1.11** est modifiée en conséquence pour aboutir à l'**Équation A1.17**<sup>[23], [25]</sup>. La formation d'hydrogène est alors une source d'inhibition de la réaction de gazéification des carbones sous eau.

**Équation A1.17**

La nouvelle loi cinétique qui en découle est alors décrite par un nouveau mécanisme mettant en jeu les **Équation A1.5**, **Équation A1.17** et **Équation A1.18** (**Équation A1.19**).

### Équation A1.18



### Équation A1.19

$$v = \frac{k_1 \cdot P_{H_2O}}{1 + k_2 \cdot P_{H_2}^{0.5} + k_3 \cdot P_{H_2O}} \quad \text{où} \quad k_1 = i_1 ; k_2 = \frac{j_1}{j_2} ; k_3 = \frac{i_1}{i_3}$$

L'énergie d'activation apparente de cette réaction semble être comprise entre 261 et 293 kJ·mol<sup>-1</sup> (utilisation d'une loi d'Arrhenius simple  $v = k \cdot P_{H_2O}^n$ )<sup>[22]</sup>. En ce qui concerne l'ordre cinétique de cette réaction, ce paramètre est très délicat à identifier et semble être nul sur une gamme de température allant de 900 à 1100°C<sup>[28]</sup>. Cette valeur, retrouvée également par V. E. James<sup>[29]</sup>, traduit l'effet inhibiteur de l'hydrogène<sup>[22]</sup>. Elle ne fait cependant pas l'unanimité et d'autres auteurs comme J. M. Pilcher *et al.*<sup>[30]</sup> ont trouvé une valeur de 0,66 (oxydation de carbones entre 1000 et 1100°C et sous des pressions partielles en eau allant de 4 à 48 kPa H<sub>2</sub>O).

## 2.3. Compléments sur le suivi de l'oxydation

### 2.3.1. Les techniques analytiques

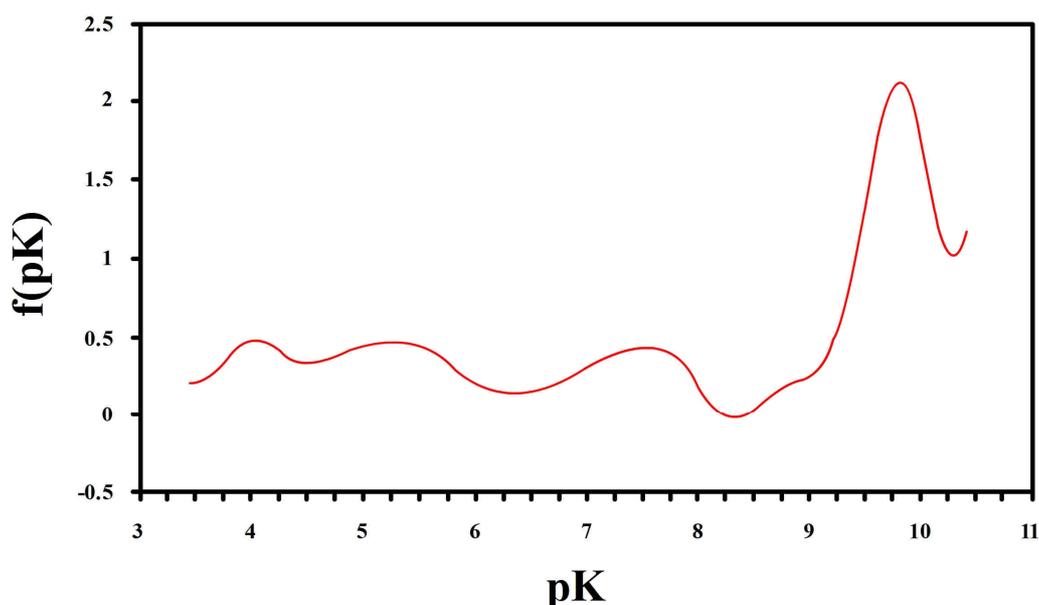
Les complexes de surface étant des fonctions organiques oxygénées, ils peuvent présenter un caractère soit basique soit acide qu'il est possible de quantifier par des titrations classiques.

#### 2.3.1.1. Titrage des sites acides de surface<sup>[31]</sup>

Les oxydes de surface générés à la suite de la chimisorption de l'oxygène à haute température où par action de fluide oxydant présentent un caractère acide et sont à l'origine des propriétés d'échanges cationiques.

Le caractère acide de la surface est plus communément provoqué par la présence de fonctions carboxyliques sous leur forme cyclique (anhydrides), lactones et lactoles, ou encore par la présence des groupements hydroxyles des fonctions phénoliques.

Tous ces groupes diffèrent par leur valeur de pKa ce qui permet un dosage sélectif à l'aide de solutions basiques adaptées (0,05 NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (**Figure A1.5**). Le pKa de ces groupes varie également en fonction de leur environnement chimique (i.e. la nature du carbone et son histoire thermique, la taille et la forme de la couche polyaromatique, la présence ainsi que la position des autres substituants et la charge des groupements voisins). La différence de pKa entre les différentes fonctions acides semble être suffisamment grande pour permettre la titration pertinente de chacun des différents groupes.



**Figure A1.5 : Distribution des constantes d'acidité pour un carbone activé par de l'acide nitrique. (Tiré de H. P. Boehm<sup>[31]</sup>).**

Il est à noter que les différentes réactions de dosage peuvent être plus ou moins longues suivant la quantité ainsi que la taille des pores (problème lié à la diffusion). Cette technique de dosage est relativement fiable sur une gamme de  $pK_a$  comprise entre 3,5 et 10,5 à cause du tamponnage induit par l'eau aux hauts et bas pH.

De manière générale, les sites acides et basiques coexistent à la surface du carbone et la concentration en sites acides augmente au fur et à mesure que la concentration en sites basiques diminue.

### 2.3.1.2. Titration des sites basiques de surface

L'origine de la basicité des surfaces carbonées est beaucoup moins connue. Toutefois, une des raisons possibles expliquant ce caractère basique correspond à la présence des liaisons basiques  $\pi$  présentes au niveau des plans graphéniques de surface. Cependant, la basicité induite par cette source est globalement faible<sup>[32]</sup>.

Cette basicité peut également trouver son origine dans la présence d'autres groupements fonctionnels oxygénés de type  $\gamma$ -pyrone ou encore quinone au niveau des bords de plan<sup>[32]</sup>.

D'après H. P. Boehm<sup>[31]</sup>, il semble que les carbones contiennent davantage d'oxygène que ce qui est observé par l'étude des groupements fonctionnels.

### 2.3.2. Les techniques spectroscopiques

#### 2.3.2.1. La spectroscopie Infrarouge : FTIR

Cette technique peut être utilisée soit pour caractériser la phase gazeuse en sortie de four pour déterminer le ratio des produits primaires, soit pour déterminer en cours de gazéification (ex-situ ou in-situ) l'évolution des

fonctions de surface. La première technique requiert l'utilisation de cristaux analyseurs spécifiques à chacun des gaz afin d'estimer de façon quantitative l'évolution du rapport CO/CO<sub>2</sub> par exemple.

L'utilisation de la FTIR pour quantifier les groupements de surface ne peut être réalisée qu'en réflexion diffusion à cause de la forte absorbance du carbone (DRIFTS). L'attribution des bandes de vibrations résulte d'études en chimie organique et dépend fortement de la conjugaison induite par la présence des différents groupements fonctionnels et des tensions de cycles (C=O (v) cyclohexanone 1715 cm<sup>-1</sup>, C=O (v) cyclopentanone 1745 cm<sup>-1</sup>, C=O (v) cyclobutanone 1780 cm<sup>-1</sup>), expliquant qu'il persiste certains désaccords dans les différentes attributions. En effet, la présence de groupements fonctionnels et de tension de cycle induit des déplacements de fréquence des bandes d'adsorption (**Tableau A1.1**).

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Apparente intensité	Liaison	Groupes fonctionnels
3600	Variable, fine	O-H libre (v)	Alcool, phénol
3400-3200	Forte, large	O-H associé (v)	Alcool, phénol
3500-3000	Moyenne	N-H (v)	amine
3200-2500	Très large	O-H associé (v)	Acide R-COOH
3300	Forte, fine	C-H (v) C <sub>sp</sub> -H	Alcyne "vrai" R-C≡C-R
3100-3000	Moyenne	C-H (v) C <sub>sp2</sub> -H	Cycle benzénique et/ou alcène C=C-H
3000-2850	Forte	C-H (v) C <sub>sp3</sub> -H	Groupe alkyle -CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>
2820-2720	Moyenne, fine, 2 bandes	C-H (v) R-CHO	aldéhyde
2260-2100	Variable, fine	C≡C ou C≡N (v)	Alcyne ou nitrile
1800	Forte	C=O (v)	Anhydride ou chlorure d'acide
1760	Faible	C=O (v)	Acide R-COOH (libre)
1710	Forte	C=O (v)	Acide R-COOH (dimère)
1735	Forte	C=O (v)	Ester R-COOR'
1725	Forte	C=O (v)	Aldéhyde
1715	Forte	C=O (v)	Cétone
1700-1680	Forte	C=O (v)	Amide R-CONH <sub>2</sub>
1670-1615	Variable	C=C (v)	Alcène
1600-1450	Variable (2, 3 ou 4 bandes)	C=C (v)	Cycle benzénique
1470-1400	Forte	C-H (δ)	Groupe alkyle CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>
1380	Moyenne	C-H (δ)	Groupe méthyle CH <sub>3</sub>
1300-1050	Forte	C-O (v)	Alcool ou étheroxyde ou ester ou acide
1000-700	Forte (1 ou 2 bandes)	C-H (δ)	Alcène et/ou benzénique
800-600	Forte	C-Cl(v)	RCl
600-500	Forte	C-Br (v)	RBr
500	Forte	C-I (v)	RI

**Tableau A1.1 : Exemples de quelques bandes d'absorption infrarouge (Tiré de J. Coates<sup>[33]</sup>). v vibration de valence et δ vibration de déformation.**

La bande intense à 1600 cm<sup>-1</sup> a été attribuée aux vibrations des doubles liaisons C=C des cycles aromatiques polarisés par la présence proche d'atomes d'oxygène. Par ailleurs, l'explication de cette bande de vibration par la présence de liaisons hydrogène fortement conjuguées à des groupements carbonyles a été réfutée<sup>[116]</sup>.

La majorité des désaccords est axée sur l'étude de l'origine de la liaison C=O. En effet, la présence d'acide carboxylique libre conduit à la présence d'une bande à 1700 cm<sup>-1</sup> tandis que les anhydrides cycliques induisent la formation de deux bandes à 1780 cm<sup>-1</sup> et 1840 cm<sup>-1</sup>. Or les anhydrides cycliques peuvent être hydrolysés par la présence d'acides carboxyliques libres, réaction rendue réversible avec l'élévation de la température. De plus, la présence de lactones ne semble pas si évidente à caractériser, puisque ces fonctions

engendrent une bande de vibration soit vers  $1740\text{ cm}^{-1}$  soit vers  $1760\text{ cm}^{-1}$ , rendant très difficile sa mise en évidence à cause notamment de la présence des anhydrides cycliques (à  $1780\text{ cm}^{-1}$ ). L'identification de cette bande de vibration est rendue encore plus difficile avec la prise en compte des groupes quinones et carbonyles isolés<sup>[116]</sup>.

Les pics observés dans la zone  $1000 - 1300\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux différentes vibrations C-O. En outre, des pics attribués aux vibrations (stretching et wagging) des liaisons C-H ont également été observés, révélant ainsi la présence de ce type de liaison.

### 2.3.2.2. La spectroscopie de photoélectrons X : XPS

Depuis son développement à l'université d'Uppsala en Suède dans les années 1960, la spectroscopie des photoélectrons X prend une part toujours plus importante dans l'étude et la caractérisation chimique des surfaces. Dans le cas du carbone, son utilisation a été marquée par certains auteurs comme notamment Y. Xie et P. M. A. Sherwood<sup>[34]</sup> ou encore H. P. Boehm<sup>[31]</sup>.

L'énergie de liaison des différentes fonctions chimiques dépend de la nature des atomes et principalement de leur électronégativité. L'XPS offre une détermination du degré d'oxydation du carbone superficiel, permettant le dosage des fonctions de surface grâce à l'étude complète des différents pics. Une telle étude nécessite cependant de nombreux traitements numériques afin de déconvoluer la courbe obtenue pour en identifier les différentes contributions et la réponse issue du lissage dépend du nombre, de la forme ainsi que de la largeur des différents pics la constituant<sup>[31]</sup>.

Toutefois, l'étude des pics issus de la déconvolution de la courbe C1s montre que le pic principal de faible énergie correspond aux liaisons carbone-carbone et que les autres pics de plus fortes énergies peuvent être attribués aux différents états d'oxydation du carbone. Enfin, plus l'électronégativité à proximité de l'atome de carbone augmente et plus les pics se décalent vers les fortes énergies de liaison (**Figure A1.6**)<sup>[35]</sup>.

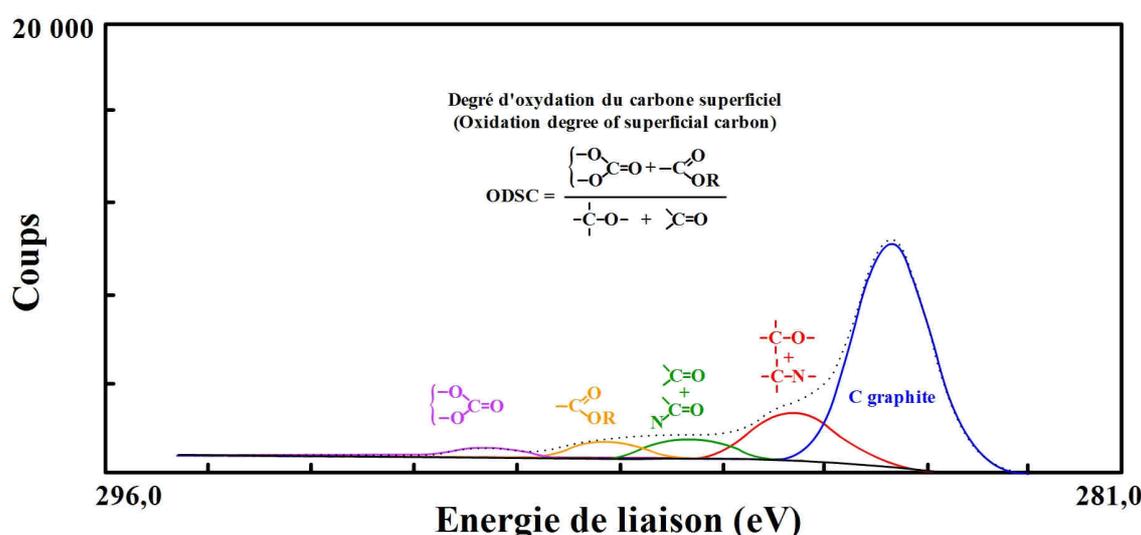


Figure A1.6 : Déconvolution d'un signal ESCA pris à la surface d'un carbone actif<sup>[36]</sup>.

Dans le cas particulier de l'oxydation du carbone sous oxygène, l'étude XPS peut se faire soit du côté de l'oxygène (électrons O1s), soit du côté du carbone (électrons C1s), les deux études étant bien évidemment équivalentes, voire complémentaires dans certains cas. Dans le cas du carbone et par analogie dans celui de l'oxygène, les atomes de carbone présentent des énergies de liaison différentes suivant la nature de cette liaison : liaison simple (groupe éther et phénol), liaison double (groupe carbonyle) ou encore liaison à deux atomes d'oxygène (groupes carboxyles et lactones). Les différents signaux correspondant à toutes ces fonctions sont des satellites du signal principal généralement centré à 284,6 eV.

A partir des résultats XPS et des travaux de P. M. A. Sherwood<sup>[35]</sup> sur la déconvolution des courbes XPS, il est possible de remonter au degré d'oxydation superficiel des carbones (ODSC oxidation degree of superficial carbon). Ce facteur correspond en réalité au rapport des concentrations des fonctions très oxydés (acides carboxyliques et esters) sur celles des fonctions les moins oxydées (alcools et cétones).

De plus, cette caractérisation peut également être faite dans la région comprise entre 20 et 30 eV correspond au mélange des électrons C2s et O2s. La séparation entre le pic de plus forte énergie de liaison (O2s) et celui de plus faible énergie (C2s) rend compte de manière très sensible de la fonctionnalisation de surface. Ainsi, les fonctions -O- et -OH peuvent être aisément différenciées par la réduction de l'écart entre les deux pics précédemment évoqués (8,77 contre 10,56 eV). Il est à noter que le spectre de la fonction carboxyle (CO<sub>2</sub>) présente deux pics dans la région O2s engendrés par la possibilité d'une interaction liante ou anti-liante avec l'orbitale C2s.

La région vers 18 eV correspond à l'« empreinte digitale » de la surface. Cette région tient compte en réalité des différentes configurations des orbitales O2p et C2p, et l'allure du signal change radicalement en fonction de la nature des groupements de surface.

Afin d'augmenter la réponse des bandes de valence, il est possible de modifier la source excitatrice en remplaçant les Rayons-X par une source UV. Cette source permet une analyse de surface très précise en n'oubliant pas que plus les photoélectrons sont lents et plus la mesure est sensible aux impuretés<sup>[35]</sup>.

Enfin, la forme de la région correspondant aux bandes de valence permet également de remonter aux informations microstructurales dans la mesure où les intensités des pics de la  $\sigma$  et  $\pi$ -C2p semblent varier en fonction de la microstructure. Le pic de la  $\sigma$ -C2p présente une intensité plus importante lorsque les plans de graphène sont orientés perpendiculairement à la surface.



## Annexe 2 : Calcul d'incertitudes appliqué aux données cinétiques

### 1. Généralités<sup>[37]</sup>

La détermination des lois cinétiques est un processus relativement long et assujéti à de nombreuses sources d'erreurs parmi lesquelles les erreurs instrumentales, matériaux et mesures sont les plus importantes :

- Les erreurs instrumentales sont le plus souvent systématiques et ne sont pas détectables par une étude statistique. Il faut étalonner régulièrement les appareils pour en apprécier l'étendue, la corriger et éviter toute dérive supplémentaire. Ces erreurs correspondent aux mesures expérimentales des facteurs (température, pression) et des réponses (perte de masse) ;
- Les erreurs matériaux sont aléatoires et souvent très dispersées. Elles peuvent être estimées par une répétition des essais accompagnée d'une étude statistique. Elles correspondent en réalité à la dispersion statistique des propriétés du matériau comme notamment la densité des défauts structuraux ;
- Les erreurs de mesures sont différenciées ici des erreurs instrumentales et sont constituées de l'ensemble des erreurs générées par le traitement des réponses expérimentales : traitement d'image pour la mesure des vitesses d'accroissement linéaire par exemple. Elles ne sont pas forcément systématiques et dépendent de l'expérimentateur qui a réalisé le traitement de l'information. Elles seront considérées comme aléatoires et pourront être estimées par une étude statistique.

Les instruments expérimentaux étant correctement étalonnés et vérifiés, l'erreur systématique associée à chaque réponses expérimentale est donc connue. Il reste toutefois à déterminer l'erreur aléatoire commise par les deux dernière sources. D'un point de vue pratique, son importance peut être caractérisée par l'incertitude  $\delta x$  qui définit, en l'absence d'erreur systématique, un intervalle autour de la valeur mesurée incluant la valeur vraie avec une notion de probabilité plus ou moins grande.

La détermination de cette incertitude n'est pas évidente et peut soit correspondre à une simple majoration, soit être évaluée par l'intermédiaire d'une étude statistique d'un ensemble de mesures de  $x$ . Dans ce second cas qui sera utilisé dans ce mémoire, l'étude statistique a pour but de déterminer la distribution de probabilité des valeurs de  $x$ , en estimant le mieux possible la valeur moyenne (ou vraie) et l'écart-type de cette distribution. Ainsi, en l'absence d'erreur systématique, la valeur moyenne  $\bar{x}$  correspond à la meilleur estimation de la valeur vraie  $X$  alors que l'écart-type de la distribution et donc l'incertitude caractérise l'intervalle de présence de la valeur vraie  $X$  avec une probabilité connue (**Relation A2.1**).

#### Relation A2.1

$$x = \bar{x} \pm \alpha \cdot \delta x$$

avec :  $\bar{x}$ , la meilleure estimation de la valeur vraie  $X$  ;  
 $\alpha$ , un facteur ;  
 $\delta x$ , l'incertitude absolue sur la mesure.

Avec cette approche, il n'est pas anormal que le domaine d'incertitude ne contienne pas la valeur de référence de la mesure. En effet, dans le cas d'une distribution Gaussienne (**Tableau A2.1**), un domaine d'incertitude défini en  $\pm \sigma$  implique 32% de chance pour la mesure d'être en dehors de ce domaine. En règle générale, il faut commencer à douter de la mesure de  $x$  dès lors que l'écart à la moyenne dépasse  $2\sigma$ .

$\alpha$	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
<b>P (%)</b>	0	38	68	87	95.4	98.8	99.7	99.95	99.99

**Tableau A2.1 : Distribution Gaussienne : Probabilité P qu'une mesure de  $x$  se trouve dans l'intervalle  $[X-\alpha\sigma ; X+\alpha\sigma]$ .**

Le traitement statistique des vitesses d'oxydation est réalisé par une répétition finie de ces mesures. Ces  $n$  répétitions de la mesure de  $x$  permettent ainsi de définir les meilleures estimations de la moyenne,  $\bar{x}$ , et de l'écart-type,  $\sigma$ , de la distribution des valeurs de  $x$  (**Relation A2.2**).

#### Relation A2.2

$$X = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \sigma = \sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

avec :  $\bar{x}$ , la meilleure estimation de la valeur vraie  $X$  déduite des  $n$  mesures ;

$\sigma_x$ , la meilleure estimation de l'écart-type déduite des  $n$  mesures.

Enfin, l'incertitude sur la détermination de la moyenne  $X$ , à partir de la moyenne de  $n$  mesures est donnée par la **Relation A2.3**. Cette relation traduit le fait que les écarts des valeurs des  $n$  mesures de  $x$  à la valeur vraie  $X$  se compensent statistiquement et ce d'autant mieux que la valeur de  $n$  est grande.

#### Relation A2.3

$$\text{Incertainces sur } \bar{x} = \sigma_x^- = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$$

Dans le cas où le nombre de répétition est faible,  $\sigma_x$  n'est plus la meilleure estimation de  $\sigma$ , il faut alors appliquer une correction à  $\sigma_x^-$  par l'intermédiaire du coefficient de Student,  $t$ , qui tient compte du nombre de répétitions et du taux de confiance souhaité (**Relation A2.4**).

#### Relation A2.4

$$\text{Incertainces sur } \bar{x} = \sigma_x^- = t \cdot \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$$

Dans le cas concret de ces travaux de thèse, deux types de mesures ont été réalisées :

- 
- Les mesures des vitesses d'accroissement linéique des figures d'oxydation réalisées par étude des images MEBE au cours du temps. A chaque figure d'oxydation correspond une vitesse moyenne donnée avec son domaine d'incertitude en  $\pm 1,5\sigma$ . La statistique est alors réalisée en étudiant le plus de figures d'oxydation possible (environ 100 mesures/échantillon en ATG, entre 10 et 50 mesures/échantillon en HT-MEBE) ;
  - Les mesures de perte de masse obtenues par ATG. Chaque échantillon abouti alors à une vitesse moyenne donnée avec son domaine d'incertitude en  $\pm 1,5\sigma$ . La statistique est réalisée grâce au protocole d'oxydation ex-situ en trois phases oxydative.

## 2. Détermination des valeurs moyennes et rejet des points aberrants

Dans les deux cas, le choix de l'utilisation de domaines d'incertitudes en  $\pm 1,5\sigma$  permet une majoration non excessive des valeurs moyennes mesurées. La distribution des valeurs de  $x$  est alors construite par l'ensemble des vitesses moyennes obtenues accompagnées de leur valeur haute ( $\bar{x}_i + 1,5\sigma$ ) et basse ( $\bar{x}_i - 1,5\sigma$ ). Cette construction permet d'augmenter artificiellement le nombre  $n$  de répétitions tout en tenant compte de la distribution de chaque vitesse moyenne. Elle offre en plus, une meilleure précision sur l'incertitude associée à la moyenne de la distribution. Cette distribution présente alors une valeur moyenne  $\bar{x}$ , ainsi qu'un écart-type  $\sigma_x$ , qui permettent une discrimination des mesures aberrantes par comparaison de chaque valeur moyenne (uniquement les valeurs moyennes) avec l'estimation de la valeur moyenne de la distribution. Le critère de rejet choisi pour cette étude impose que cet écart doit être inférieur à  $1,5\sigma_x$  (**Relation A2.5**). Dans le cas d'un rejet, la valeur moyenne de la mesure  $i$ ,  $\bar{x}_i$ , est retirée de la distribution de même que ces deux valeurs extrêmes.

### Relation A2.5

$$\frac{|\bar{x} - \bar{x}_i|}{\sigma_x} < 1.5 \Rightarrow \text{Acceptation} \qquad \frac{|\bar{x} - \bar{x}_i|}{\sigma_x} > 1.5 \Rightarrow \text{Re jet}$$

Une fois, l'ensemble des mesures aberrantes rejetées, la distribution est re-déterminée ainsi que sa nouvelle moyenne et son nouvel écart-type. Cet écart-type permet par l'intermédiaire de la **Relation A2.4**, d'obtenir l'incertitude inhérente à la moyenne de la distribution des valeurs mesurées, permettant enfin de donner un résultat sous la forme suivante (**Relation A2.6**). Le choix d'un  $\alpha = 1,5$  permet ici encore, de majorer cette incertitude.

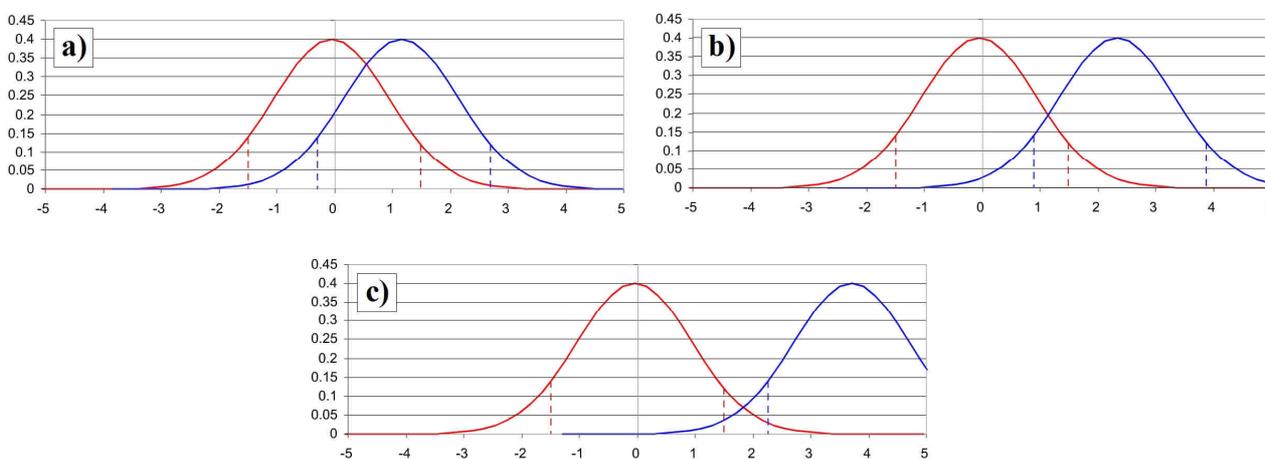
### Relation A2.6

$$x_{(\text{Matériaux, type de mesure, } T, P_{O_2})} = \bar{x} \pm \alpha \cdot t \cdot \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \alpha \cdot \sigma_x \qquad \text{avec } \alpha = 1,5$$

### 3. Méthode de comparaison des paramètres énergétiques

Les cinétiques présentées dans ce travail de recherche ont toute été modélisées par une loi d'Arrhenius classique. La construction de chaque modèle associé à chacun des différents matériaux (HOPG et PyG) et type d'étude (oxydation linéique et perte de masse) a été faite de la même manière que précédemment, en prenant l'ensemble des vitesses moyennes correspondant et accompagné de leur valeurs extrêmes ( $\bar{x}_i \pm 1,5\sigma_x$ ) définies précédemment. La modélisation aboutit enfin aux trois paramètres énergétiques moyens que sont l'énergie d'activation, l'ordre partiel associé à l'oxygène et le facteur pré-exponentiel définis avec leur domaine d'incertitudes respectif établi en  $\pm 1,5\sigma_x$ . La comparaison des paramètres énergétiques prend alors en compte la notion de recouvrement des domaines d'incertitudes et permet de distinguer les trois cas suivants :

- Les deux domaines d'incertitudes se recouvrent et englobent chacun la valeur moyenne de l'autre domaine. Le recouvrement est très bon et les valeurs peuvent être considérées comme étant identiques (**Figure A2.7 a)**) ;
- Les deux domaines d'incertitude se recouvrent, mais ils n'englobent pas la valeur moyenne de l'autre domaine (ou un sur les deux). Le recouvrement est partiel et sa pertinence dépendra de l'écart entre la valeur extrême haute de l'un et extrême basse de l'autre. Les deux moyennes seront considérées comme similaires (**Figure A2.7 b)**) ;
- Les deux domaines d'incertitudes ne présentent aucun recouvrement. Les deux valeurs moyennes seront considérées comme différentes (**Figure A2.7 c)**).



**Figure A2.7 : Schématisation de la comparaison des paramètres énergétiques : a) Très bon recouvrement ; b) Recouvrement partiel ; c) pas de recouvrement.**



### Annexe 3 : Rappels sur la résolution des plans d'expériences<sup>[38], [39], [40], [41], [42]</sup>

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, il est nécessaire de se donner a priori une loi d'évolution dont la formulation la plus générale est la suivante :

#### Relation A4.1

$$y = f\{x_1, x_2, x_3, x_3, \dots, x_n\}$$

avec : y, la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur. C'est la réponse ou la grandeur d'intérêt ;  
 $x_i$ , les facteurs du modèle.

Toutefois, il est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor-Mac Laurin. En d'autres termes, il ne s'agit pas de déterminer la fonction f complètement mais de l'approximer. Ainsi, si les dérivées peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

#### Relation A4.2

$$y = a_0 + \sum(a_i x_i) + \sum(a_{ij} x_i x_j) + \sum(a_{ii} x_i^2) + \dots$$

avec : y, la réponse ou la grandeur d'intérêt ;  
 $x_i$ , un niveau du facteur i ;  
 $x_j$ , un niveau du facteur j ;  
 $a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}$ , les coefficients du polynôme.

Ce modèle est appelé le modèle a priori ou le modèle postulé. Il est important de noter que ces modèles établis sont des modèles de prévision valables dans le domaine d'étude, domaine qu'il est impératif de préciser. Ce ne sont pas des modèles théoriques basés sur des lois physico-chimiques ou mécaniques, bien qu'ils puissent l'être dans certains cas.

Dans un tel système d'essais, chaque point expérimental apporte une valeur de la réponse. Or cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. À la fin du plan d'expériences, on a un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle (explicité pour un plan 2<sup>2</sup>) :

#### Relation A4.3

$$Y = X \cdot a + e \quad \Leftrightarrow \begin{array}{l} \text{Plan } 2^k \\ \text{avec } k=2 \end{array} \left[ \begin{array}{c} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{cccc} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{array} \right] \cdot \left[ \begin{array}{c} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \end{array} \right]$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} y_1 = a_0 - a_1 - a_2 + a_{12} \\ y_2 = a_0 - a_1 + a_2 - a_{12} \\ y_3 = a_0 + a_1 - a_2 - a_{12} \\ y_4 = a_0 + a_1 + a_2 + a_{12} \end{cases}$$

avec :  $\mathbf{Y}$ , le vecteur des réponses ;

$\mathbf{X}$ , la matrice de calcul des coefficients ou matrice du modèle qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé ;

$\mathbf{a}$ , le vecteur des coefficients ;

$\mathbf{e}$ , le vecteur des écarts.

Un tel système ne peut cependant pas être résolu simplement, dans la mesure où le nombre d'équations est inférieur au nombre d'inconnues. En effet, ce système comporte  $n$  équations à  $p + n$  inconnues. Cette résolution ne peut donc être menée à bien que si l'on utilise une méthode de régression. La méthode la plus souvent employée est basée sur le critère d'optimisation des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients que l'on note  $\hat{a}$ . Le résultat de ce calcul est donné par la **Relation A4.4**.

#### Relation A4.4

$$\hat{a} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{Y}$$

La matrice  $\mathbf{X}^t$  correspond à la matrice transposée de  $\mathbf{X}$ . Il est possible d'ajouter, que les deux matrices suivantes interviennent constamment dans la théorie des plans d'expériences :

- La matrice d'information  $\mathbf{X}^t \mathbf{X}$  ;
- La matrice de dispersion  $(\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1}$ .

Une fois la détermination du modèle réalisée, il est nécessaire de faire un tri parmi tous les régresseurs impliqués afin de ne sélectionner que les prépondérants. Une des méthodes couramment utilisée pour estimer l'impact de chaque régresseur, correspond au test de Fisher. Le test de Fisher mesure le rapport entre la variance de la variable dépendante expliquée et non expliquée par le modèle de régression. Il permet de tester l'hypothèse, aussi appelée hypothèse nulle, selon laquelle la variance expliquée est égale à la variance inexpliquée (cas où  $F \sim 1$ ). Le régresseur devient alors significatif, si ce rapport ne dépasse pas une certaine valeur théorique définie dans la *table de Fisher* (notée *p-value*).

**Relation A4.5**

$$F = \frac{S_x^2}{S_y^2}$$

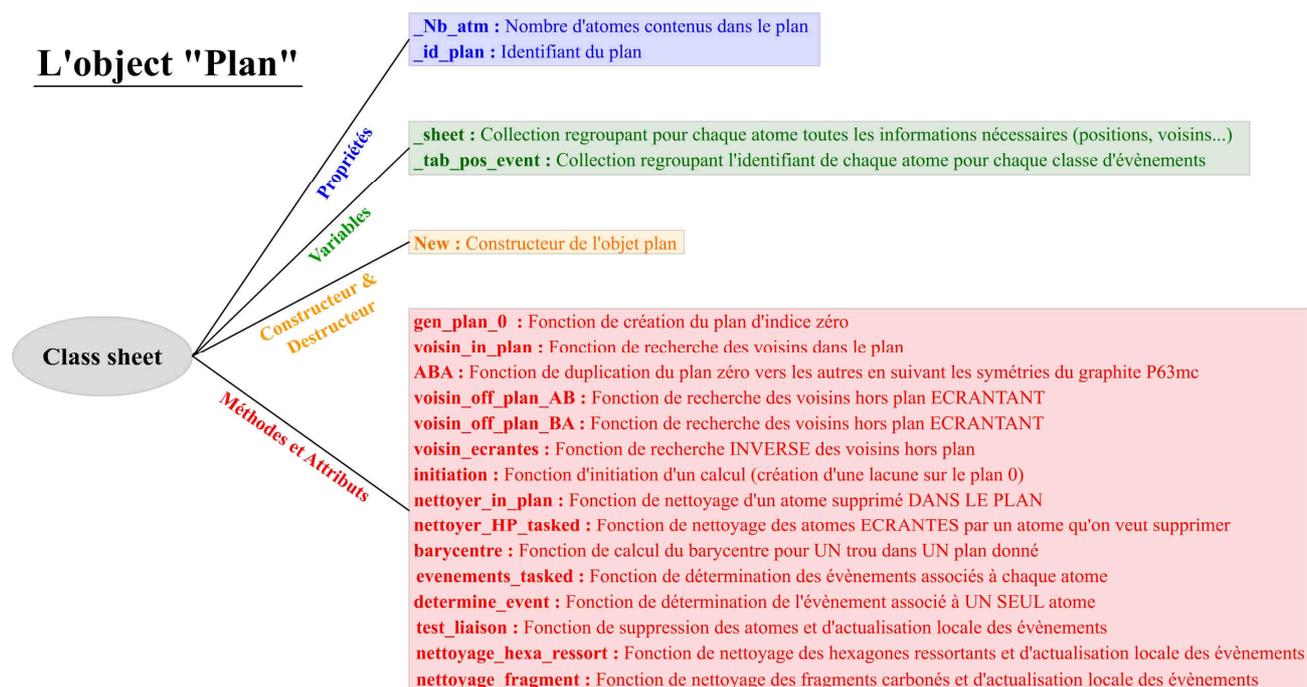


## Annexe 4 : Compléments du chapitre IV

### 1. Description détaillée modèle 2D

#### 1.1. Apport de la Programmation Orientée Objet : POO

Le modèle développé afin de simuler l'oxydation linéique de matériaux carbonés idéaux a été réalisé en Visual Basic .Net Framework 4 permettant une Programmation Orientée Objet (POO) similaire au C++ grâce entre autre à l'utilisation des Classes d'objets. L'utilisation de la POO (imaginée par A. Kay) offre une nouvelle approche dans la façon de programmer autre que la programmation procédurale traditionnelle basée sur des imbrications parfois complexes de procédures et de fonctions souvent répétitives. Le concept d'objet en programmation est le même que celui communément utilisé. Une classe d'objets est un regroupement de procédures, de méthodes, de fonctions, de propriétés et d'attributs appartenant à une même famille. Ainsi, il est possible de considérer un plan graphénique comme un tel objet (**Figure A4.1**). Ce « plan » présente alors certaines propriétés comme le nombre d'atome qu'il contient, la présence de défauts, de figure d'oxydations avec leurs paramètres géométriques. Il présente également des méthodes permettant de calculer le rayon des figures d'oxydation, de nettoyer ses surfaces, de modifier et de mettre à jour les différentes listes d'atomes qu'il contient.... L'utilisation de la POO prend alors tout son sens dès lors qu'il s'agit de modéliser le comportement d'une cinquantaine de plans. Il n'est alors plus nécessaire de programmer les informations relatives à chaque plan, mais de générer cinquante objets « plan » indépendants les uns des autres avec leur lot de propriétés et autres méthodes. Cette façon de programmer rend alors intuitive l'utilisation du multithreading ou de la programmation parallèle, puisque les objets sont dissociés et peuvent donc être traités indépendamment les uns des autres en limitant les problèmes liés aux accès mémoire.



**Figure A4.1 : Schématisation de la classe d'objet « plan » avec ses propriétés, ses variables et ses méthodes et attributs.**

Il est à noter que la différence entre les attributs et les méthodes réside dans leur accessibilité (privée ou publique) par le reste du code. Plus précisément, les attributs sont des fonctions ou des routines accessibles par le reste du code (exemple : la syntaxe `_sheet.test_liaison()` qui appelle l'attribut `test_liaison` d'un objet « plan »), alors que les méthodes sont des fonctions ou des routines accessibles uniquement au sein de la classe elle-même. Toutefois, pour des raisons de simplicité, le terme méthode sera employé pour décrire les fonctions et autres routines du code.

Outre la POO, ce langage fournit un environnement d'exécution ménagé, la possibilité de création d'interfaces utilisateurs ainsi qu'un développement et un déploiement relativement simple. Le VB.Net offre enfin la possibilité d'un développement en multithreading très accessible permettant de gérer des structures de grande dimension.

## ***1.2. Génération du maillage : Apport de la cristallographie***

Comme expliqué précédemment, la notion d'objet prend tout son sens lors de la création du maillage en permettant un découpage de l'espace intuitivement lié à la bidimensionnalité du graphite. De cette manière, chaque plan graphénique est décrit à l'aide de la Class *Sheet* et correspond alors à un objet indépendant possédant une collection d'atomes triée en  $x$  puis en  $y$  croissants ainsi qu'un lot de méthodes et de propriétés schématisé par la **Figure A4.1** (création de la collection d'atomes `_sheet`, détermination des voisins dans et hors plan...). L'ensemble des objets « plan » est alors stocké dans la collection d'objets, `list_sheet`, dont la taille correspond au nombre total de plans défini la variable `nbpt_z`.

A ce stade, il devient important de préciser que les notions de liste et de collection sont deux notions légèrement différentes en VB.Net. Les collections sont des listes d'objets fortement typées accessibles par index qui fournissent des méthodes de recherche, de tri et de manipulation bien plus performantes que celles inhérentes aux listes (tableaux matriciels classiques).

La création du maillage global débute par la création de la collection d'atomes du plan initial, `list_sheet(0).gen_plan_0()`, correspondant à la surface de l'échantillon numérique qui sera oxydé en premier. La conception de ce premier plan découle directement de la cristallographie du graphite et utilise en grande partie les éléments de symétrie du groupe d'espace dans lequel cristallise le h-graphite (Empilement ABAB, P63/mmc). Ce maillage est donc hexagonal et décrit la position des atomes de manière relative. Le motif de base utilisé dans la conception de ce premier plan représenté en **Figure A4.2**, implique une périodicité d'ordre 4 dans la détermination des différentes positions atomiques.

Les dimensions d'un plan sont décrites par les variables `nbpt_x` et `nbpt_y` qui décrivent respectivement le nombre de répétition du motif élémentaire selon les directions orthogonales classiques  $Ox$  et  $Oy$ . Le nombre d'atomes par plan, `nb_atm_pplan`, correspond alors à  $4 * nbpt_x * nbpt_y$ .

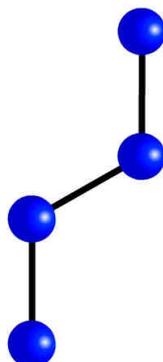


Figure A4.2 : Motif de base de la création d'un plan graphénique.

Les collections d'atomes décrivant les différents plans dans leur intégralité sont constituées de  $nb\_atm\_pplan$  entrées correspondant chacune à une liste regroupant l'ensemble des informations nécessaire à la description d'un atome,  $A$ . La structuration de ces listes peut être schématiquement représentée par l'intermédiaire de la **Figure A4.3**. Ainsi, la liste d'informations pour chaque atome contient les données suivantes dans un ordre bien précis :

- Les positions absolues de l'atome dans le réseau. Ces positions sont calculées à partir des paramètres de maille du h-graphite et de ses éléments de symétrie. Elles permettent entre autre de calculer le rayon moyen de giration ;
- Les positions relatives de l'atome dans le réseau. Ces positions sont des entiers positifs et correspondent aux coefficients de translation suivant les trois directions orthogonales de l'espace de l'atome en position  $(0, 0, 0)$  ;
- Un booléen d'existence traduisant si l'atome a été oxydé ou non ;
- Les positions globales des premiers et des seconds voisins dans le plan ;
- Le nombre de premiers voisins dans le plan,  $N_\alpha$  ;
- Le nombre de seconds voisins dans le plan,  $N_\beta$  ;
- La position des voisins hors plan ;
- Le nombre de voisins hors plan,  $N_\gamma$ .

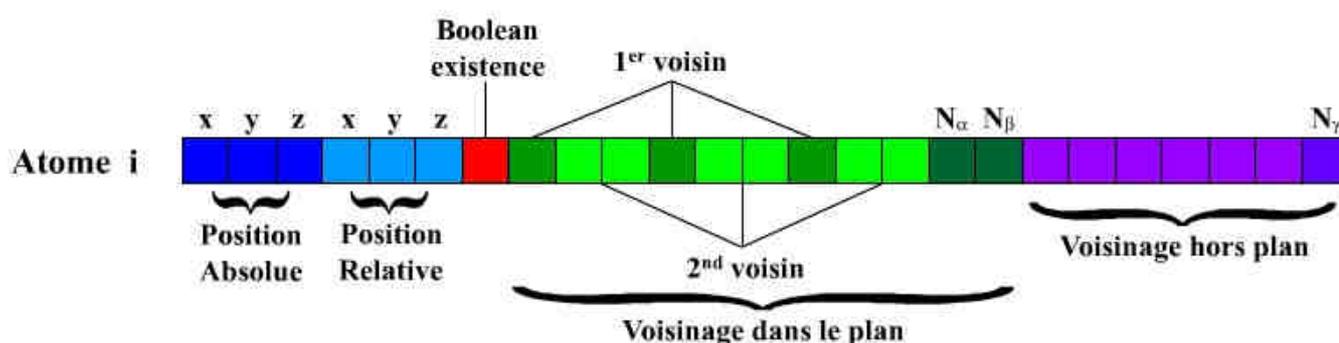


Figure A4.3 : Schématisation du tableau `_sheet` contenant les informations relatives à chacun des atomes appartenant à un plan particulier.

La création des collections d'atomes associées aux autres plans, *list\_sheet(j).\_sheet* (avec  $j \in [1 ; nbpt\_z]$ ), se fera par duplication du plan initial (appel parallélisé de la méthode *list\_sheet(j).ABA()*) en suivant toujours les éléments de symétrie du groupe d'espace P63/mmc (périodicité 2). Toutefois, cette duplication ne sera effectuée qu'après la détermination des premiers et seconds voisins de chacun atome du plan initial (*list\_sheet(0).voisin\_in\_plan()*). Les différents objets de *list\_sheet* étant indépendants sur le plan de la création, puisqu'ils ne dépendent que du plan initial, cette phase est entière conçue en multithreading.

Enfin, le maillage global est généré de telle sorte que ses extrémités soient périodiques en  $x$  et  $y$ . La simulation de l'oxydation débutera au centre du plan initial ( $z = 0$ ) après une phase d'initiation décrite dans la **Partie 1.4.1.**

### 1.3. Notion de voisinage

#### 1.3.1. Dans le plan

La détermination des classes d'environnements nécessite la connaissance de l'environnement proche de chaque atome de carbone. Et une fois encore, le recours à certains éléments de symétrie du h-graphite a rendu cette tâche plus simple. Les informations concernant les positions des premiers et seconds voisins encore existants sont stockées dans chacune des collections d'atomes, *list\_sheet(j).\_sheet*, à la suite des positions atomiques (**Figure A4.3**).

En outre, la collection d'atomes du plan initial venant juste d'être générée et en considérant que l'accès à chaque atome de cette collection se fait de manière unique, il est possible de paralléliser cette opération à l'aide d'une boucle intuitive de VB.Net, *parallel.for*, qui gère automatiquement la parallélisation ainsi que certaines exceptions simples.

#### 1.3.2. Hors plan

La détermination des voisins hors plan n'a bien évidemment de sens qu'en simulation 3D. Elle est réalisée avec une périodicité d'ordre 2 (coïncidant avec l'empilement ABAB...) à l'aide des méthodes *voisin\_off\_plan\_BA()* et *voisin\_off\_plan\_AB()* de la Class *Sheet*. Ces voisins hors plan correspondent en réalité à « l'écrantage » des atomes des plans  $j$  (avec  $j \in [1 ; nbpt\_z]$ ) par les atomes du plan  $j - 1$ . La position de ces atomes écrantants est stockée dans chacune des collections d'atomes des plans  $j$ , *list\_sheet(j).\_sheet*, à la suite des positions atomiques des voisins dans le plan (**Figure A4.3**). Ainsi, en considérant un atome appartenant à un plan  $i$ , la notation de Wyckoff met en évidence les deux formes d'écrantage suivantes (**Figure A4.4**) :

- L'atome occupe un site  $2a : 3m$  : il est toujours en vis-à-vis d'atomes occupant le même site et appartenant aux plans  $j - 1$  et  $j + 1$ . L'écrantage est généré par l'atome en vis-à-vis du plan  $j - 1$  ainsi que par ses 3 premiers voisins ;

- L'atome occupe un site  $2b : 3m$  : il se trouve alors toujours au centre de deux cycles benzéniques appartenant aux plans  $j - 1$  et  $j + 1$ . L'écrantage est donc assuré par les 6 atomes du cycle benzénique appartenant au plan  $j - 1$ .

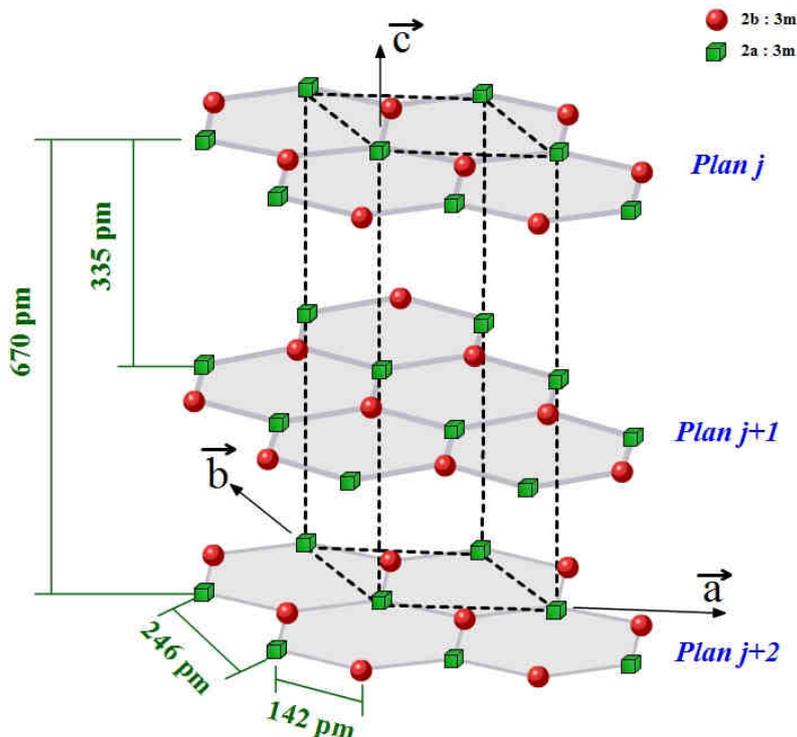


Figure A4.4 : Illustration d'une maille étendue du h-graphite en notation de Wyckoff.

## 1.4. Les étapes d'initiation

### 1.4.1. Initiation de la piqûration : *Etape 1*

Le modèle développé initialement s'intéresse à la croissance d'un unique trou à la surface d'un échantillon numérique de h-graphite. L'initiation de cet unique trou ne se fait pas par l'intermédiaire de la probabilité de piqûration (ou pitting) qui aboutirait à la formation puis à la percolation de plusieurs trous, mais par génération au centre du plan initial, d'une lacune simple (SV) qui ne se serait pas reconstruite (**Figure A4.5**).

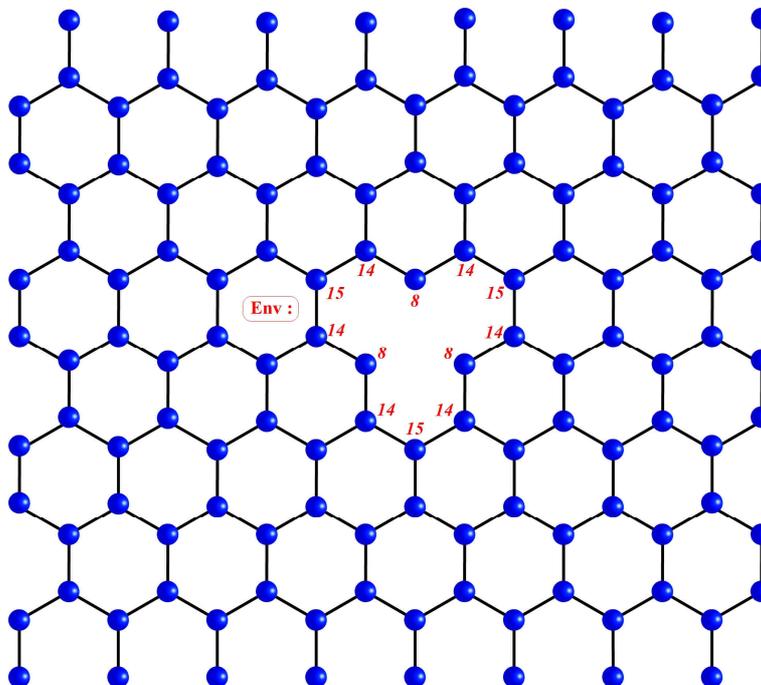


Figure A4.5 : Initiation de la procédure d'oxydation par génération d'un défaut lacunaire simple (SV). Valeur des *Env* des atomes constituant le bord du défaut.

#### 1.4.2. Création de la liste des évènements : *Etape 2*

Le réarrangement des atomes n'étant malheureusement pas pris en compte dans ce modèle, puisque cela impliquerait la sortie du maillage hexagonal, ce défaut lacunaire simple perturbe l'environnement proche de 9 atomes de carbone. Ainsi, l'état initial correspond à la configuration suivante :

- 3 atomes en conformation zigzag ( $Env = 8$ ) ;
- Les 6 premiers voisins des 3 atomes en conformation zigzag  $Env = 14$  ;
- Le reste d'atomes basaux ( $Env = 15$ ).

A partir de ce constat, il est possible de générer la liste des classes d'environnements comme décrit par **La Figure 4 du Chapitre 4**. L'évolution de cette liste au cours du temps sera détaillée dans la **Partie 1.5.**

Le modèle gère deux types de liste de classes d'environnements : la liste propre à chaque plan, *list\_sheet(j).tab\_pos\_event*, et la liste globale, *tab\_pos\_event*. La première liste est utilisée lors de l'oxydation multi-feuillet afin de suivre à chaque itération le nombre d'atomes appartenant à chacune des différentes classes d'environnements par plan. La seconde liste est quant à elle utilisée en continue pour le tirage des nombres aléatoires aboutissant à la sélection de la classe d'évènement lors de chaque itération. Ainsi dans une situation mono-feuillet, ces deux listes sont identiques. Ces deux listes sont en réalité des tableaux de tableaux qui contiennent pour chaque classe d'environnements la position des atomes possédant cet évènement. Le repérage d'un atome dans ces listes se fait dans un premier temps grâce à sa classe d'environnements (définie par la variable *Env*) puis par recherche dichotomique de sa position (définie par la variable *pos\_atm*) :  $pos\_atm = \_tab\_pos\_event(Env)(i)$ .

## 1.5. Phase oxydative

La phase oxydative regroupe plusieurs modules et débute par le tirage aléatoire des trois nombres  $r$ ,  $q$  et  $s$  définis dans le **Chapitre 4 Partie 2.2.3**. Cette première étape est suivie par les opérations de test, d'élimination, de nettoyage et d'actualisation des différentes listes et collections concernées.

### 1.5.1. Les différents tirages aléatoires : **Étapes 3 à 5**

Le premier nombre aléatoire tiré correspond à l'étape de génération du pas de temps (**Étape 3**). Ce nombre aléatoire,  $r$ , est tiré sur l'ensemble ]0, 1] de manière uniformément répartie grâce à la fonction  $rand()$  de VB.Net. Il permet grâce à la **Relation 5 du Chapitre 4** de calculer l'incrément de temps KMC,  $\Delta t$ , indispensable à la modélisation des phénomènes temporels.

Le second nombre aléatoire,  $q$ , assure quand à lui, la sélection de la classe d'environnements qui aboutit à l'évolution du système (**Étape 4**). Ce nombre est tiré sur le domaine des fréquences cumulées  $[0, k_{Tot}]$  (tirage uniformément réparti). Ainsi, en définissant une fréquence cumulée,  $S_i$ , par la **Relation A4.1**, si  $q$  appartient à  $]S_i, S_{i+1}]$ , alors la classe d'environnements déterminée correspond à  $Env = i$ .

#### Relation A4.1

$$S_i = \sum_{j=0}^i k_j$$

avec :  $S_i$ , la somme partielle de  $k_{Env}$  pour  $Env \leq i$  ;

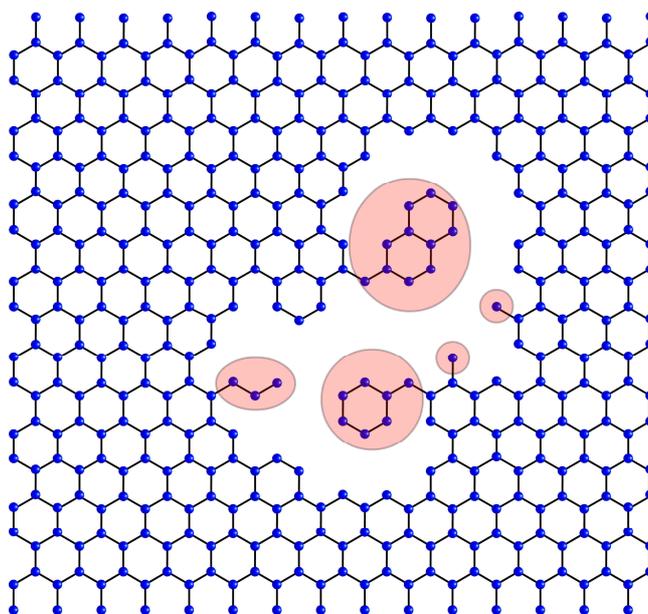
$k_j$ , la fréquence relative associée à la classe d'environnements  $Env = j$ .

Enfin, pour assurer le caractère stochastique de la simulation, il faut tirer un dernier nombre aléatoire,  $s$ , uniformément réparti dans la collection d'atomes de la classe d'environnements  $Env = i$  ( $[0, N_i]$ ), afin de déterminer l'atome qui sera éliminé (**Étape 5**). La collection d'atomes de chaque classe d'environnements étant systématiquement triée, ce caractère probabiliste est préservé.

### 1.5.2. Evolution du Système : **Étape 6**

#### 1.5.2.1. Problématique

Les probabilités d'occurrence des classes d'environnements 1 à 5 n'étant pas considérée dans le modèle, une centaine d'itérations d'oxydation conduit à la formation de structures ramifiées rapidement constitués d'atomes appartenant à ces classes d'environnements ne réagissant pas numériquement (**Figure A4.6**). Avec la non prise en compte des fréquences de disparition des atomes appartenant à ces classes d'environnements, les figures d'oxydation contiennent une quantité non négligeable de fragments ne réagissant pas et générant des canaux d'oxydation non physiques.



**Figure A4.6 : Illustration des fragments carbonés ne réagissant plus.**

L'objectif de la méthode *test\_liaison()* propre à la Class *Sheet* et des diverses fonctions qui lui sont associées consiste à anticiper la formation de ce genre de structures et de les éliminer avant qu'elles n'apparaissent réellement. Cette procédure relativement complexe détaillée ci-après, modifie artificiellement la probabilité des classes d'environnements 1 à 5 en leur attribuant une valeur infinie. Ces environnements sont alors supprimés automatiquement dès leur apparition.

#### 1.5.2.2. Mise à jour du système

Partant du constat que le départ d'un atome entraîne inévitablement la modification localisée des évènements associés à chacun de ses voisins dans et hors plan, il a fallu créer une méthode qui actualise l'appartenance aux différentes classes d'environnements de chaque atome affectés par ce départ et qui nettoie les éventuelles structures indésirables ainsi générées (**Figure A4.6**). En d'autres termes, pour éviter au maximum la formation de ces structures indésirables, l'atome que l'on veut supprimer défini par *pos\_atm* et appartenant au plan *j*, est testé afin de déterminer l'ensemble de ses voisins qui partiront en même temps que lui et ceux dont l'évènement devra être modifié. Ce test qui peut atteindre dans le pire des cas les 5<sup>èmes</sup> voire les 6<sup>èmes</sup> premiers voisins de *pos\_atm*, peut paraître lourd mais réduit considérablement les appels aux fonctions de nettoyage comme *list\_sheet(j).nettoyage\_fragment()* ainsi que les appels aux fonctions de détermination des atomes appartenant aux différentes classes d'environnements qui sont relativement gourmandes en ressources. Cette phase de nettoyage est analogue à celle utilisée par E. F. Brown<sup>[43]</sup> dans son modèle, à la différence près que notre modèle considère 5 types de sites très réactifs au lieu d'un.

Pour tenter d'optimiser cette procédure, la mise à jour des évènements se fait par différenciation, entre un état initial *i* à un état final *i + 1*, de tous les atomes affectés par le départ de *pos\_atm*. Cette procédure schématisée par l'exemple de la **Figure A4.7**, se compose des étapes suivantes :

- Détermination des atomes à supprimer et des atomes concernés par ces suppressions ;
- Stockage de la position des atomes à supprimer dans la collection *list\_atm\_a\_supp* ;
- Stockage dans les collections *list\_atm\_update* et *list\_atm\_hp\_update* (cas d'une simulation multi-feuillet) de la position des atomes respectivement dans le plan et hors plan et dont l'évènement devra être mis à jour ;
- Suppression au sein des collections *list\_sheet(j).tab\_pos\_event* et *tab\_pos\_event*, des atomes contenus dans les trois collections *list\_atm\_update*, *list\_atm\_hp\_update* et *list\_atm\_a\_supp* (dans l'ordre) ;
- Incrémentation des classes d'environnements zéro locale et globale (*list\_sheet(j).tab\_pos\_event(0)* et *tab\_pos\_event(0)*) en fonction du nombre d'atomes contenus dans la collection *list\_atm\_a\_supp* ;
- Elimination dans toutes les collections *list\_sheet(j).sheet*, des atomes contenus dans la collection *list\_atm\_a\_supp*. Lors de cette étape de suppression, il faut veiller à supprimer les atomes en tant qu'atomes principaux mais également en tant que voisins pour leurs propres voisins (dans et hors plan) à l'aide de la méthode *nettoyer\_in\_plan()* inhérente à la Class *Sheet*. Il faut également veiller à mettre à jour les variables  $N_\alpha$ ,  $N_\beta$ ,  $N_\gamma$  de l'ensemble des voisins inspectés afin de mettre à jour plus facilement leur *Env* ;
- Ajout dans les collections *list\_sheet(j).tab\_pos\_event()* et *tab\_pos\_event()*, des atomes contenus dans les collections *list\_atm\_update* et *list\_atm\_hp\_update* et dont l'évènement vient d'être modifié à la suite de l'étape précédente.

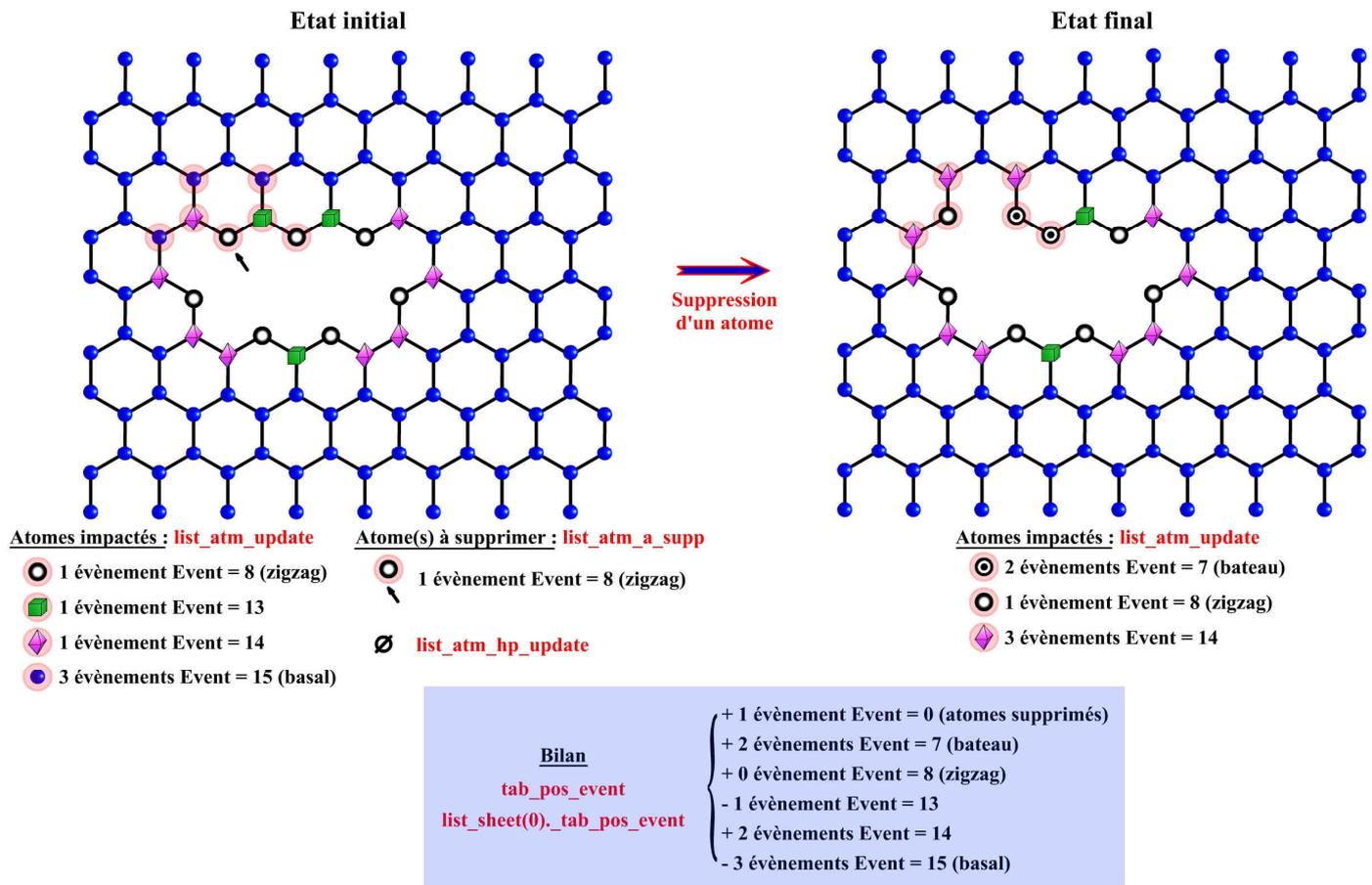


Figure A4.7 : Schématisation de la phase de mise à jour localisée dans le cas particulier du départ d'un atome en configuration zigzag.

Il est à noter que l'utilisation de collections de collections étant rendue délicate lors de la gestion des listes  $list\_sheet(j).tab\_pos\_event$  et  $tab\_pos\_event$ , les méthodes de recherche propres aux collections n'ont pas pu être utilisées. De plus, le temps d'exécution de cette procédure est croissant avec le nombre d'itérations, puisque la recherche des atomes se fait dans des listes de plus en plus grandes. C'est pourquoi les méthodes de recherche initialement séquentielles (complexité en  $O(n)$ ) ont été modifiées pour devenir dichotomiques (complexité en  $O(\log_2(n))$ ). La complexité de ces méthodes est alors comparable à celles des fonctions inhérentes au type collection de VB.NET qui sont logarithmiques ( $O(\log(n))$  où  $n$  correspond au nombre d'éléments présent dans la collection).

Enfin, dans le cas où cette procédure serait impuissante face à la formation des structures indésirables (cas d'une oxydation multi-feuillet avec une forte probabilité de piqûration), une série de fonctions de nettoyage a été implantée à la suite de l'étape d'oxydation. Elles ne sont alors utilisées que si le test de présence d'un ou plusieurs atomes dans les classes d'environnements 1 à 5 est vérifié.

### 1.5.3. Incrémentation du temps : *Etape 7*

L'avant-dernière étape de cet algorithme, assez simple, consiste en l'incrémentement de la variable temps  $inc\_tps$ . A chaque itération et suivant la **Relation 5 du Chapitre 4**, le temps est incrémenté de la manière suivante :

**Relation A4.2**

$$inc\_tps = inc\_tps + \Delta t$$

avec :  $inc\_tps$  , le temps KMC cumulé ;

$\Delta t$  , l'incrément de temps KMC caractéristique du passage de l'état  $i$  à l'état  $i + 1$  (**Relation 5 du Chapitre 4**).

**1.5.4. Conditions d'arrêt : Etape 8**

Les conditions d'arrêt correspondent aux deux possibilités suivantes :

- La première est tout simplement liée au nombre d'itérations d'oxydation défini avant chaque calcul ;
- La seconde dépend du nombre d'atomes restant. Cette condition a été implantée pour répondre au problème des calculs dont le nombre d'itérations est trop important ou lorsque l'oxydation est trop rapide (forte utilisation des méthodes de nettoyage). Ainsi, dès lors que le nombre d'atomes devient inférieur à 20 % du nombre d'atomes total, le calcul est arrêté.

**1.6. Calcul du rayon moyen de giration**

L'un des objectifs de ce modèle étant de simuler l'oxydation linéique, il faut introduire la notion de rayon de giration moyen des figures d'oxydation numérique en formation. Ce calcul est effectué en deux temps avec d'abord la détermination du barycentre du trou et ensuite le calcul du rayon moyen de giration à partir des atomes de bords. En première approximation, les bords des figures d'oxydation numériques sont considérés comme étant constitués uniquement d'atomes appartenant aux classes d'environnements 7, 8, 13 et 14. Le calcul se fait par l'intermédiaire de la fonction *barycentre()* inhérente à la *Class Sheet*. Les coordonnées du barycentre sont données grâce à la **Relation A4.3** et le calcul du rayon moyen de giration se fait à l'aide de la **Relation A4.4**.

**Relation A4.3**

$$x_{bary} = \frac{1}{N_{edge}} \sum_{A=0}^{N_{edge}} x_A \qquad y_{bary} = \frac{1}{N_{edge}} \sum_{A=0}^{N_{edge}} y_A$$

avec :  $x_{bary}$  et  $y_{bary}$  , l'abscisse et l'ordonnée du barycentre (nm)

$N_{edge}$  , le nombre total d'atomes constituant le bord de la figure d'oxydation

$x_A$  et  $y_A$  , l'abscisse et l'ordonnée de l'atome  $i$  appartenant au bord de la figure d'oxydation (nm).

**Relation A4.4**

$$\overline{R}_{gir} = \frac{1}{N_{edge}} \sum_{A=0}^{N_{edge}} \sqrt{(x_A - x_{bary})^2 + (y_A - y_{bary})^2}$$

avec :  $\overline{R}_{gir}$ , le rayon moyen de giration de la figure d'oxydation (nm)

$x_{bary}$  et  $y_{bary}$ , l'abscisse et l'ordonnée du barycentre (nm)

$N_{edge}$ , le nombre total d'atomes constituant le bord de la figure d'oxydation

$x_A$  et  $y_A$ , l'abscisse et l'ordonnée de l'atome  $i$  appartenant au bord de la figure d'oxydation (nm).

L'utilité d'avoir stocké dans les collections locales *list\_sheet(j).tab\_pos\_event*, la position des atomes appartenant aux classes d'environnements 7, 8 13 et 14 prend tout son sens ici lors du calcul du barycentre. En effet, comme le montrent les deux relations précédentes, le calcul du barycentre et du rayon de giration d'un SEUL trou se fait en deux temps, avec d'abord une boucle sur tous les atomes de bord pour déterminer les coordonnées du barycentre et ensuite, l'utilisation d'une seconde boucle identique à la première sur les mêmes atomes de bords, afin de déterminer cette fois le rayon moyen de giration utilisant la valeur fraîchement calculée du barycentre. L'utilisation de deux boucles identiques qui deviennent de plus en plus longues à mesure que le calcul progresse devient inutile si l'on fait l'hypothèse que le barycentre n'évolue pas (ou très peu) entre chaque itération. Ainsi, avec cette hypothèse, le barycentre calculé à l'itération  $i$  est pratiquement identique à celui déterminé à l'itération  $i - 1$ . Cette hypothèse qui devient de plus en plus vraie à mesure que le trou croît, permet de réduire le temps de calcul à une seule boucle. De cette manière, le calcul du barycentre à l'itération  $i$  sera utilisé lors du calcul du rayon moyen de giration de l'itération  $i + 1$ . La complexité de la procédure passe alors d'un  $O(2n)$  à un  $O(n)$ .

Enfin, il est à noter que cette boucle est parallélisée et protégée en écriture afin d'accroître sensiblement la vitesse de calcul.

## 2. Extension tridimensionnelle du modèle 2D

L'extension du modèle 2D à l'oxydation multi-feuillet induit inévitablement une augmentation du nombre d'atomes à gérer proportionnelle au nombre de plans considérés, ralentissant considérablement la vitesse d'exécution du code et notamment les phases d'initialisation et de mise à jour. L'utilisation massive du multithreading associée à une programmation orientée objet permettant la gestion indépendante des différents plans réduit considérablement les temps de calcul.

Le développement de ce modèle dont certaines méthodes ont déjà été présentées, implique l'introduction d'une 17<sup>ème</sup> classe d'environnements : Env = 16 (atome de Pit) dissociée de la classe d'environnements relative aux atomes basaux et dont la probabilité d'occurrence est inconnue.

La discrimination des atomes appartenant à cette 17<sup>ème</sup> classe d'environnements se fait en fonction des critères suivants (**Figure A4.4**) :

- L'atome A du plan ( $j + 1$ ) doit se trouver dans le projeté du bord de trou du plan  $j$ . Ce projeté est légèrement divergent. En outre, suivant la position de A dans le réseau (notation de Wyckoff), il faut distinguer les deux cas suivants :
  - o Cas d'un écrantage à 4 atomes (A est en position 2a : 3m) : il faut que l'atome en vis-à-vis de A ait été oxydé et qu'il reste entre 2 et 1 voisins hors plan ;
  - o Cas d'un écrantage à 6 atomes (A est en position 2b : 3m) : il faut que le nombre de voisins hors plan de A soit compris entre 1 et 4.
- L'atome A doit appartenir à la classe d'évènement 15 correspondant aux atomes basaux.

D'un point de vue pratique, la recherche de ces atomes se fait à chaque itération durant la phase d'actualisation décrite par l'**Étape 6** de l'algorithme général détaillé dans la **Partie 1.5**. Ces conditions imposent que l'oxydation du plan ( $j + 1$ ) ne puisse pas passer sous le plan  $j$ , en accord avec la faible diffusion de molécules oxydantes dans l'espace inter-feuillet pour les carbones idéaux et les observations expérimentales. Ces conditions impliquent également que l'oxydation dans la troisième direction se localise uniquement au niveau du projeté d'un bord de trou sur le plan sous-jacent. La **Figure A4.8** schématise ce concept en donnant une vue de dessus et une vue de face de deux plans graphéniques en cours d'oxydation tridimensionnelle. Il est d'ailleurs possible d'y remarquer la nature légèrement divergente de ce projeté ainsi que les atomes qu'il contient (atomes cerclés de vert). Enfin, au niveau de chaque projeté, il peut se produire plusieurs piqûration.

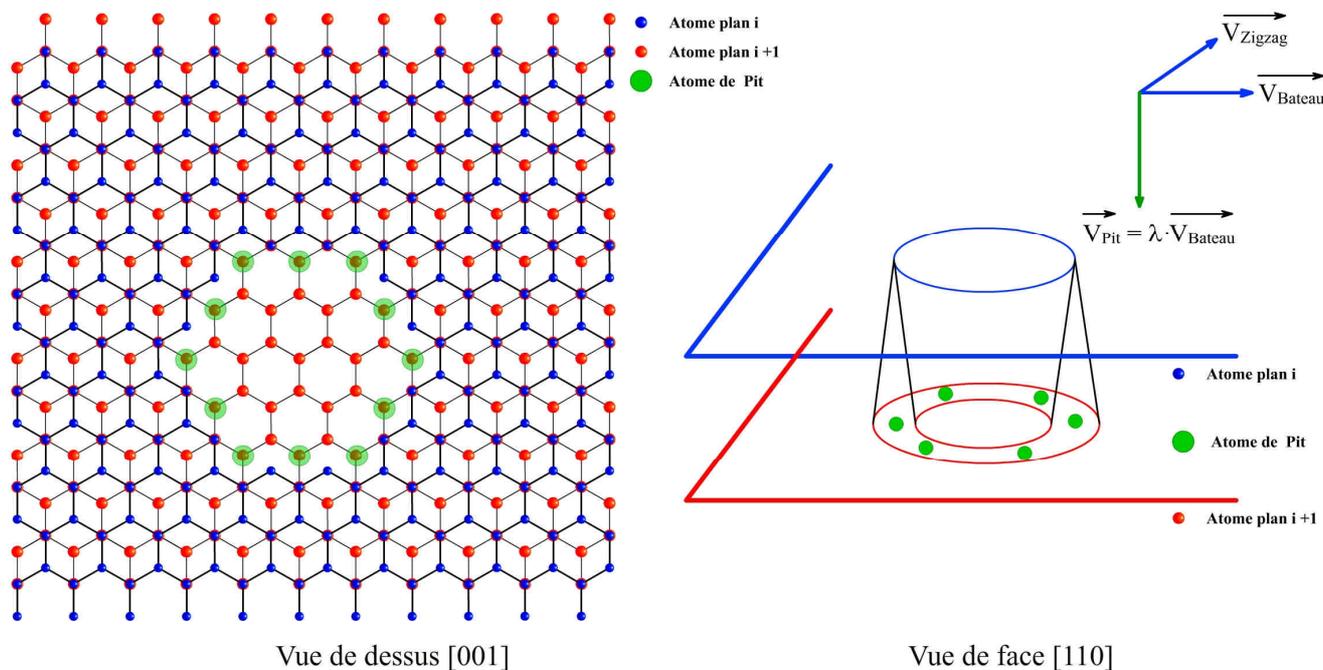


Figure A4.8 : Illustration de quelques atomes appartenant à la 17<sup>ème</sup> classe d'évènement (cercle vert).

D'un point de vue purement numérique, l'oxydation peut donc se produire sur n'importe quel plan graphénique possédant un plan sus-jacent (plan d'écrantage) contenant une figure d'oxydation en formation. L'accroissement linéique des figures d'oxydation élémentaires implique que les zones déstabilisées évoluent au cours du temps, puisqu'elles sont dépendantes du rayon moyen de giration des figures d'oxydation élémentaires qui les ont générées. La formation d'un unique trou issu de la percolation des piqûrations sur tous les plans écrantés est un phénomène qui dépend des deux paramètres suivants :

- Le rayon moyen de giration de la figure d'oxydation présente sur le plan sus-jacent ;
- Le rapport des fréquences d'occurrence de départ des atomes dans le plan et dans la troisième direction. La première régule la vitesse de croissance latérale et la seconde la fréquence de piqûration.

Ces deux paramètres traduisent un processus de germination/croissance. Dans ce processus, la germination est assurée par la fréquence d'occurrence de départ des sites de piqûration, tandis que la croissance par celles des sites zigzag et bateaux. La compétition entre ces deux processus régit alors la formation d'une figure d'oxydation élémentaire et unique à la surface de chaque plan constituant la figure d'oxydation tridimensionnelle. La présence d'autant de figures d'oxydation élémentaires qu'il y a de plans graphéniques autorise enfin la mesure de l'angle réalisé par l'avancée du front d'oxydation.

Il est à noter enfin qu'aucune condition n'a été introduite dans le modèle afin de respecter l'angle entre les parois des marches observé dans le **Chapitre III**. Cette volonté a été motivée par l'absence de lois cinétiques claires régissant l'oxydation dans la troisième direction, mais également pour ne pas forcer les simulations à adopter cette structuration particulière. Ainsi, pour déterminer une valeur cohérente de cette cinétique durant les simulations multi-feuillets, l'une des conditions d'acceptation correspond alors à ce critère cristallographique.

### 3. Descriptions des entrées et sorties du modèle numérique d'oxydation linéique

#### 3.1. Les entrées

L'utilisation du VB.Net offre la possibilité de créer facilement des interfaces graphiques récupérant les informations utiles pour lancer une voire plusieurs simulations. La **Figure A4.9** reprend une vue de l'interface graphique développée pour le code d'oxydation linéique. Cette interface comprend les formulaires suivants :

- Le Formulaire A définit le nombre de répétitions du motif élémentaire (*nbpt\_x* et *nbpt\_y*) ainsi que le nombre de plan (*nbpt\_z*). Il affiche à titre indicatif le nombre total d'atomes ;
- Le Formulaire B offre le choix entre une simulation purement stochastique ou énergétique (cas présenté). Le menu déroulant permet de sélectionner chacune des différentes classes d'évènements pour lesquelles il est possible de renseigner soit la probabilité d'occurrence, soit les paramètres cinétiques (cas présenté) ;
- Le Formulaire C permet la sélection du mode de calcul. Ce mode n'est pertinent qu'en simulation énergétique. Le cas présenté montre par exemple un calcul se faisant en température. La simulation énergétique est alors réalisée pour chaque incrément de température (entre 100 et 2500 K avec un pas de 100 K). Ce formulaire offre la possibilité de ne faire qu'une seule simulation à une température donnée ou encore de faire une seule simulation avec un changement de température à une itération d'oxydation déterminée ;
- Le Formulaire D définit le nombre d'itérations de la simulation ;
- Le Formulaire E conduit à la concaténation des fichiers de résultats si la case est cochée ;
- Le Formulaire F récupère la racine sous laquelle les fichiers de résultats seront sauvegardés ;
- Le Formulaire G constitue la liste d'attente des simulations. Chaque ligne reprend alors toutes les informations nécessaires au lancement d'une simulation. Dans le cas présenté, il y a trois simulations en attente. Ce formulaire offre également la possibilité d'ajouter, de modifier et de supprimer les différentes lignes qu'il contient ;
- Le Formulaire H permet de lancer les simulations contenues dans le Formulaire G ou de réaliser une reprise de calcul. La reprise est un cas particulier qui ne nécessite pas que les autres formulaires soient remplis.



#### 4. Compléments sur la discrimination des quadruplets $\{(E_{a,AC}, k_{0,AC}) ; (E_{a,ZZ}, k_{0,ZZ})\}$

##### 4.1. Cas $E_{a,AC} > E_{a,ZZ}$ et $k_{0,AC} > k_{0,ZZ}$

##### 4.1.1. Présentation des modélisations réalisées

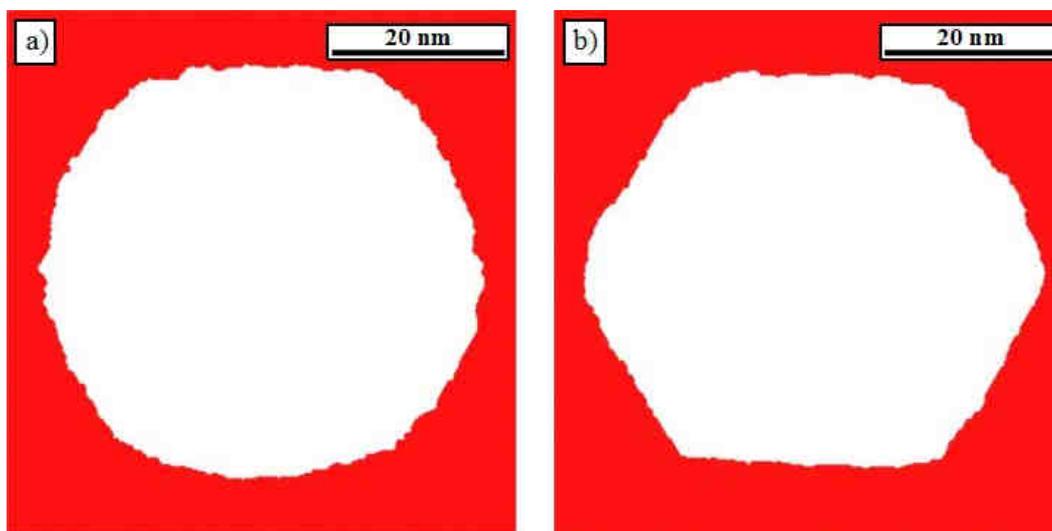
Les modélisations réalisées pour ce cas de figure sont récapitulées dans le **Tableau A4.2**. Les réponses numériques apportées par ces différentes modélisations étant toutes identiques, le Calcul-49 servira d'exemple pour illustrer toutes les observations.

Calcul	$E_{a,AC}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$k_{0,AC}$ ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )	$E_{a,ZZ}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$k_{0,ZZ}$ ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )	Calcul	$E_{a,AC}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$k_{0,AC}$ ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )	$E_{a,ZZ}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$k_{0,ZZ}$ ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )
<i>Calcul-49</i>	$1.90 \cdot 10^5$	$3.27 \cdot 10^6$	$1.60 \cdot 10^5$	$8.10 \cdot 10^3$	<i>Calcul-70</i>	$2.25 \cdot 10^5$	$1.78 \cdot 10^8$	$1.95 \cdot 10^5$	$4.42 \cdot 10^5$
<i>Calcul-50</i>	$1.90 \cdot 10^5$	$3.27 \cdot 10^6$	$1.75 \cdot 10^5$	$5.99 \cdot 10^4$	<i>Calcul-71</i>	$2.30 \cdot 10^5$	$4.85 \cdot 10^8$	$1.80 \cdot 10^5$	$1.63 \cdot 10^5$
<i>Calcul-51</i>	$1.90 \cdot 10^5$	$3.27 \cdot 10^6$	$1.85 \cdot 10^5$	$1.63 \cdot 10^5$	<i>Calcul-72</i>	$2.30 \cdot 10^5$	$4.85 \cdot 10^8$	$1.90 \cdot 10^5$	$4.42 \cdot 10^5$
<i>Calcul-54</i>	$2.15 \cdot 10^5$	$6.57 \cdot 10^7$	$2.00 \cdot 10^5$	$1.20 \cdot 10^6$	<i>Calcul-73</i>	$2.30 \cdot 10^5$	$4.85 \cdot 10^8$	$2.00 \cdot 10^5$	$1.20 \cdot 10^6$
<i>Calcul-55</i>	$2.15 \cdot 10^5$	$6.57 \cdot 10^7$	$2.10 \cdot 10^5$	$3.27 \cdot 10^6$	<i>Calcul-74</i>	$2.30 \cdot 10^5$	$4.85 \cdot 10^8$	$2.15 \cdot 10^5$	$8.89 \cdot 10^6$
<i>Calcul-59</i>	$2.25 \cdot 10^5$	$1.78 \cdot 10^8$	$2.10 \cdot 10^5$	$3.27 \cdot 10^6$	<i>Calcul-75</i>	$2.40 \cdot 10^5$	$4.85 \cdot 10^8$	$2.25 \cdot 10^5$	$8.89 \cdot 10^6$
<i>Calcul-60</i>	$2.25 \cdot 10^5$	$1.78 \cdot 10^8$	$2.20 \cdot 10^5$	$8.89 \cdot 10^6$	<i>Calcul-76</i>	$2.40 \cdot 10^5$	$1.32 \cdot 10^9$	$1.90 \cdot 10^5$	$4.42 \cdot 10^5$
<i>Calcul-68</i>	$2.25 \cdot 10^5$	$1.78 \cdot 10^8$	$1.75 \cdot 10^5$	$5.99 \cdot 10^4$	<i>Calcul-77</i>	$2.40 \cdot 10^5$	$1.32 \cdot 10^9$	$2.00 \cdot 10^5$	$1.20 \cdot 10^6$
<i>Calcul-69</i>	$2.25 \cdot 10^5$	$1.78 \cdot 10^8$	$1.85 \cdot 10^5$	$1.63 \cdot 10^5$	<i>Calcul-78</i>	$2.40 \cdot 10^5$	$1.32 \cdot 10^9$	$2.10 \cdot 10^5$	$3.27 \cdot 10^6$

**Tableau A4.2 : Liste des modélisations réalisées pour le Cas :  $E_{a,AC} > E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} > k_{0,ZZ}$ .**

##### 4.1.2. Aspect qualitatif : transition morphologique numérique

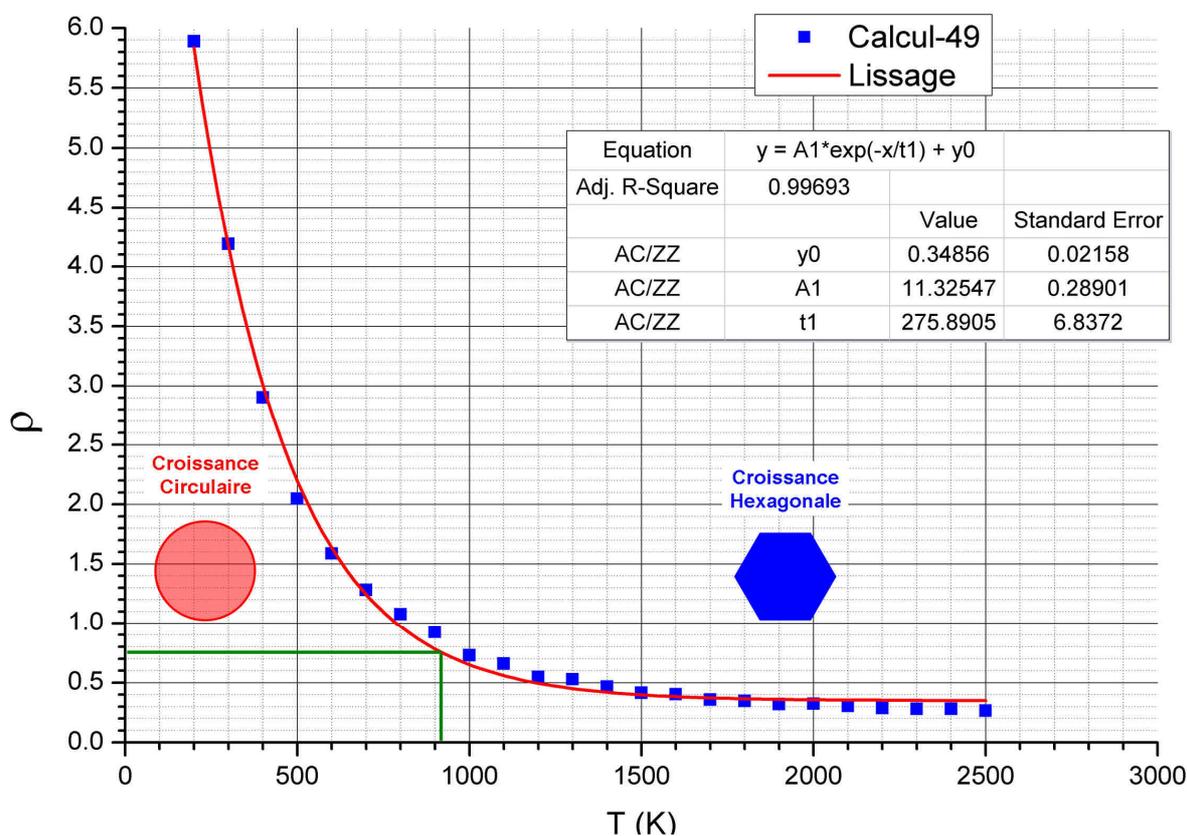
Tous ces calculs présentent une transition morphologique inversée par rapport à celle observée expérimentalement. En effet, le régime basse température est purement circulaire alors que le régime haute température est hexagonal (**Figure A4.10**). Toutefois, il est à noter que cette transition se produit qualitativement aux alentours de 1000 K.



**Figure A4.10 : Modélisation de l'oxydation linéique de 150 000 atomes sur 50 000 itérations avec  $\{(E_{a,AC} = 190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, k_{0,AC} = 3.3 \cdot 10^6 \mu m \cdot s^{-1}) ; (E_{a,ZZ} = 160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, k_{0,ZZ} = 8.1 \cdot 10^3 \mu m \cdot s^{-1})\}$  - Calcul 49 . a) à 900 K et b) 1100 K.**

### 4.1.3. Aspect quantitatif : $T_{transition}$ et cinétique linéique

La **Figure A4.11** présente l'évolution du rapport  $\rho$  en fonction de la température. Cette évolution est très similaire à celle obtenue lors de l'étude du modèle purement stochastique (**Chapitre 4 Partie 2.3.2. Figure 8 et Relation 11**). Et la valeur limite du rapport  $\rho$  de 0,73 est atteinte pour une température d'environ 920 K. Cette température est 100 K inférieure à celle observée qualitativement sur la transition morphologique.



**Figure A4.11 :** Evolution du rapport  $\rho$  en fonction de la température et simulation de la courbe obtenue par une fonction exponentielle décroissante. Calcul-49.

Enfin, en ce qui concerne les lois cinétiques numériques caractérisant l'accroissement linéique des figures d'oxydation au cours du temps KMC, quelques unes de ces lois ont été reportées sur le graphique d'Arrhenius expérimental de la **Figure A4.12**. Les données cinétiques obtenues pour l'ensemble des différents calculs traités ont été récapitulées dans le **Tableau A4.3**.

Calcul	Intercept		k0		Slope		Ea	
	Value	Error	Value ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Error ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Value	Error	Value ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Error ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Calcul-49	12.21	0.18	$2.01 \cdot 10^5$	$3.00 \cdot 10^3$	-19672.31	71.98	$164 \cdot 10^5$	$5.98 \cdot 10^2$
Calcul-50	13.86	0.10	$1.05 \cdot 10^6$	$7.34 \cdot 10^3$	-21381.65	38.33	$178 \cdot 10^5$	$3.19 \cdot 10^2$
Calcul-51	14.79	0.03	$2.65 \cdot 10^6$	$4.83 \cdot 10^3$	-22468.98	10.61	$187 \cdot 10^5$	$8.8 \cdot 10^1$
Calcul-54	16.86	0.10	$2.10 \cdot 10^7$	$1.21 \cdot 10^5$	-24388.46	38.33	$203 \cdot 10^5$	$3.19 \cdot 10^2$
Calcul-55	17.79	0.03	$5.33 \cdot 10^7$	$8.06 \cdot 10^4$	-25475.79	10.61	$212 \cdot 10^5$	$8.8 \cdot 10^1$
Calcul-59	17.86	0.10	$5.72 \cdot 10^7$	$3.11 \cdot 10^5$	-25591.18	38.33	$213 \cdot 10^5$	$3.19 \cdot 10^2$
Calcul-60	18.79	0.03	$1.45 \cdot 10^8$	$2.07 \cdot 10^5$	-26678.51	10.61	$222 \cdot 10^5$	$8.8 \cdot 10^1$
Calcul-68	14.34	0.25	$1.69 \cdot 10^6$	$2.97 \cdot 10^4$	-21519.33	99.31	$179 \cdot 10^5$	$8.26 \cdot 10^2$
Calcul-69	15.27	0.22	$4.29 \cdot 10^6$	$6.22 \cdot 10^4$	-22702.20	87.35	$189 \cdot 10^5$	$7.26 \cdot 10^2$
Calcul-70	16.21	0.18	$1.10 \cdot 10^7$	$1.23 \cdot 10^5$	-23881.78	71.97	$199 \cdot 10^5$	$5.98 \cdot 10^2$
Calcul-71	15.34	0.25	$4.61 \cdot 10^6$	$7.57 \cdot 10^4$	-22121.11	99.45	$184 \cdot 10^5$	$8.27 \cdot 10^2$
Calcul-72	16.27	0.22	$1.16 \cdot 10^7$	$1.58 \cdot 10^5$	-23303.21	87.23	$194 \cdot 10^5$	$7.25 \cdot 10^2$
Calcul-73	17.21	0.18	$2.98 \cdot 10^7$	$3.15 \cdot 10^5$	-24483.14	71.97	$204 \cdot 10^5$	$5.98 \cdot 10^2$
Calcul-74	18.86	0.10	$1.55 \cdot 10^8$	$8.01 \cdot 10^5$	-26192.54	38.33	$218 \cdot 10^5$	$3.19 \cdot 10^2$
Calcul-75	18.86	0.10	$1.55 \cdot 10^8$	$8.01 \cdot 10^5$	-27395.26	38.33	$228 \cdot 10^5$	$3.19 \cdot 10^2$
Calcul-76	16.34	0.25	$1.25 \cdot 10^7$	$1.93 \cdot 10^5$	-23323.73	99.43	$194 \cdot 10^5$	$8.27 \cdot 10^2$
Calcul-77	17.27	0.22	$3.16 \cdot 10^7$	$4.05 \cdot 10^5$	-24505.93	87.23	$204 \cdot 10^5$	$7.25 \cdot 10^2$
Calcul-78	18.21	0.18	$8.09 \cdot 10^7$	$8.10 \cdot 10^5$	-25685.86	71.97	$214 \cdot 10^5$	$5.98 \cdot 10^2$

Tableau A4.3 : Récapitulatif des lois cinétiques obtenues pour les différents calculs du Cas 1 :  $E_{a,AC} > E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} > k_{0,ZZ}$ .

D'une manière générale, les différentes modélisations réalisées aboutissent à des lois cinétiques d'accroissement linéique potentiellement compatibles avec la loi expérimentale qui ne présentent pas de rupture de pente. Cependant, à cause de la présence d'une transition inversée, l'influence des facteurs d'entrée du modèle sur la courbe cinétique numérique n'a pas été réalisée.

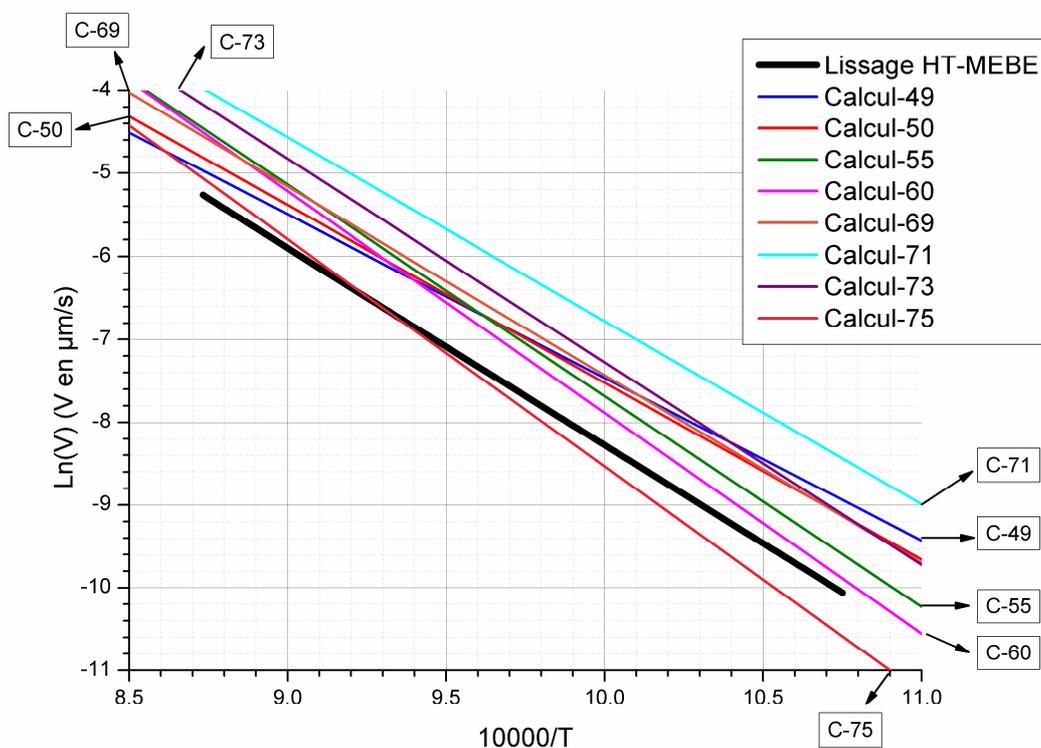


Figure A4.12 : Lois cinétiques expérimentales et numériques obtenues pour le Cas  $E_{a,AC} > E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} > k_{0,ZZ}$ .

#### 4.1.4. Conclusion partielle

L'utilisation de paramètres cinétiques associés aux sites bateaux strictement supérieurs à ceux utilisés pour les sites zigzag ne permet pas une modélisation cohérente des réponses expérimentales :

- La transition morphologique est inverse ;
- La température de transition déterminée par les différents biais n'est pas identique :
  - Transition morphologique  $\rightarrow T_{\text{transition}} \approx 1000$  K.
  - Inflexion de la modélisation de  $\rho = f(T) \rightarrow T_{\text{transition}} \approx 275 \pm 7$  K.
  - Lecture graphique du rapport  $\rho \approx 0,73 \rightarrow T_{\text{transition}} \approx 920$  K.
- La loi d'Arrhenius numérique ne modélise pas correctement la loi cinétique expérimentale.

#### 4.2. Cas $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$ et $k_{0,AC} > k_{0,ZZ}$

##### 4.2.1. Présentation des modélisations réalisées

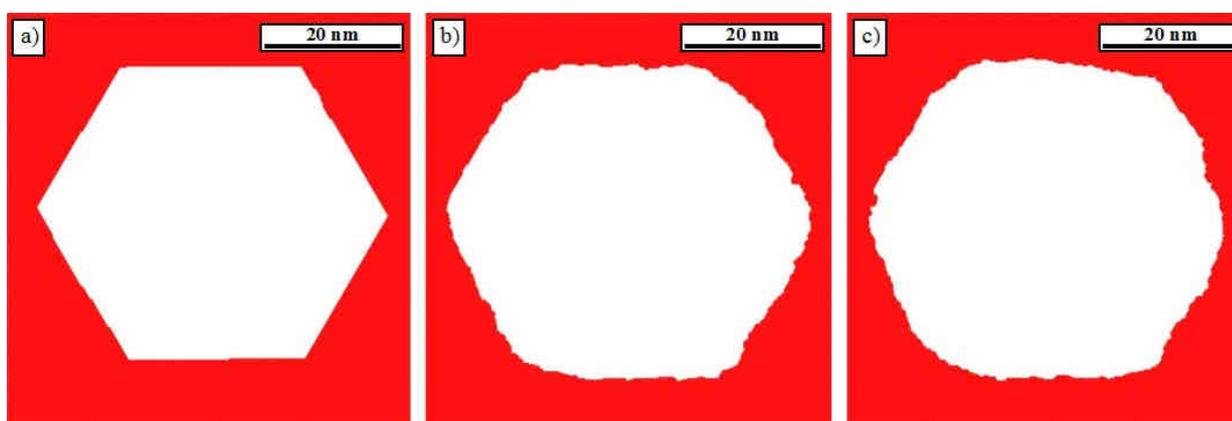
Ce cas de figure où l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel des sites bateaux sont respectivement inférieur et supérieur à leur homologue zigzag, ne représente qu'une très faible quantité de quadruplets possibles. Les deux calculs réalisés dans ce cas de figure sont résumés dans le **Tableau A4.4**.

Calcul	$E_{a,AC}$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$k_{0,AC}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$E_{a,ZZ}$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$k_{0,ZZ}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
<i>Calcul-56</i>	215000	$6.57 \cdot 10^7$	220000	$8.89 \cdot 10^6$
<i>Calcul-61</i>	225000	$1.78 \cdot 10^8$	230000	$2.42 \cdot 10^7$

**Tableau A4.4** : Liste des modélisations réalisées pour le Cas :  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} > k_{0,ZZ}$ .

##### 4.2.2. Aspect qualitatif : transition morphologique numérique

Les réponses du modèle en termes de morphologies des figures d'oxydation n'ont révélé aucune transition morphologique. Plus précisément, seule la structure hexagonale existe sur tout le domaine de numériques températures considéré comme en témoigne les morphologies numériques de la **Figure A4.13**.



**Figure A4.13** : Modélisation de l'oxydation linéique de 150 000 atomes sur 50 000 itérations avec  $\{(E_{a,AC} = 225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, k_{0,AC} = 1.8 \cdot 10^8 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}) ; (E_{a,ZZ} = 230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, k_{0,ZZ} = 2.4 \cdot 10^7 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})\}$  - Calcul 61 . a) à 100 K, b) 1100 K et c) 2500 K.

### 4.2.3. Aspect quantitatif : $T_{transition}$ et cinétique linéique

De plus, l'évolution du rapport  $\rho$  en fonction de la température conduit cette fois à un comportement asymptotique parfaitement modélisable par une évolution logarithmique (**Figure A4.14** et **Relation A4.5**).

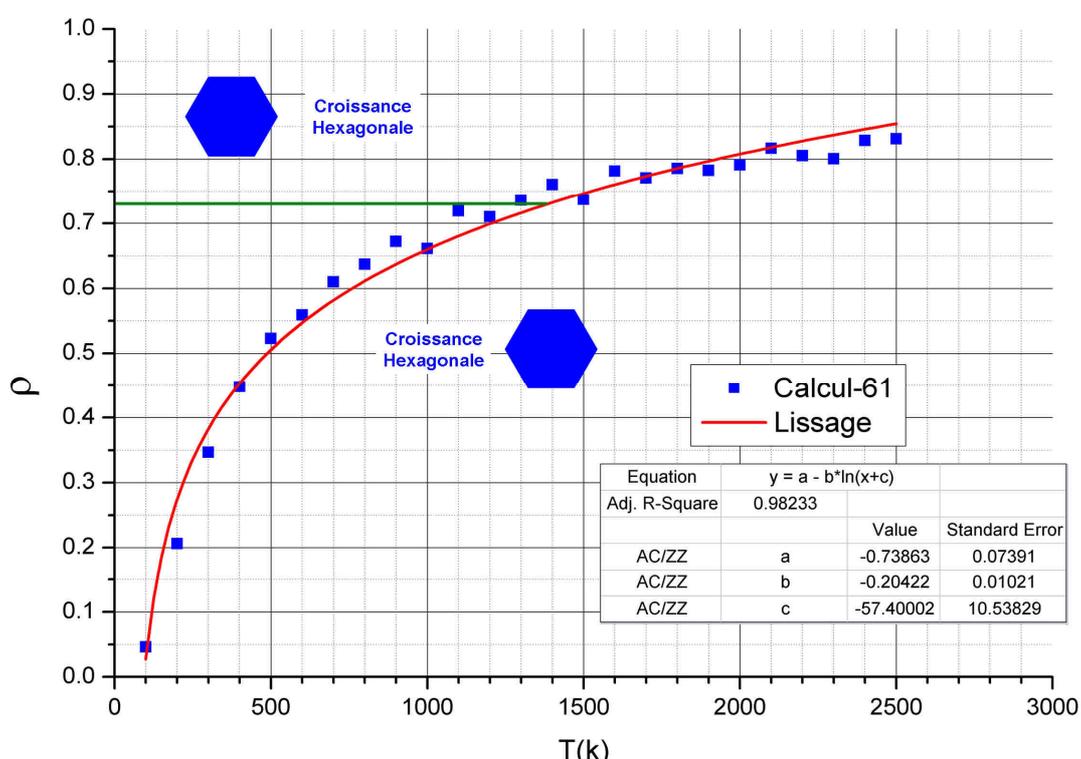
#### Relation A4.5

$$\rho = a - b \cdot \ln(T + c)$$

avec :  $\rho$ , le rapport du nombre de sites bateaux sur celui de sites zigzag ;

$a, b$  et  $c$ , trois constantes ;

$T$ , la température (en K).



**Figure A4.14 : Evolution du rapport  $\rho$  en fonction de la température et simulation de la courbe obtenue par une fonction logarithmique. Calcul-61.**

Les lois cinétiques obtenues pour ces deux modélisations ont été reportées sur la graphique de la **Figure A4.15**. Bien qu'elles ne présentent pas de rupture de pente, elles révèlent un désaccord avec les données expérimentales. Ce désaccord n'est certes pas excessif compte tenu des incertitudes inhérentes à la loi expérimentale mais suffisant pour ne pas répondre aux exigences imposées au modèle. Les données cinétiques obtenues pour l'ensemble des différents calculs traités ont été récapitulées dans le **Tableau A4.5**.

Calcul	Intercept		k0		Slope		Ea	
	Value	Error	Value ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Error ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Value	Error	Value ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Error ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Calcul-56	18.39	0.01	$9.73 \cdot 10^7$	$4.74 \cdot 10^4$	-26169.08	3.54	$2.18 \cdot 10^5$	$2.90 \cdot 10^1$
Calcul-61	19.39	0.01	$2.65 \cdot 10^8$	$1.22 \cdot 10^5$	-27371.81	3.54	$2.28 \cdot 10^5$	$2.90 \cdot 10^1$

Tableau A4.5 : Récapitulatif des lois cinétiques obtenues pour les différents calculs du Cas :  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} > k_{0,ZZ}$ .

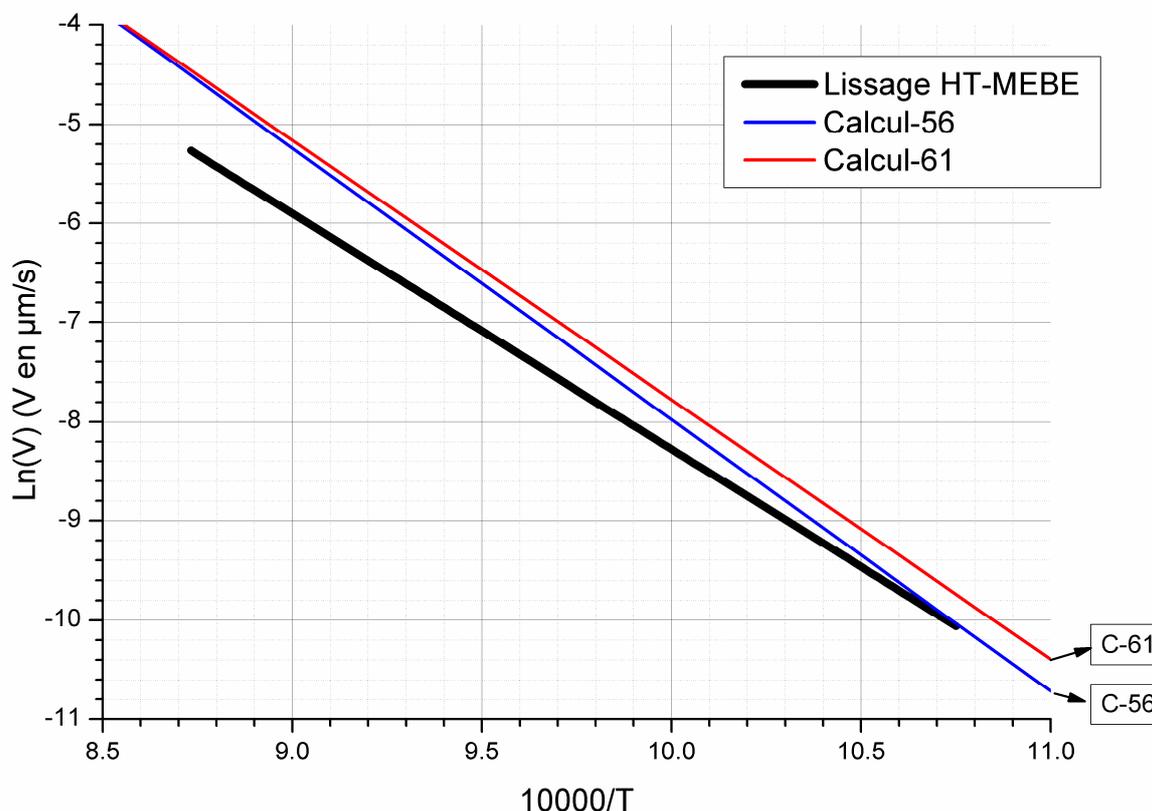


Figure A4.15 : Lois cinétiques expérimentales et numériques obtenues pour le Cas  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} > k_{0,ZZ}$ .

#### 4.2.4. Conclusion partielle

Ce second cas, contrairement au premier, ne permet pas l'obtention d'une transition morphologique. Cette seule contrainte suffit à rejeter complètement ce groupe de quadruplets.

En outre, le cas symétrique à celui-ci ( $E_{a,AC} > E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} < k_{0,ZZ}$ ) fait également parti des quadruplets discriminés lors de la première phase d'élimination. Toutefois, les résultats obtenus avec ces quadruplets n'ont pas été présentés dans la mesure où ils sont similaires à ceux obtenus avec ce cas de figure à la seule différence que la morphologie persistante sur toute la gamme température correspond cette fois, à la forme circulaire.

Enfin, ces trois cas mettent en avant le fait qu'il faille des paramètres cinétiques associés aux sites bateaux inférieurs (voir égaux) à leurs homologues zigzag. Cependant, les cas où les énergies d'activations sont identiques n'ont pas été mis en évidence lors de la première discrimination des quadruplets. L'absence de ces cas est assez cohérente, puisque les mécanismes responsables du départ des deux sites considérés sont en tout état de cause, différents et ne peuvent donc pas présenter des énergies d'activation identiques.

### 4.3. Cas 1 : $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$ et $k_{0,AC} = k_{0,ZZ}$ : Liste des calculs réalisés

Le **Tableau A4.6** récapitule les calculs réalisés dans le cas particulier où l'énergie d'activation associée aux sites bateaux est inférieure à celle des sites zigzag et où les facteurs pré-exponentiels sont identiques.

Calcul	$E_{a,AC}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$k_{0,AC}$ ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )	$E_{a,ZZ}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$k_{0,ZZ}$ ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )
Calcul-47	155000	$5.99 \cdot 10^4$	175000	$5.99 \cdot 10^4$
Calcul-52	205000	$2.42 \cdot 10^7$	225000	$2.42 \cdot 10^7$
Calcul-57	215000	$6.57 \cdot 10^7$	235000	$6.57 \cdot 10^7$
Calcul-62	225000	$1.78 \cdot 10^8$	245000	$1.78 \cdot 10^8$
Calcul-66	205000	$8.89 \cdot 10^6$	225000	$8.89 \cdot 10^6$

**Tableau A4.6 : Liste des modélisations réalisées pour le Cas 1 :  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} = k_{0,ZZ}$ .**

Le **Tableau A4.7** reprend, quant à lui, les données cinétiques obtenues pour l'ensemble des différents calculs réalisés dans le cas 1.

Calcul	$X_C$		Intercept		k0		Slope		Ea	
	Value (K)	Error (K)	Value	Error	Value ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )	Error ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )	Value	Error	Value ( $J \cdot mol^{-1}$ )	Error ( $J \cdot mol^{-1}$ )
Calcul-47	711.77	8.84	13.04	0.16	$4.59 \cdot 10^5$	$5.56 \cdot 10^3$	-20535.08	62.33	$1.71 \cdot 10^5$	$5.18 \cdot 10^2$
Calcul-52	711.77	8.84	19.04	0.16	$1.85 \cdot 10^8$	$1.54 \cdot 10^6$	-26548.69	62.33	$2.21 \cdot 10^5$	$5.18 \cdot 10^2$
Calcul-57	711.77	8.84	20.04	0.16	$5.03 \cdot 10^8$	$3.97 \cdot 10^6$	-27751.41	62.33	$2.31 \cdot 10^5$	$5.18 \cdot 10^2$
Calcul-62	711.77	8.84	21.04	0.16	$1.37 \cdot 10^9$	$1.03 \cdot 10^7$	-28954.14	62.33	$2.41 \cdot 10^5$	$5.18 \cdot 10^2$
Calcul-66	711.77	8.84	18.04	0.16	$6.81 \cdot 10^7$	$5.96 \cdot 10^5$	-26548.69	62.33	$2.21 \cdot 10^5$	$5.18 \cdot 10^2$

**Tableau A4.7 : Récapitulatif des lois cinétiques obtenues pour les différents calculs du Cas 3 :  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} = k_{0,ZZ}$ .**

### 4.4. Cas 2 : $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$ et $k_{0,AC} < k_{0,ZZ}$ : Liste des calculs réalisés

Le **Tableau A4.8** récapitule les calculs réalisés dans le dernier cas de figure où les deux paramètres cinétiques associés aux sites bateaux sont strictement inférieurs à leur homologue zigzag.

Calcul	$E_{a,AC}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$k_{0,AC}$ ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )	$E_{a,ZZ}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$k_{0,ZZ}$ ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )	Calcul	$E_{a,AC}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$k_{0,AC}$ ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )	$E_{a,ZZ}$ ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$k_{0,ZZ}$ ( $\mu m \cdot s^{-1}$ )
Calcul-1	180000	$2.50 \cdot 10^5$	250000	$7.50 \cdot 10^7$	Calcul-28	190000	$1.00 \cdot 10^6$	248000	$7.50 \cdot 10^7$
Calcul-2	180000	$5.00 \cdot 10^5$	244000	$7.50 \cdot 10^7$	Calcul-29	190000	$1.00 \cdot 10^7$	248000	$7.50 \cdot 10^8$
Calcul-3	180000	$5.00 \cdot 10^5$	246000	$1.00 \cdot 10^8$	Calcul-30	192000	$1.00 \cdot 10^7$	250000	$7.50 \cdot 10^8$
Calcul-4	180000	$1.00 \cdot 10^6$	248000	$2.50 \cdot 10^8$	Calcul-31	180000	$1.00 \cdot 10^6$	238000	$7.50 \cdot 10^7$
Calcul-5	180000	$2.50 \cdot 10^6$	246000	$5.00 \cdot 10^8$	Calcul-32	182000	$1.00 \cdot 10^7$	240000	$7.50 \cdot 10^8$
Calcul-6	180000	$2.50 \cdot 10^6$	250000	$7.50 \cdot 10^8$	Calcul-33	186000	$5.00 \cdot 10^6$	250000	$7.50 \cdot 10^8$
Calcul-7	180000	$5.00 \cdot 10^6$	244000	$7.50 \cdot 10^8$	Calcul-34	188000	$1.00 \cdot 10^5$	246000	$7.50 \cdot 10^6$
Calcul-8	180000	$5.00 \cdot 10^6$	246000	$1.00 \cdot 10^9$	Calcul-35	188000	$1.00 \cdot 10^6$	246000	$7.50 \cdot 10^7$
Calcul-9	182000	$5.00 \cdot 10^5$	246000	$7.50 \cdot 10^7$	Calcul-36	188000	$1.00 \cdot 10^7$	246000	$7.50 \cdot 10^8$
Calcul-10	182000	$5.00 \cdot 10^5$	248000	$1.00 \cdot 10^8$	Calcul-37	188000	$1.00 \cdot 10^8$	246000	$7.50 \cdot 10^9$
Calcul-11	182000	$1.00 \cdot 10^6$	240000	$7.50 \cdot 10^7$	Calcul-38	190000	$1.00 \cdot 10^5$	248000	$7.50 \cdot 10^6$
Calcul-12	182000	$1.00 \cdot 10^6$	250000	$2.50 \cdot 10^8$	Calcul-39	190000	$1.00 \cdot 10^6$	248000	$7.50 \cdot 10^7$
Calcul-13	182000	$2.50 \cdot 10^6$	248000	$5.00 \cdot 10^8$	Calcul-40	190000	$1.00 \cdot 10^7$	248000	$7.50 \cdot 10^8$
Calcul-14	182000	$5.00 \cdot 10^6$	246000	$7.50 \cdot 10^8$	Calcul-41	190000	$1.00 \cdot 10^8$	248000	$7.50 \cdot 10^9$

Calcul-15	182000	$5.00 \cdot 10^6$	248000	$1.00 \cdot 10^9$	Calcul-42	192000	$1.00 \cdot 10^5$	250000	$7.50 \cdot 10^6$
Calcul-16	184000	$5.00 \cdot 10^5$	248000	$7.50 \cdot 10^7$	Calcul-43	192000	$1.00 \cdot 10^6$	250000	$7.50 \cdot 10^7$
Calcul-17	184000	$5.00 \cdot 10^5$	250000	$1.00 \cdot 10^8$	Calcul-44	192000	$1.00 \cdot 10^7$	250000	$7.50 \cdot 10^8$
Calcul-18	184000	$1.00 \cdot 10^6$	242000	$7.50 \cdot 10^7$	Calcul-45	192000	$1.00 \cdot 10^8$	250000	$7.50 \cdot 10^9$
Calcul-19	184000	$2.50 \cdot 10^6$	250000	$5.00 \cdot 10^8$	Calcul-46	192000	$1.00 \cdot 10^9$	250000	$7.50 \cdot 10^{10}$
Calcul-20	184000	$5.00 \cdot 10^6$	248000	$7.50 \cdot 10^8$	Calcul-48	155000	$5.99 \cdot 10^4$	185000	$1.63 \cdot 10^5$
Calcul-21	184000	$5.00 \cdot 10^6$	250000	$1.00 \cdot 10^9$	Calcul-53	205000	$2.42 \cdot 10^7$	235000	$6.57 \cdot 10^7$
Calcul-22	184000	$1.00 \cdot 10^7$	242000	$7.50 \cdot 10^8$	Calcul-58	215000	$6.57 \cdot 10^7$	245000	$1.78 \cdot 10^8$
Calcul-23	186000	$5.00 \cdot 10^5$	250000	$7.50 \cdot 10^7$	Calcul-63	190000	$3.27 \cdot 10^6$	230000	$2.42 \cdot 10^7$
Calcul-24	186000	$1.00 \cdot 10^6$	244000	$7.50 \cdot 10^7$	Calcul-64	195000	$8.89 \cdot 10^6$	225000	$2.42 \cdot 10^7$
Calcul-25	186000	$1.00 \cdot 10^7$	244000	$7.50 \cdot 10^8$	Calcul-65	195000	$8.89 \cdot 10^6$	235000	$6.57 \cdot 10^7$
Calcul-26	188000	$1.00 \cdot 10^6$	246000	$7.50 \cdot 10^7$	Calcul-67	205000	$2.42 \cdot 10^7$	245000	$1.78 \cdot 10^8$
Calcul-27	188000	$1.00 \cdot 10^7$	246000	$7.50 \cdot 10^8$					

Tableau A4.8 : Liste des modélisations réalisées pour le Cas 2 :  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} < k_{0,ZZ}$ .

Le Tableau A4.9 reprend, quant à lui, les données cinétiques obtenues pour l'ensemble des différents calculs réalisés dans le cas 2.

Calcul	$X_c$		Intercept		$k_0$		Slope		$E_a$	
	Value (K)	Error (K)	Value	Error	Value ( $\mu\text{s}^{-1}$ )	Error ( $\mu\text{s}^{-1}$ )	Value	Error	Value ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Error ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Calcul-1	1157.61	11.44	19.87	0.36	$4.24 \cdot 10^8$	$7.70 \cdot 10^6$	-29416.09	142.16	$2.45 \cdot 10^5$	$1.18 \cdot 10^3$
Calcul-2	1122.75	11.36	19.90	0.34	$4.37 \cdot 10^8$	$7.56 \cdot 10^6$	-28709.38	135.62	$2.39 \cdot 10^5$	$1.13 \cdot 10^3$
Calcul-3	1132.31	12.80	20.16	0.35	$5.71 \cdot 10^8$	$9.82 \cdot 10^6$	-28946.36	136.83	$2.41 \cdot 10^5$	$1.14 \cdot 10^3$
Calcul-4	1147.76	11.89	21.06	0.36	$1.40 \cdot 10^9$	$2.38 \cdot 10^7$	-29175.66	140.81	$2.43 \cdot 10^5$	$1.17 \cdot 10^3$
Calcul-5	1173.94	113.48	21.70	0.76	$2.67 \cdot 10^9$	$9.29 \cdot 10^7$	-28900.03	298.57	$2.40 \cdot 10^5$	$2.48 \cdot 10^3$
Calcul-6	1159.91	13.52	22.17	0.36	$4.25 \cdot 10^9$	$6.83 \cdot 10^7$	-29423.57	140.57	$2.45 \cdot 10^5$	$1.17 \cdot 10^3$
Calcul-7	1131.76	11.71	22.20	0.35	$4.40 \cdot 10^9$	$6.89 \cdot 10^7$	-28701.85	137.19	$2.39 \cdot 10^5$	$1.14 \cdot 10^3$
Calcul-8	1132.31	12.80	22.47	0.35	$5.71 \cdot 10^9$	$8.82 \cdot 10^7$	-28946.36	136.83	$2.41 \cdot 10^5$	$1.14 \cdot 10^3$
Calcul-9	1139.00	13.59	19.87	0.34	$4.27 \cdot 10^8$	$7.35 \cdot 10^6$	-28932.66	134.91	$2.41 \cdot 10^5$	$1.12 \cdot 10^3$
Calcul-10	1132.31	12.80	20.16	0.35	$5.71 \cdot 10^8$	$9.82 \cdot 10^6$	-29186.91	136.83	$2.43 \cdot 10^5$	$1.14 \cdot 10^3$
Calcul-11	1108.82	14.48	19.93	0.33	$4.52 \cdot 10^8$	$7.44 \cdot 10^6$	-28238.27	129.56	$2.35 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-12	1143.31	11.08	21.05	0.36	$1.38 \cdot 10^9$	$2.35 \cdot 10^7$	-29398.37	140.83	$2.44 \cdot 10^5$	$1.17 \cdot 10^3$
Calcul-13	1135.62	12.93	21.75	0.35	$2.78 \cdot 10^9$	$4.44 \cdot 10^7$	-29168.56	137.06	$2.43 \cdot 10^5$	$1.14 \cdot 10^3$
Calcul-14	1122.75	11.36	22.20	0.34	$4.37 \cdot 10^9$	$6.77 \cdot 10^7$	-28949.93	135.62	$2.41 \cdot 10^5$	$1.13 \cdot 10^3$
Calcul-15	1132.31	12.80	22.47	0.35	$5.71 \cdot 10^9$	$8.82 \cdot 10^7$	-29186.91	136.83	$2.43 \cdot 10^5$	$1.14 \cdot 10^3$
Calcul-16	1139.00	13.59	19.87	0.34	$4.27 \cdot 10^8$	$7.35 \cdot 10^6$	-29173.20	134.91	$2.43 \cdot 10^5$	$1.12 \cdot 10^3$
Calcul-17	1132.31	12.80	20.16	0.35	$5.71 \cdot 10^8$	$9.82 \cdot 10^6$	-29427.45	136.83	$2.45 \cdot 10^5$	$1.14 \cdot 10^3$
Calcul-18	1108.82	14.48	19.93	0.33	$4.52 \cdot 10^8$	$7.44 \cdot 10^6$	-28478.82	129.56	$2.37 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-19	1135.62	12.93	21.75	0.35	$2.78 \cdot 10^9$	$4.44 \cdot 10^7$	-29409.10	137.06	$2.45 \cdot 10^5$	$1.14 \cdot 10^3$
Calcul-20	1122.75	11.36	22.20	0.34	$4.37 \cdot 10^9$	$6.77 \cdot 10^7$	-29190.47	135.62	$2.43 \cdot 10^5$	$1.13 \cdot 10^3$
Calcul-21	1132.31	12.80	22.47	0.35	$5.71 \cdot 10^9$	$8.82 \cdot 10^7$	-29427.45	136.83	$2.45 \cdot 10^5$	$1.14 \cdot 10^3$
Calcul-22	1103.62	12.85	22.23	0.33	$4.51 \cdot 10^9$	$6.61 \cdot 10^7$	-28469.19	128.65	$2.37 \cdot 10^5$	$1.07 \cdot 10^3$
Calcul-23	1139.00	13.59	19.87	0.34	$4.27 \cdot 10^8$	$7.35 \cdot 10^6$	-29413.75	134.91	$2.45 \cdot 10^5$	$1.12 \cdot 10^3$
Calcul-24	1108.82	14.48	19.93	0.33	$4.52 \cdot 10^8$	$7.44 \cdot 10^6$	-28719.36	129.56	$2.39 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-25	1103.62	12.85	22.23	0.33	$4.51 \cdot 10^9$	$6.61 \cdot 10^7$	-28709.73	128.65	$2.39 \cdot 10^5$	$1.07 \cdot 10^3$
Calcul-26	1101.83	12.79	19.92	0.33	$4.49 \cdot 10^8$	$7.47 \cdot 10^6$	-28951.10	130.94	$2.41 \cdot 10^5$	$1.09 \cdot 10^3$
Calcul-27	1108.82	14.48	22.23	0.33	$4.52 \cdot 10^9$	$6.67 \cdot 10^7$	-28959.91	129.56	$2.41 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-28	1101.83	12.79	19.92	0.33	$4.49 \cdot 10^8$	$7.47 \cdot 10^6$	-29191.64	130.94	$2.43 \cdot 10^5$	$1.09 \cdot 10^3$
Calcul-29	1108.82	14.48	22.23	0.33	$4.52 \cdot 10^9$	$6.67 \cdot 10^7$	-29200.45	129.56	$2.43 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-30	1104.45	13.13	22.23	0.33	$4.51 \cdot 10^9$	$6.76 \cdot 10^7$	-29428.92	131.51	$2.45 \cdot 10^5$	$1.09 \cdot 10^3$
Calcul-31	1108.82	14.48	19.93	0.33	$4.52 \cdot 10^8$	$7.44 \cdot 10^6$	-27997.73	129.56	$2.33 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-32	1108.82	14.48	22.23	0.33	$4.52 \cdot 10^9$	$6.67 \cdot 10^7$	-28238.27	129.56	$2.35 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-33	1122.75	11.36	22.20	0.34	$4.37 \cdot 10^9$	$6.77 \cdot 10^7$	-29431.02	135.62	$2.45 \cdot 10^5$	$1.13 \cdot 10^3$
Calcul-34	1108.82	14.48	17.63	0.33	$4.52 \cdot 10^7$	$8.41 \cdot 10^5$	-28959.91	129.56	$2.41 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-35	1108.82	14.48	19.93	0.33	$4.52 \cdot 10^8$	$7.44 \cdot 10^6$	-28959.91	129.56	$2.41 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$

Calcul-36	1108.82	14.48	22.23	0.33	$4.52 \cdot 10^9$	$6.67 \cdot 10^7$	-28959.91	129.56	$2.41 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-37	1108.82	14.48	24.53	0.33	$4.52 \cdot 10^{10}$	$6.04 \cdot 10^8$	-28959.91	129.56	$2.41 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-38	1108.82	14.48	17.63	0.33	$4.52 \cdot 10^7$	$8.41 \cdot 10^5$	-29200.45	129.56	$2.43 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-39	1108.82	14.48	19.93	0.33	$4.52 \cdot 10^8$	$7.44 \cdot 10^6$	-29200.45	129.56	$2.43 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-40	1108.82	14.48	22.23	0.33	$4.52 \cdot 10^9$	$6.67 \cdot 10^7$	-29200.45	129.56	$2.43 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-41	1108.82	14.48	24.53	0.33	$4.52 \cdot 10^{10}$	$6.04 \cdot 10^8$	-29200.45	129.56	$2.43 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-42	1108.82	14.48	17.63	0.33	$4.52 \cdot 10^7$	$8.41 \cdot 10^5$	-29441.00	129.56	$2.45 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-43	1108.82	14.48	19.93	0.33	$4.52 \cdot 10^8$	$7.44 \cdot 10^6$	-29441.00	129.56	$2.45 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-44	1108.82	14.48	22.23	0.33	$4.52 \cdot 10^9$	$6.67 \cdot 10^7$	-29441.00	129.56	$2.45 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-45	1108.82	14.48	24.53	0.33	$4.52 \cdot 10^{10}$	$6.04 \cdot 10^8$	-29441.00	129.56	$2.45 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-46	1108.82	14.48	26.84	0.33	$4.52 \cdot 10^{11}$	$5.53 \cdot 10^9$	-29441.00	129.56	$2.45 \cdot 10^5$	$1.08 \cdot 10^3$
Calcul-48	878.56	7.41	14.04	0.22	$1.25 \cdot 10^6$	$1.97 \cdot 10^4$	-21700.36	87.38	$1.80 \cdot 10^5$	$7.27 \cdot 10^2$
Calcul-53	878.90	7.01	20.04	0.22	$5.05 \cdot 10^8$	$5.58 \cdot 10^6$	-27714.18	87.36	$2.30 \cdot 10^5$	$7.26 \cdot 10^2$
Calcul-58	878.90	7.01	21.04	0.22	$1.37 \cdot 10^9$	$1.44 \cdot 10^7$	-28916.90	87.36	$2.40 \cdot 10^5$	$7.26 \cdot 10^2$
Calcul-63	987.72	8.96	19.03	0.27	$1.84 \cdot 10^8$	$2.59 \cdot 10^6$	-27088.61	105.84	$2.25 \cdot 10^5$	$8.80 \cdot 10^2$
Calcul-64	878.90	7.01	19.04	0.22	$1.86 \cdot 10^8$	$2.16 \cdot 10^6$	-26511.46	87.36	$2.20 \cdot 10^5$	$7.26 \cdot 10^2$
Calcul-65	987.72	8.96	20.03	0.27	$5.00 \cdot 10^8$	$6.70 \cdot 10^6$	-27689.97	105.84	$2.30 \cdot 10^5$	$8.80 \cdot 10^2$
Calcul-67	987.72	8.96	21.03	0.27	$1.36 \cdot 10^9$	$1.73 \cdot 10^7$	-28892.69	105.84	$2.40 \cdot 10^5$	$8.80 \cdot 10^2$

**Tableau A4.9 : Récapitulatif des lois cinétiques obtenues pour les différents calculs du Cas 4 :  $E_{a,AC} < E_{a,ZZ}$  et  $k_{0,AC} < k_{0,ZZ}$ .**

## 5. Résultats de la résolution des plans d'expériences

### 5.1. Matrices des plans d'expériences utilisées

Le **Tableau A4.10** récapitule les 32 calculs réalisés dans ce plan d'expérience composite servant à l'identification du meilleur quadruplet capable de modéliser complètement le phénomène expérimental d'oxydation linéique.

N° Calcul	$E_{a, AC}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$k_{o, AC}$ (μm·s <sup>-1</sup> )	$E_{a, ZZ}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$k_{o, ZZ}$ (μm·s <sup>-1</sup> )	N° Calcul	$E_{a, AC}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$k_{o, AC}$ (μm·s <sup>-1</sup> )	$E_{a, ZZ}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$k_{o, ZZ}$ (μm·s <sup>-1</sup> )
PE_1_C79	1.80 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>5</sup>	2.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>8</sup>	PE_2_C95	1.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>5</sup>	1.90 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>
PE_1_C80	1.80 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>6</sup>	2.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>8</sup>	PE_2_C96	1.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>5</sup>	1.90 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>9</sup>
PE_1_C81	1.80 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>5</sup>	2.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>7</sup>	PE_2_C97	1.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>5</sup>	2.45 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>
PE_1_C82	1.80 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>6</sup>	2.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>7</sup>	PE_2_C98	1.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>5</sup>	2.45 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>9</sup>
PE_1_C83	2.00 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>5</sup>	2.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>8</sup>	PE_2_C99	1.50 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>	1.90 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>
PE_1_C84	2.00 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>6</sup>	2.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>8</sup>	PE_2_C100	1.50 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>	1.90 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>9</sup>
PE_1_C85	2.00 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>5</sup>	2.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>7</sup>	PE_2_C101	1.50 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>	2.45 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>
PE_1_C86	2.00 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>6</sup>	2.50 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>7</sup>	PE_2_C102	1.50 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>	2.45 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>9</sup>
PE_1_C87	1.80 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>5</sup>	2.30 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>8</sup>	PE_2_C103	1.90 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>5</sup>	1.90 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>
PE_1_C88	1.80 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>6</sup>	2.30 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>8</sup>	PE_2_C104	1.90 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>5</sup>	1.90 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>9</sup>
PE_1_C89	1.80 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>5</sup>	2.30 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>7</sup>	PE_2_C105	1.90 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>5</sup>	2.45 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>
PE_1_C90	1.80 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>6</sup>	2.30 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>7</sup>	PE_2_C106	1.90 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>5</sup>	2.45 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>9</sup>
PE_1_C91	2.00 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>5</sup>	2.30 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>8</sup>	PE_2_C107	1.90 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>	1.90 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>
PE_1_C92	2.00 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>6</sup>	2.30 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>8</sup>	PE_2_C108	1.90 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>	1.90 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>9</sup>
PE_1_C93	2.00 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>5</sup>	2.30 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>7</sup>	PE_2_C109	1.90 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>	2.45 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>
PE_1_C94	2.00 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>6</sup>	2.30 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>7</sup>	PE_2_C110	1.90 · 10 <sup>5</sup>	5.00 · 10 <sup>7</sup>	2.45 · 10 <sup>5</sup>	1.00 · 10 <sup>9</sup>

**Tableau A4.10 : Matrice d'essais des deux plans factoriels complets à 4facteurs et deux niveaux. Les niveaux hauts sont représentés en rouge et les niveaux bas en bleu.**

### 5.2. Récapitulatif des résultats de modélisation

Cette partie présente les résumés d'ajustement par la méthode des moindres carrés effectués sur les trois réponses disponibles en sortie du modèle. Le **Tableau A4.11** récapitule quant à lui l'ensemble des valeurs obtenues pour les trois réponses :

- $X_C$  ou la température de transition, correspond au point d'inflexion de la modélisation (Gompertz-Makehamde) de l'évolution du rapport  $\rho = f(T)$  ;
- La transition morphologique est obtenue par observation des figures d'oxydation pour différentes températures à la 30 000<sup>ème</sup> itération de calcul ;
- $k_0$  et  $E_a$  sont les paramètres cinétiques relatifs à l'accroissement linéique des figures d'oxydation (Arrhenius).

N° Calcul	$X_c$ ( $T_{\text{transition}}$ ) Modèle de SGompertz Entre 100 et 2000 K		Transition morphologique	$k_0$ Modèle d'Arrhenius Entre 500 et 1500 K		$E_a$ Modèle d'Arrhenius Entre 500 et 1500 K	
	Valeur (K)	Erreur (K)		Valeur ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Erreur ( $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Valeur ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Erreur ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
PE_1_C79	670.88911	12.83804	entre 700 et 800 K	$7.24 \cdot 10^7$	$2.90 \cdot 10^5$	$1.84 \cdot 10^5$	$7.10 \cdot 10^2$
PE_1_C80	577.92584	21.43539	entre 500 et 600 K	$1.26 \cdot 10^9$	$4.22 \cdot 10^6$	$1.86 \cdot 10^5$	$6.69 \cdot 10^2$
PE_1_C81	1356.88761	12.51238	entre 1300 et 1400 K	$9.88 \cdot 10^6$	$5.97 \cdot 10^4$	$1.99 \cdot 10^5$	$9.55 \cdot 10^2$
PE_1_C82	1114.07003	8.2202	entre 1000 et 1100 K	$1.48 \cdot 10^8$	$2.05 \cdot 10^6$	$2.08 \cdot 10^5$	$2.55 \cdot 10^3$
PE_1_C83	1259.03932	18.68912	vers 2500 K	$2.04 \cdot 10^8$	$1.25 \cdot 10^5$	$1.70 \cdot 10^5$	$1.15 \cdot 10^2$
PE_1_C84	870.37686	10.59373	entre 1000 et 1100 K	$1.03 \cdot 10^9$	$3.29 \cdot 10^6$	$1.71 \cdot 10^5$	$6.48 \cdot 10^2$
PE_1_C85	20720.7798	54428.2149	rien	$2.59 \cdot 10^9$	$3.39 \cdot 10^7$	$2.31 \cdot 10^5$	$2.79 \cdot 10^3$
PE_1_C86	1990.80976	95.96552	vers 2300 K	$2.68 \cdot 10^9$	$3.30 \cdot 10^7$	$2.10 \cdot 10^5$	$2.62 \cdot 10^3$
PE_1_C87	9126.14781	--	avant 100 K	$8.71 \cdot 10^7$	$7.86 \cdot 10^5$	$1.89 \cdot 10^5$	$1.62 \cdot 10^3$
PE_1_C88	-138920.522	1150430000	avant 100 K	$1.45 \cdot 10^9$	$9.03 \cdot 10^6$	$1.89 \cdot 10^5$	$1.29 \cdot 10^3$
PE_1_C89	877.0171	9.17814	entre 800 et 900 K	$3.39 \cdot 10^7$	$2.49 \cdot 10^5$	$2.28 \cdot 10^5$	$1.25 \cdot 10^3$
PE_1_C90	756.57733	22.55817	entre 600 et 700 K	$1.40 \cdot 10^9$	$7.14 \cdot 10^6$	$2.40 \cdot 10^5$	$1.05 \cdot 10^3$
PE_1_C91	-4.342E+93	--	toujours circulaire	$2.12 \cdot 10^8$	$1.63 \cdot 10^5$	$1.90 \cdot 10^5$	$1.45 \cdot 10^2$
PE_1_C92	54359.5685	18308500	avant 100 K	$2.44 \cdot 10^9$	$5.39 \cdot 10^6$	$1.90 \cdot 10^5$	$4.68 \cdot 10^2$
PE_1_C93	1622.92729	71.88955	rien	$2.65 \cdot 10^8$	$8.81 \cdot 10^5$	$2.20 \cdot 10^5$	$6.33 \cdot 10^2$
PE_1_C94	1117.60743	9.00518	entre 1300 et 1400 K	$8.03 \cdot 10^8$	$7.91 \cdot 10^5$	$2.17 \cdot 10^5$	$1.98 \cdot 10^2$
PE_2_C95	1120.17403	15.61964	entre 1100 et 1300 K	$3.10 \cdot 10^7$	$2.09 \cdot 10^5$	$2.16 \cdot 10^5$	$1.16 \cdot 10^3$
PE_2_C96	1392.9085	21.82595	entre 1700 et 1900 k	$9.38 \cdot 10^7$	$6.48 \cdot 10^5$	$2.15 \cdot 10^5$	$1.27 \cdot 10^3$
PE_2_C97	1392.9085	21.82595	vers 1900 K	$9.38 \cdot 10^6$	$7.41 \cdot 10^4$	$2.15 \cdot 10^5$	$1.27 \cdot 10^3$
PE_2_C98	1627.1819	76.6222	rien jusqu'à 2500 K	$4.72 \cdot 10^7$	$4.69 \cdot 10^5$	$2.21 \cdot 10^5$	$1.76 \cdot 10^3$
PE_2_C99	864.39881	15.04372	entre 700 et 900 K	$8.75 \cdot 10^7$	$8.06 \cdot 10^5$	$2.35 \cdot 10^5$	$1.69 \cdot 10^3$
PE_2_C100	1039.39989	8.59959	entre 1100 et 1300 K	$8.55 \cdot 10^7$	$1.57 \cdot 10^5$	$2.25 \cdot 10^5$	$3.36 \cdot 10^2$
PE_2_C101	1039.39989	8.59959	entre 1100 et 1300 K	$8.55 \cdot 10^6$	$1.79 \cdot 10^4$	$2.25 \cdot 10^5$	$3.36 \cdot 10^2$
PE_2_C102	1394.56633	36.59497	vers 2500 K	$2.98 \cdot 10^7$	$1.66 \cdot 10^5$	$2.25 \cdot 10^5$	$9.58 \cdot 10^2$
PE_2_C103	864.39881	15.04372	entre 700 et 900 K	$8.72 \cdot 10^7$	$8.10 \cdot 10^5$	$2.15 \cdot 10^5$	$1.70 \cdot 10^3$
PE_2_C104	1039.39989	8.59959	entre 1100 et 1300 K	$8.52 \cdot 10^7$	$1.61 \cdot 10^5$	$2.05 \cdot 10^5$	$3.47 \cdot 10^2$
PE_2_C105	1192.08582	17.45446	entre 1000 et 1300 K	$8.52 \cdot 10^6$	$1.85 \cdot 10^4$	$2.05 \cdot 10^5$	$3.46 \cdot 10^2$
PE_2_C106	1039.39989	8.59959	vers 2500 K	$2.97 \cdot 10^7$	$1.63 \cdot 10^5$	$2.05 \cdot 10^5$	$9.42 \cdot 10^2$
PE_2_C107	561.8049	22.10921	entre 300 et 500 K	$1.85 \cdot 10^8$	$1.30 \cdot 10^6$	$2.27 \cdot 10^5$	$1.34 \cdot 10^3$
PE_2_C108	685.61242	16.29977	entre 700 et 900 K	$1.68 \cdot 10^8$	$6.08 \cdot 10^5$	$2.21 \cdot 10^5$	$6.87 \cdot 10^2$
PE_2_C109	685.61242	16.29977	entre 700 et 900 K	$1.68 \cdot 10^7$	$6.92 \cdot 10^4$	$2.21 \cdot 10^5$	$6.87 \cdot 10^2$
PE_2_C110	884.32562	9.57952	entre 1100 et 1300 K	$2.59 \cdot 10^7$	$4.50 \cdot 10^4$	$2.14 \cdot 10^5$	$2.97 \cdot 10^2$

**Tableau A4.11 : Récapitulatif des réponses fournies par le modèle pour les 32 modélisations du plan d'expérience composite. Les valeurs de la température de transition morphologique sont obtenues par modélisation des courbes  $\rho = f(T)$  grâce au modèle de Gompertz-Makehamde. La transition morphologique est obtenue qualitativement à la suite de l'observation des figures d'oxydation. Les paramètres cinétiques sont obtenus grâce à l'utilisation d'un modèle d'Arrhenius sur les cinétiques numériques.**

Toutes ces réponses autorisent enfin la résolution du système décrit par la **Relation A4.3 de l'Annexe 3**. Les résumés des ajustements par la méthode des moindres carrés pour chacune des trois réponses sont présentés ci-après. Ils se composent de manière identique et contiennent :

- Un résumé global de l'ajustement ;
- Une analyse de la variance ;
- Une estimation des coefficients triés avec une étude de sensibilité ;
- Une expression analytique de la réponse sous la forme décrite par la **Relation A4.6** :

**Relation A4.6**

$$y = a_0 + a_1 E_{a,AC} + a_2 E_{a,ZZ} + a_3 k_{0,AC} + a_4 k_{0,ZZ} + a_{11} E_{a,AC}^2 + a_{22} E_{a,ZZ}^2 + a_{33} k_{0,AC}^2 + a_{44} k_{0,ZZ}^2 + a_{12} E_{a,AC} E_{a,ZZ} + a_{13} E_{a,AC} k_{0,AC} + a_{14} E_{a,AC} k_{0,ZZ} + a_{23} E_{a,ZZ} k_{0,AC} + a_{24} E_{a,ZZ} k_{0,ZZ} + a_{34} k_{0,AC} k_{0,ZZ}$$

5.2.1. Expression de la réponse  $E_a$ , linéique, numérique

R carré	0.971919
R carré ajusté	0.950078
Écart-type résiduel	3714.072
Moyenne de la réponse	209484.8
Observations (ou sommes pondérées)	33

Figure A4.16 : Résumé de l'ajustement pour la réponse  $E_a$ .

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	14	8593944436	613853174	44.5004
Résidus	18	248297989	13794333	<b>Prob. &gt; F</b>
Total	32	8842242424		<.0001*

Figure A4.17 : Analyse de la variance pour la réponse  $E_a$ .

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Ea AC	0.6402482	0.087655	7.30	<.0001*
Ea ZZ	0.4547405	0.063919	7.11	<.0001*
(k0 AC (µm/s)-8960364)*(Ea ZZ-232273)	8.6037e-9	2.504e-9	3.44	0.0029*
(Ea AC-177939)*(k0 AC (µm/s)-8960364)	-1.045e-8	3.429e-9	-3.05	0.0069*
(k0 AC (µm/s)-8960364)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	-2.75e-13	1.03e-13	-2.66	0.0160*
k0 AC (µm/s)	-0.000734	0.000278	-2.64	0.0166*
k0 ZZ (µm/s)	2.9511e-5	1.283e-5	2.30	0.0336*
(k0 AC (µm/s)-8960364)*(k0 AC (µm/s)-8960364)	1.873e-11	8.42e-12	2.22	0.0392*
(Ea ZZ-232273)*(Ea ZZ-232273)	9.7173e-6	6.647e-6	1.46	0.1610
(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	-2.93e-14	2.14e-14	-1.37	0.1870
(Ea AC-177939)*(Ea ZZ-232273)	-8.441e-6	7.544e-6	-1.12	0.2779
(Ea AC-177939)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	1.644e-10	1.69e-10	0.97	0.3441
(Ea ZZ-232273)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	1.009e-11	1.31e-10	0.08	0.9396
(Ea AC-177939)*(Ea AC-177939)	2.9833e-8	3.625e-6	0.01	0.9935

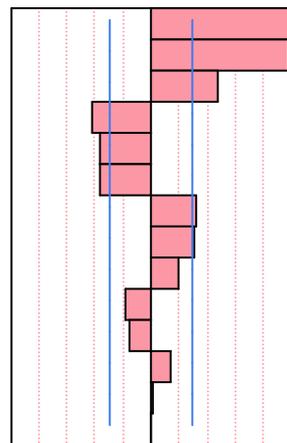


Figure A4.18 : Estimation et test de Fisher des coefficients du modèle pour la réponse  $E_a$ .

## Relation A4.7

$$\begin{aligned}
E_{a, Lin., Num.} = & -12408.5908692669 + 0.640248205431049 * E_{a,AC} - 0.000733649571219657 * k_{0,AC} \\
& + 0.454740528884276 * E_{a,ZZ} + 0.0000295109474521445 * k_{0,ZZ} \\
& + (E_{a,AC} - 177939.393939394) * (E_{a,AC} - 177939.393939394) * (0.0000000298333370897) \\
& + (E_{a,AC} - 177939.393939394) * (k_{0,AC} - 8960363.63636364) * (-0.0000000104530689205) \\
& + (k_{0,AC} - 8960363.63636364) * (k_{0,AC} - 8960363.63636364) * (1.87335228544339 \cdot 10^{-11}) \\
& + (E_{a,AC} - 177939.393939394) * (E_{a,ZZ} - 232272.727272727) * (-0.0000084406559540774) \\
& + (k_{0,AC} - 8960363.63636364) * (E_{a,ZZ} - 232272.727272727) * (0.0000000086037220744) \\
& + (E_{a,ZZ} - 232272.727272727) * (E_{a,ZZ} - 232272.727272727) * (0.0000097172998769671) \\
& + (E_{a,AC} - 177939.393939394) * (k_{0,ZZ} - 217763636.363636) * (1.64440002585101 \cdot 10^{-10}) \\
& + (k_{0,AC} - 8960363.63636364) * (k_{0,ZZ} - 217763636.363636) * (-2.74581250088688 \cdot 10^{-13}) \\
& + (E_{a,ZZ} - 232272.727272727) * (k_{0,ZZ} - 217763636.363636) * (1.00938302701275 \cdot 10^{-11}) \\
& + (k_{0,ZZ} - 217763636.363636) * (k_{0,ZZ} - 217763636.363636) * (-2.9345032161822 \cdot 10^{-14})
\end{aligned}$$

5.2.2. Expression de la réponse  $k_0$ , linéique, numérique

R carré	0.99506
R carré ajusté	0.991218
Écart-type résiduel	53070304
Moyenne de la réponse	2.708e+8
Observations (ou sommes pondérées)	33

Figure A4.19 : Résumé de l'ajustement pour la réponse  $k_0$ .

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	14	1.0212e+19	7.294e+17	258.9936
Résidus	18	5.0696e+16	2.816e+15	<b>Prob. &gt; F</b>
Total	32	1.0263e+19		<.0001*

Figure A4.20 : Analyse de la variance pour la réponse  $k_0$ .

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
(Ea AC-177939)*(k0 AC (µm/s)-8960364)	-0.00149	0.000049	-30.41	<.0001*
(k0 AC (µm/s)-8960364)*(Ea ZZ-232273)	0.0010478	3.578e-5	29.29	<.0001*
(Ea AC-177939)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	3.0347e-5	2.418e-6	12.55	<.0001*
(Ea ZZ-232273)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	-2.249e-5	1.876e-6	-11.99	<.0001*
(k0 AC (µm/s)-8960364)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	-1.314e-8	1.476e-9	-8.90	<.0001*
k0 ZZ (µm/s)	0.7971387	0.183362	4.35	0.0004*
Ea AC	-5162.287	1252.495	-4.12	0.0006*
Ea ZZ	2866.1977	913.3433	3.14	0.0057*
k0 AC (µm/s)	7.8803594	3.968537	1.99	0.0625
(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	6.064e-10	3.06e-10	1.98	0.0627
(Ea AC-177939)*(Ea AC-177939)	0.1027131	0.051795	1.98	0.0628
(Ea AC-177939)*(Ea ZZ-232273)	-0.060418	0.107791	-0.56	0.5820
(k0 AC (µm/s)-8960364)*(k0 AC (µm/s)-8960364)	-6.515e-8	1.204e-7	-0.54	0.5950
(Ea ZZ-232273)*(Ea ZZ-232273)	-0.035755	0.094972	-0.38	0.7110

Figure A4.21 : Estimation et test de Fisher des coefficients du modèle pour la réponse  $k_0$ .

## Relation A4.8

$$\begin{aligned}
k_{0, Lin., Num.} = & 249795134.369046 - 5162.28657278289 * E_{a, AC} + 7.88035939375079 * k_{0, AC} \\
& + 2866.19772699359 * E_{a, ZZ} + 0.797138714237814 * k_{0, ZZ} \\
& + (E_{a, AC} - 177939.393939394) * (E_{a, AC} - 177939.393939394) * (0.10271305074016) \\
& + (E_{a, AC} - 177939.393939394) * (k_{0, AC} - 8960363.63636364) * (-0.00148969825009465) \\
& + (k_{0, AC} - 8960363.63636364) * (k_{0, AC} - 8960363.63636364) * (-0.0000000651474567643) \\
& + (E_{a, AC} - 177939.393939394) * (E_{a, ZZ} - 232272.727272727) * (-0.0604181181268502) \\
& + (k_{0, AC} - 8960363.63636364) * (E_{a, ZZ} - 232272.727272727) * (0.00104775387289074) \\
& + (E_{a, ZZ} - 232272.727272727) * (E_{a, ZZ} - 232272.727272727) * (-0.035754967747705) \\
& + (E_{a, AC} - 177939.393939394) * (k_{0, ZZ} - 217763636.363636) * (0.0000303470119197059) \\
& + (k_{0, AC} - 8960363.63636364) * (k_{0, ZZ} - 217763636.363636) * (-0.00000013139934502) \\
& + (E_{a, ZZ} - 232272.727272727) * (k_{0, ZZ} - 217763636.363636) * (-0.0000224903893137988) \\
& + (k_{0, ZZ} - 217763636.363636) * (k_{0, ZZ} - 217763636.363636) * (0.0000000006064238914)
\end{aligned}$$

5.2.3. Expression de la réponse  $X_C$ , linéique, numérique (Température de transition)

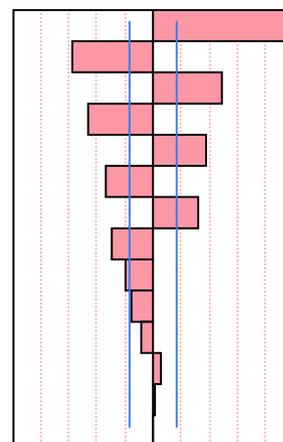
R carré	0.963755
R carré ajusté	0.935565
Écart-type résiduel	80.07324
Moyenne de la réponse	1066.535
Observations (ou sommes pondérées)	33

Figure A4.22 : Résumé de l'ajustement pour la réponse  $X_C$ .

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	14	3068786.8	219199	34.1872
Résidus	18	115411.0	6412	<b>Prob. &gt; F</b>
Total	32	3184197.9		<.0001*

Figure A4.23 : Analyse de la variance pour la réponse  $X_C$ .

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Ea ZZ	0.0171225	0.001378	12.42	<.0001*
Ea AC	-0.013543	0.00189	-7.17	<.0001*
k0 AC (µm/s)	3.591e-5	5.988e-6	6.00	<.0001*
k0 ZZ (µm/s)	-1.598e-6	2.767e-7	-5.78	<.0001*
(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	2.137e-15	4.61e-16	4.63	0.0002*
(k0 AC (µm/s)-8960364)*(k0 AC (µm/s)-8960364)	-7.48e-13	1.82e-13	-4.12	0.0006*
(k0 AC (µm/s)-8960364)*(Ea ZZ-232273)	2.12e-10	5.4e-11	3.93	0.0010*
(Ea AC-177939)*(k0 AC (µm/s)-8960364)	-2.68e-10	7.39e-11	-3.63	0.0019*
(k0 AC (µm/s)-8960364)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	-5.57e-15	2.23e-15	-2.50	0.0224*
(Ea AC-177939)*(Ea AC-177939)	-1.509e-7	7.815e-8	-1.93	0.0695
(Ea ZZ-232273)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	-2.83e-12	2.83e-12	-1.00	0.3314
(Ea ZZ-232273)*(Ea ZZ-232273)	9.7746e-8	1.433e-7	0.68	0.5038
(Ea AC-177939)*(Ea ZZ-232273)	1.5418e-8	1.626e-7	0.09	0.9255
(Ea AC-177939)*(k0 ZZ (µm/s)-2.18e+8)	-1.16e-13	3.65e-12	-0.03	0.9749

Figure A4.24 : Estimation et test de Fisher des coefficients du modèle pour la réponse  $X_C$ .

## Relation A4.9

$$\begin{aligned}
X_{C, Lin., Num.} = & - 522.881287749353 - 0.013543484762658 * E_{a,AC} + 0.0000359102469336756 * k_{0,AC} \\
& + 0.0171224582057403 * E_{a,ZZ} - 0.0000015984066382127 * k_{0,ZZ} \\
& + (E_{a,AC} - 177939.393939394) * (E_{a,AC} - 177939.393939394) * (-0.0000001508628490097) \\
& + (E_{a,AC} - 177939.393939394) * (k_{0,AC} - 8960363.63636364) * (-2.68249979295964 \cdot 10^{-10}) \\
& + (k_{0,AC} - 8960363.63636364) * (k_{0,AC} - 8960363.63636364) * (-7.47819095459511 \cdot 10^{-13}) \\
& + (E_{a,AC} - 177939.393939394) * (E_{a,ZZ} - 232272.727272727) * (0.0000000154179055306) \\
& + (k_{0,AC} - 8960363.63636364) * (E_{a,ZZ} - 232272.727272727) * (2.11977350502399 \cdot 10^{-10}) \\
& + (E_{a,ZZ} - 232272.727272727) * (E_{a,ZZ} - 232272.727272727) * (0.000000097746187241) \\
& + (E_{a,AC} - 177939.393939394) * (k_{0,ZZ} - 217763636.363636) * (-1.16298003164181 \cdot 10^{-13}) \\
& + (k_{0,AC} - 8960363.63636364) * (k_{0,ZZ} - 217763636.363636) * (-5.56596827216784 \cdot 10^{-15}) \\
& + (E_{a,ZZ} - 232272.727272727) * (k_{0,ZZ} - 217763636.363636) * (-2.82590946559031 \cdot 10^{-12}) \\
& + (k_{0,ZZ} - 217763636.363636) * (k_{0,ZZ} - 217763636.363636) * (2.13690951298962 \cdot 10^{-15})
\end{aligned}$$



## Annexe 5 : Compléments du chapitre VI

### 1. Description détaillée modèle numérique

La notion de grains et plus généralement de phases est le pendant direct de la notion de plans graphéniques du modèle précédent. Ces nouveaux objets numériques constituent l'ossature de modèle, dont découle l'ensemble des évolutions du système. Ces objets regroupés dans la liste, *tab\_grain()*, sont constituées des propriétés et variables suivantes :

- Les coordonnées de son centre de masse (*\_noeud()*) ainsi que ses dimensions dans les trois directions de l'espace (*\_min\_i*, *\_max\_i*, *\_min\_j*, *\_max\_j*, *\_min\_k*, *\_max\_k*) ;
- La liste des grains voisins (*\_voisin\_noeud*) ;
- Un identifiant unique (*\_id\_grain*) associé à un type de grain (*\_type* : grain cristallographique, fibre, matrice...) et à un niveau de gris (*\_nvg*) appliqué à tous les voxels constituant ce grain ;
- Un nombre total de voxels (*\_nb\_pixel*) répartis entre la phase fluide (*\_nb\_pixel\_fluide*), la surface réactive (*\_nb\_pixel\_surface*) et le cœur inaccessible par le flux oxydant (*\_nb\_pixel\_coeur*) ;
- Une collection de voxels ne regroupant que les voxels de surface (*\_coll\_surface.coll\_pix\_surf()*) ;
- Une masse globale (*\_masse*) répartie entre la masse développée par la surface réactive (*\_masse\_surface*) et la masse du cœur (*\_masse\_coeur*) ;
- Une réactivité propre (*\_Arr*) qui correspond à une loi cinétique linéique expérimentale ;
- Une orientation cristallographique caractéristique d'un grain (*\_vect\_normal()*) dont dépend ou non la réactivité numérique de chaque voxel le constituant. Cette dépendance est assurée par la variable booléenne *\_isotropie()*.

En ce qui concerne les fonctions (méthodes) attribuées à ces objets, les plus importantes peuvent se résumer aux fonctions suivantes :

- Les fonctions d'initiation et de gestion des surfaces et des masses (respectivement *init\_surf\_masse()* et *evol\_surf\_masse()*) ;
- Les fonctions d'initiation et de gestion des fréquences totales,  $f_{Tot, q}$ , relatives à chaque grain, *q*, (*init\_proba()* et *evol\_proba()*) ;
- Les fonctions de tirages aléatoires assurant la sélection des voxels responsables de l'évolution d'un grain en particulier et donc du système général (*search\_defaut()*, *search\_octa()*, *search\_nd()* et *search\_rd()*). La sélection d'un grain particulier se fait de manière globale.

## 1.1. Génération du maillage (Etape 1)

### 1.1.1. Découpage de l'espace

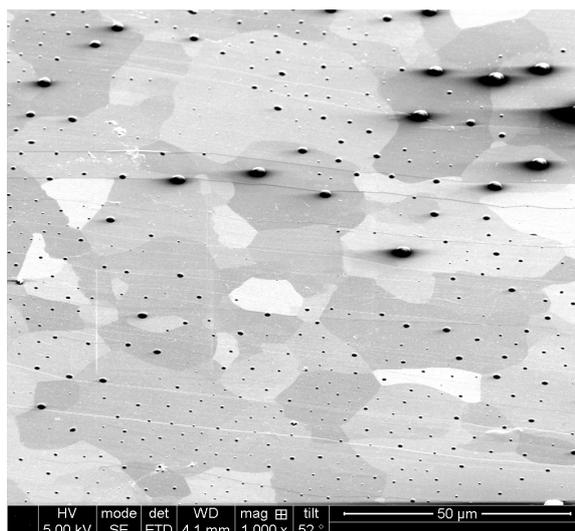
Les maillages utilisés dans ce modèle sont plus importants que ceux utilisés dans le modèle précédent et peuvent atteindre les  $1000^3$  voxels. De tels maillages nécessitent alors une phase d'initiation et de gestion des voxels robuste et performante. Dans cet objectif, l'espace numérique a été découpé en sous-espaces de tailles raisonnables (quelques milliers de voxels). Ces sous-espaces peuvent alors être assimilés à des objets (*sub\_voxel*) regroupés dans la collection *coll\_sub\_voxel()*. Le découpage est réalisé dans la phase d'initiation grâce à l'appel de la méthode *voxelisation()* inhérente à chacun de ces objets. Ainsi, pour chaque objet *sub\_voxel*, cette fonction initialise et redimensionne les six collections suivantes afin qu'elles puissent contenir toutes les informations relatives à chacun des voxels qu'il contient. Il est à noter que les voxels de ces sous-espaces peuvent appartenir à différents grains :

- *\_voxel()* contient la valeur du niveau de gris de chaque voxel contenu dans chaque *sub\_voxel()*. Les voxels fluides présentent un niveau de gris nul tandis que les voxels solides ont un niveau de gris s'étalant de 1 à 256 ;
- *\_grain()* contient l'identifiant du grain auquel appartient chaque voxel contenu dans chaque *sub\_voxel()* ;
- *\_octa()* contient le nombre de premiers voisins pour chaque voxel contenu dans chaque *sub\_voxel()*. La valeur vaut -1 pour un voxel fluide, 0 pour un voxel de cœur (valeur initiale) et  $N_{octa}$  pour un voxel appartenant à la surface ;
- *\_nd()* contient le nombre de seconds voisins pour chaque voxel de chaque *sub\_voxel()*. La valeur vaut -1 pour un voxel fluide, 0 pour un voxel de cœur (valeur initiale) et  $N_{nd}$  pour un voxel appartenant à la surface ;
- *\_rd()* contient le nombre de troisièmes voisins pour chaque voxel de chaque *sub\_voxel()*. La valeur vaut -1 pour un voxel fluide, 0 pour un voxel de cœur (valeur initiale) et  $N_{rd}$  pour un voxel appartenant à la surface ;
- *\_angle()* contient la valeur de la désorientation réalisée entre la normale locale à la surface pour chaque voxel de la surface réactive et la direction cristallographique du grain auquel appartient ce voxel. La valeur vaut -1 pour un voxel fluide, 0 pour un voxel de cœur (valeur initiale) et  $\varphi$  pour un voxel appartenant à la surface ( $\varphi$  est en degrés).

Un voxel ne peut appartenir qu'à un seul grain. C'est pourquoi, les objets sont indépendants les uns des autres, justifiant par la suite, le recours à des fonctions parallélisées (attribution des voxels aux différents grains par exemple). L'utilisation massive du multithreading permet une diminution très notable de la durée des phases de génération du maillage et de détection des surfaces réactives. En outre, ce découpage n'a aucun impact sur les résultats qui suivent.

### 1.1.2. Création du maillage

L'attribution des voxels aux différents grains en présence repose sur la détermination d'un diagramme de Voronoi aléatoire dans le cas d'un multi-grain (type HOPG ou PyG : appel de la fonction parallélisée *Mod\_Voronoi.voronoi(id\_sub\_voxel, "HOPG")*) ou imposé dans celui d'une fibre (appel de la fonction parallélisée *Mod\_mini\_cmp.gen\_mini\_comp(id\_sub\_voxel)*). Le choix de cette décomposition est motivé par les observations réalisées à la surface d'échantillons de HOPG : présence de grains à une échelle variable (**Figure A5.1**).



**Figure A5.1 : Cliché MEB de la surface d'un HOPG (HV 5kV, Grandissement x1 000, tilt 52°).**

Le diagramme de Voronoi représente une décomposition particulière d'un espace métrique, déterminée par les distances à un ensemble discret d'objets de l'espace, en général un ensemble discret de points. Dans le cas présent, ces points correspondent aux centres de masse de chacun des différents grains constituant le matériau numérique. L'appartenance des voxels aux différents grains est alors testée par de simples calculs de distance entre chaque voxel et les différents centres de masse. Le centre de masse aboutissant à la minimisation de cette distance correspond alors au grain d'appartenance du voxel. Un tel algorithme ne dépendant que du voxel testé et de la liste des centres de masse, est facilement parallélisable sur l'ensemble des voxels. Par ailleurs, l'utilisation d'un espace subdivisé autorise une double parallélisation du calcul.

Dans le cas de matériaux de type HOPG ou PyG, les dimensions numériques générales et le nombre de grains permettent de moduler la taille moyenne de ces grains. En outre, l'utilisation des deux distributions des nœuds du diagramme de Voronoi suivantes permet de moduler l'aspect des grains :

- La distribution surfacique : les nœuds sont distribués sur la couche de voxels ayant la cote  $z = 0$  et le diagramme est conçu sur cette couche. Les autres couches ( $z > 0$ ) sont alors créées par duplication de la couche  $z = 0$ . Ce diagramme est qualifié de Voronoi extrudé ;
- La distribution volumique : les nœuds du diagramme sont distribués (aléatoirement ou non) dans tout le volume de voxels et le diagramme est classiquement généré en testant tous les voxels.

Dans le cas de fibres ou plus généralement de mini-composites, le diagramme est généré en plaçant les nœuds au niveau des centres de masse des différentes phases en présence. L'attribution des voxels aux différentes phases se fait alors par résolution d'équations cylindriques dans le cas d'un mini-composite.

A la suite de cette étape, seules les collections `_voxel()` et `_grain()` de chaque `sub_voxel()` sont renseignées. Les quatre autres collections conservent encore leurs valeurs initiales soit la valeur 0. Ces collections sont modifiées lors de l'étape d'identification des surfaces et durant la phase d'oxydation.

## 1.2. Génération des surfaces

Après la création du maillage, où tous les voxels ont été affectés à un grain, il faut générer les surfaces réactives. Ces surfaces correspondent aux interfaces entre la phase fluide et les différentes phases solides. Par ailleurs, il faut différencier la notion de surface réactive de la notion d'interface, abordée dans cette section. Cette seconde notion fait référence à la séparation entre deux phases solides différentes ne faisant pas intervenir la phase fluide.

La notion de surface n'est pas gérée de manière globale, mais localement au niveau de chacun des grains,  $q$ , par l'intermédiaire de la collection `tab_grain(q)._coll_voxel_surface()`. De la sorte, la surface réactive globale est découpée par grain, ce qui accélère notablement la création (parallélisable) et facilite la gestion de ces listes, puisqu'elles ne contiennent que les voxels de surface d'un seul grain.

### 1.2.1. Notion de surface et de masse totales développées par un voxel

Afin de donner un sens physique au système, une surface, un volume et une masse ont été attribués à chaque voxel du système. Le volume développé par chaque voxel constituant l'empilement cubique simple décrivant le système doit permettre une caractérisation complète du volume total, en intégrant le moins de vide possible. L'empilement n'étant pas compact, l'assimilation des voxels à des sphères pleines n'offre que 52 % compacité laissant autant de vide. C'est pourquoi, afin de limiter la fraction de vide à son strict minimum, le volume occupé par chaque voxel n'est donc pas sphérique mais cubique. La distance caractéristique de ces volumes cubiques correspond alors à la demi-distance séparant deux plus proches voisins,  $d$ , soit la demi-distance entre deux voisins octaédriques (**Figure A5.2**). Avec ce formalisme, les voxels présentent une surface totale,  $S_{voxel}$ , égale à 4 fois la surface élémentaire  $S_{elem}$  ( $S_{elem} = 6d^2$ ) ainsi qu'une masse totale,  $M_{voxel}$ , égale à 8 masses élémentaires,  $M_{elem}$  ( $M_{elem} = \rho \cdot V_{elem} = \rho \cdot d^3$ ).

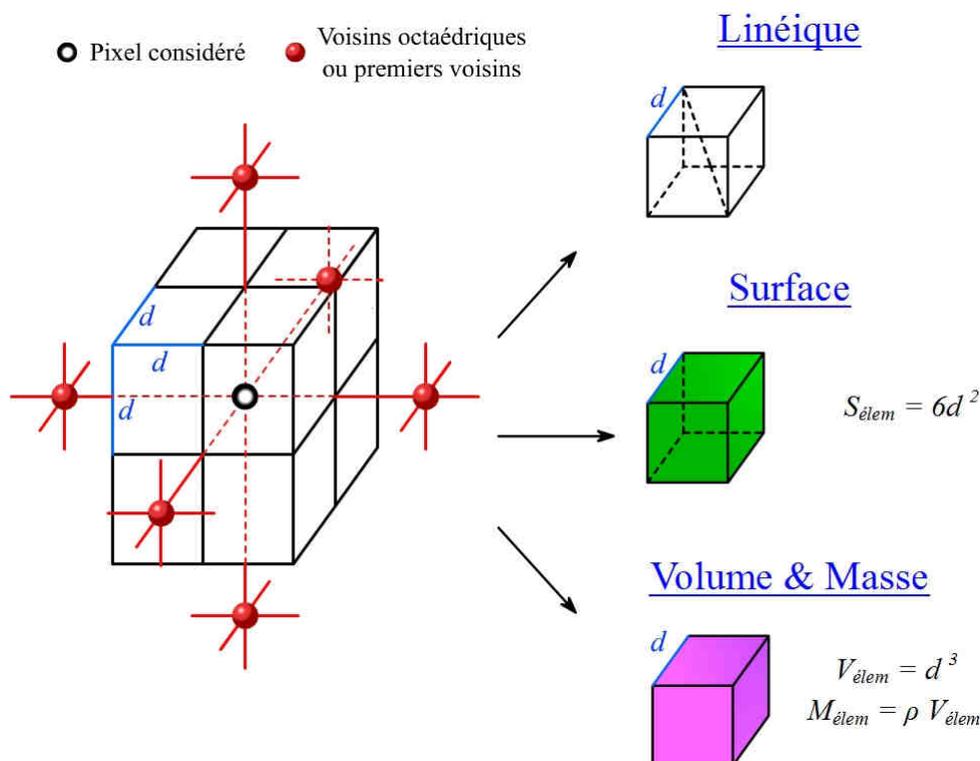


Figure A5.2 : Schématisation d'un voxel et de ses 6 voisins formant un site octaédrique ainsi que du volume qu'il développe. Représentation schématique d'un volume élémentaire avec sa surface et sa masse.

Dans la mesure où les voxels ne peuvent pas appartenir à plusieurs phases, le recours à ce formalisme assure une évolution des surfaces dans le temps relativement douce par élimination progressive des surfaces et volumes associés à chaque voxel. Ainsi, chaque voxel de surface présente au flux oxydant une certaine surface à laquelle correspond une masse surfacique. La fraction de masse complémentaire appartient, quant à elle, au cœur du matériau. De cette manière, l'évolution de la masse du cœur du matériau vers la surface puis vers la phase fluide est moins soudaine.

L'ensemble de ces données est stocké localement pour chaque grain et globalement au niveau du système à l'aide des variables suivantes :

- La surface totale du grain  $tab\_grain(q).\_surface\_tot$  et par extension au système global  $surface\_tot$  ;
- La masse totale du grain  $tab\_grain(q).\_masse$  et par analogie celle du système global  $masse$  ;
- La masse de la partie correspondant au cœur du grain  $tab\_grain(q).\_masse\_coeur$  (hors surface) et par sommation celle du système global  $masse\_coeur$  ;
- La masse développée par la surface réactive du grain  $tab\_grain(q).\_masse\_surface$  et celle du système global  $masse\_surface$ .

### 1.2.2. Détection des voxels de la surface réactive : Notion de voisinage

La détection des surfaces est réalisée concrètement par une série de tests sur l'ensemble des voxels. Ces tests portent sur l'appartenance des voxels voisins en chaque voxel du système à la phase fluide ou solide. Plus

précisément, l'appartenance des voxels à la surface réactive ou au cœur du matériau repose sur l'étude de leur environnement local qui tient compte des trois niveaux de voisinage suivants (**Figure A5.3**) :

- Les voisins octaédriques (ou premiers voisins) au nombre de 6 ;
- Les seconds voisins au nombre de 12 ;
- Les troisièmes voisins au nombre de 8.

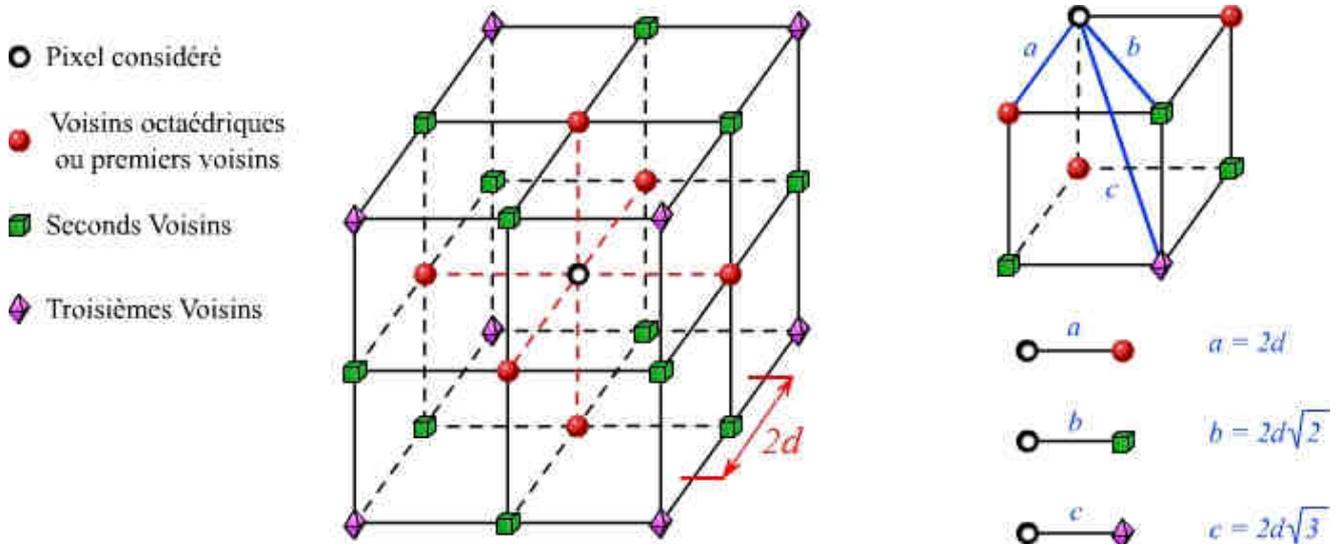


Figure A5.3 : Représentation schématique de l'environnement d'un voxel (au centre du grand cube).

Concrètement, pour qu'un voxel appartienne à la surface réactive, il faut qu'il possède, par exemple, au maximum 5 voisins octaédriques et au maximum 12 seconds et troisièmes voisins. Dans le cas contraire, ce voxel restera assimilé au cœur du matériau.

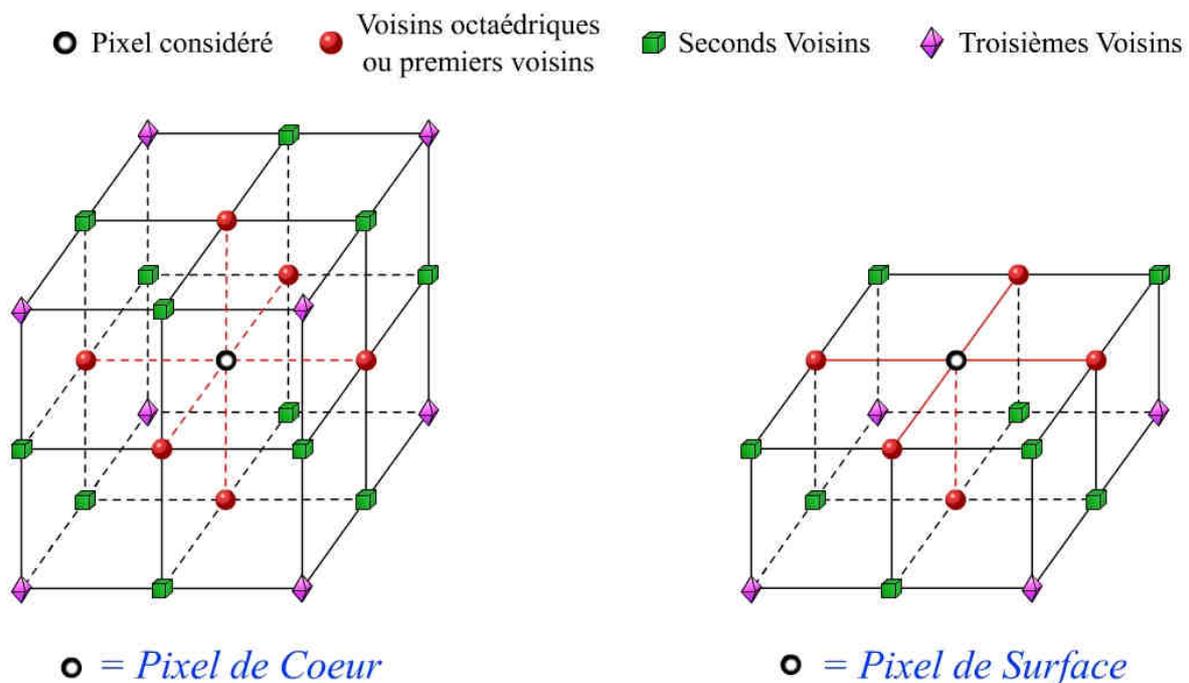


Figure A5.4 : Schématisation de deux cas représentant l'appartenance d'un voxel au cœur et à la surface réactive.

La prise en compte d'un environnement local à trois niveaux autorise une grande flexibilité dans la recherche des surfaces réactives. Ainsi, un voxel peut appartenir à la surface réactive sans pour autant exposer l'intégralité de sa surface et de sa masse au flux oxydant.

Enfin, à la suite de cette détermination, les listes *\_octa()*, *\_nd()* et *\_rd()* correspondant aux différents voxels formant la surface réactives sont modifiées en conséquence.

### 1.2.3. Contribution surfacique et massique des voxels de la surface réactive

Bien qu'appartenant à la surface réactive, tous ces voxels ne contribuent pas de la même manière à son calcul effectif et par voie de conséquence à celui de la masse qu'elle développe. Il en va également de même pour le recul linéique des surfaces. Ces trois contributions dépendent de l'environnement proche des voxels et plus particulièrement du nombre de voisins octaédriques qu'ils possèdent. En effet, bien que pris en compte lors de la discrimination des voxels de surface, les seconds et troisièmes voisins contribuent très minoritairement à l'« écrantage » des voxels. Ainsi, l'évolution de la surface d'un voxel contribuant réellement à la surface réactive peut être décrite à l'aide d'une fonction,  $\psi(s)$ , uniquement dépendante du nombre de voisins octaédriques qu'il possède. Cette fonction explicitée par la **Relation A5.1** est schématiquement expliquée par la **Figure A5.5**.

#### Relation A5.1

$$\psi(s) = (6 - s) \cdot 4 \cdot S_{elem}$$

avec :  $\psi(s)$ , la fonction d'évolution de la surface en fonction du nombre de voisins octaédrique (mm<sup>2</sup>) ;  
 $s$ , le nombre de voisins octaédriques ;  
 $S_{elem}$ , la surface élémentaire (mm<sup>2</sup>).

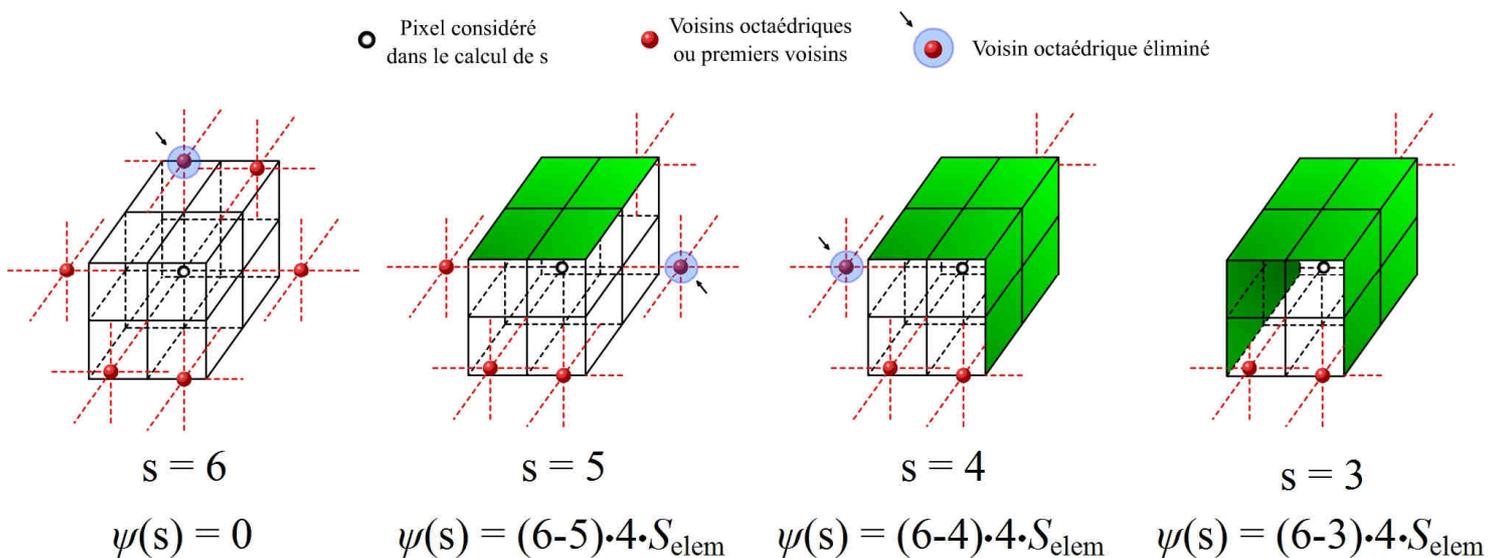


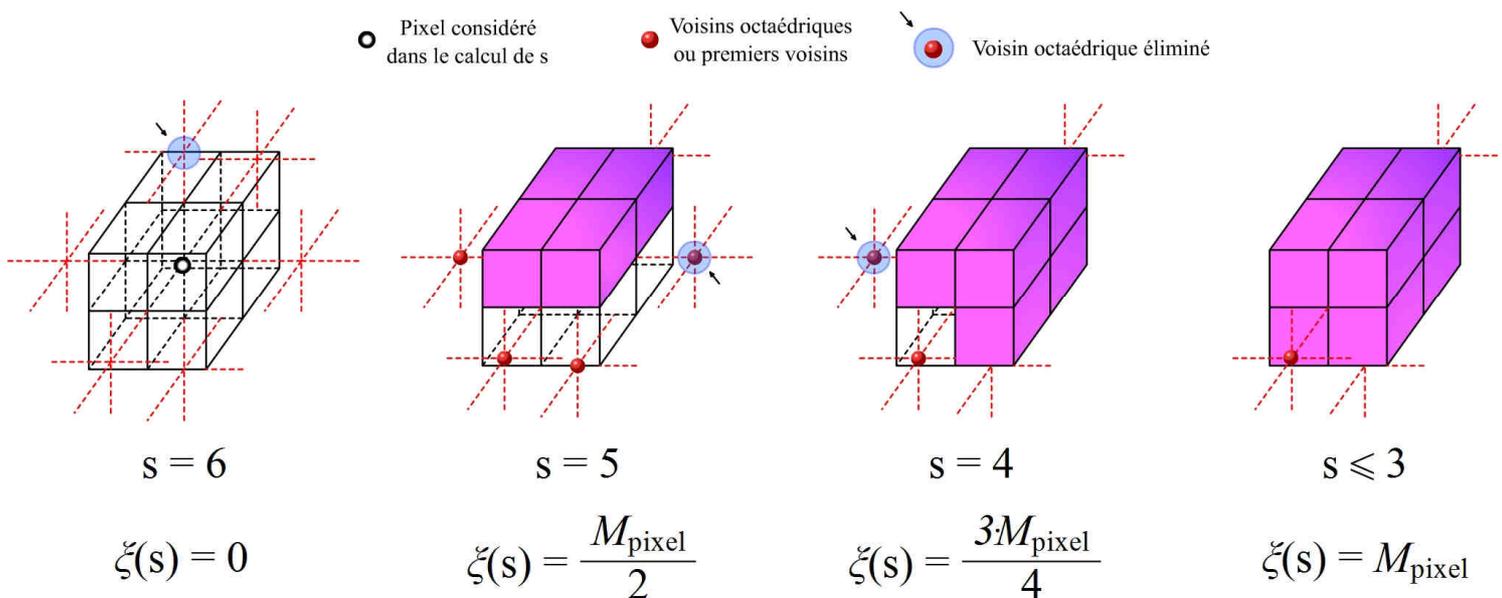
Figure A5.5 : Evolution de la fonction  $\psi(s)$  en fonction du nombre de voisins octaédriques.

Cette loi est valable sur tout le domaine de variation du nombre de premiers voisins,  $s$ , puisqu'en première approximation, chaque voisin octaédrique masque  $1/6$  de la surface totale d'un voxel.

Avec le formalisme décrit précédemment, une certaine masse est associée à la surface réactive. L'évolution de cette masse,  $\xi(s)$ , ne dépend en première approximation que du paramètre  $s$ . La description de cette évolution est faite par l'intermédiaire de la **Relation A5.2** dont la représentation schématique est présentée en **Figure A5.6**.

### Relation A5.2

$$\xi(s) = \begin{cases} 0 & \text{si } s = 6 \\ \frac{M_{\text{pixel}}}{2} & \text{si } s = 5 \\ \frac{3 \cdot M_{\text{pixel}}}{4} & \text{si } s = 4 \\ M_{\text{pixel}} & \text{si } s \leq 3 \end{cases}$$



**Figure A5.6 : Evolution de la fonction  $\xi(s)$  en fonction du nombre de voisins octaédriques.**

Cette loi n'est pas analogue à la loi d'évolution  $\psi(s)$ , puisque chaque volume élémentaire est masqué par trois premiers voisins. L'évolution de la masse associée à la surface réactive est alors croissante avec la diminution du nombre de voisins octaédriques de 6 à 4 pour devenir constante et maximale en dessous de 3.

Enfin, l'avancée linéique du front d'oxydation dépend lui aussi du nombre de premiers voisins. Cette évolution peut être caractérisée par la loi  $\zeta(s)$  définie par la **Relation A5.3**.

**Relation A5.3**

$$\zeta(s) = \begin{cases} 0 & \text{si } s = 6 \\ d & \text{si } s = 5 \\ d\sqrt{2} & \text{si } s = 4 \\ d\sqrt{3} & \text{si } s = 3 \\ 2d & \text{si } s \leq 2 \end{cases} \quad \text{avec } d \text{ la demi - distance entre deux voisins octaédriques}$$

La détermination de la surface et la répartition de la masse globale entre la surface et le cœur du matériau est réalisée initialement par la fonction *tab\_grain(q).init\_surf\_masse()*. Durant la procédure d'oxydation, ces paramètres sont constamment mis à jour grâce à l'appel de la fonction *tab\_grain(q).evol\_surf\_masse()*. Ces deux fonctions sont inhérentes à chaque grain.

*1.2.4. Gestion des interfaces*

Comme détaillé précédemment, le calcul du vecteur normal,  $\vec{n}$ , à la surface locale d'un voxel appartenant à la surface réactive considère la totalité de ses premiers, seconds et troisièmes voisins encore solides. Cependant, il se peut que tous ces voisins n'appartiennent pas à la même phase solide et il faut alors distinguer 8 cas différents suivant les voxels pris en compte dans ce calcul (**Tableau A5.1**). Ainsi, suivant la méthode de gestion de l'interface choisie pour le calcul de  $\vec{n}$  aux interfaces, la valeur de la désorientation est différente, modifiant par voie de conséquence la réactivité locale. Par ailleurs, l'intégration de ces 8 cas dans le modèle, permet de moduler la réactivité des interfaces solide-solide. Le choix du cas le plus pertinent dépend inévitablement des résultats expérimentaux à modéliser.

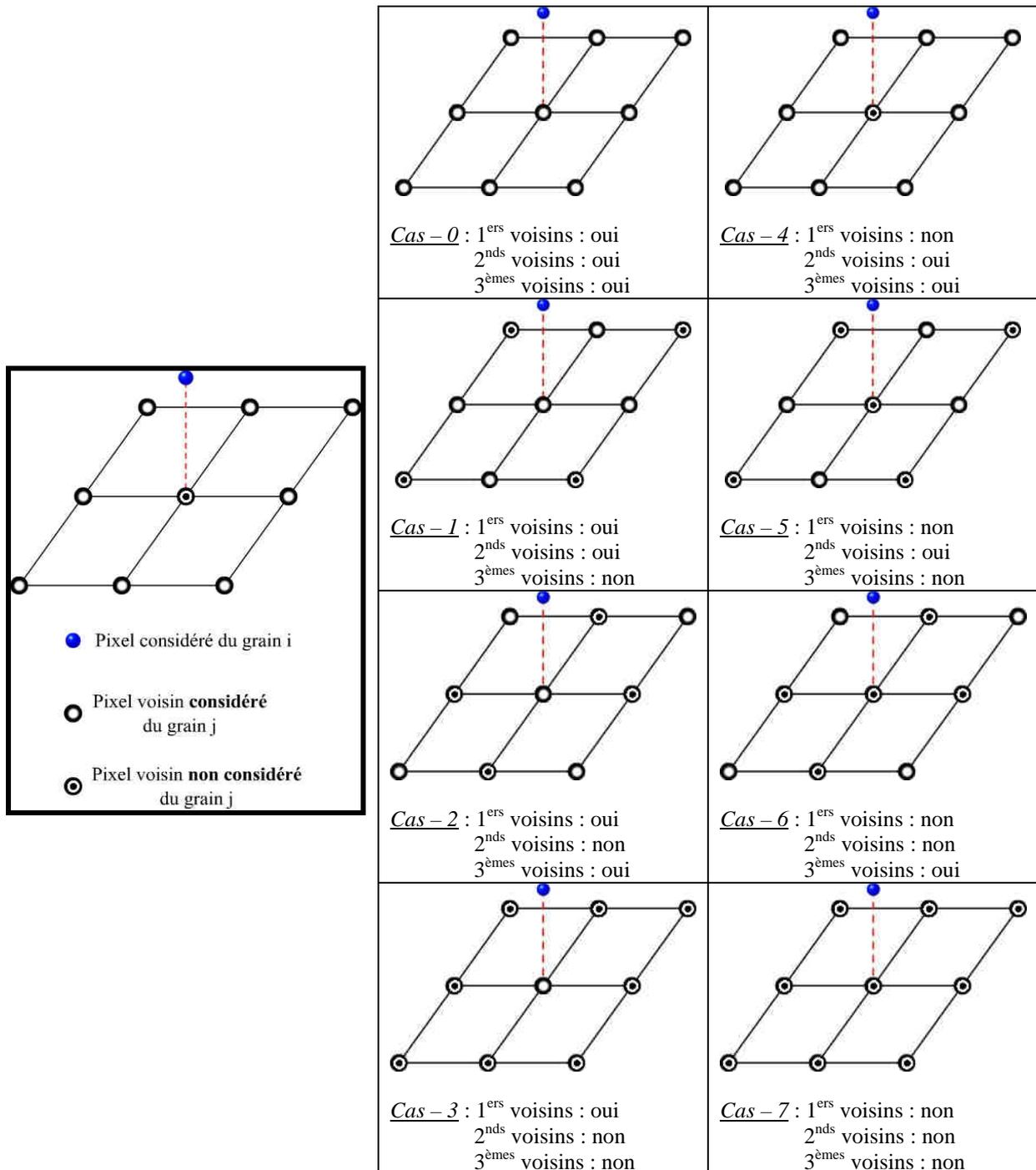


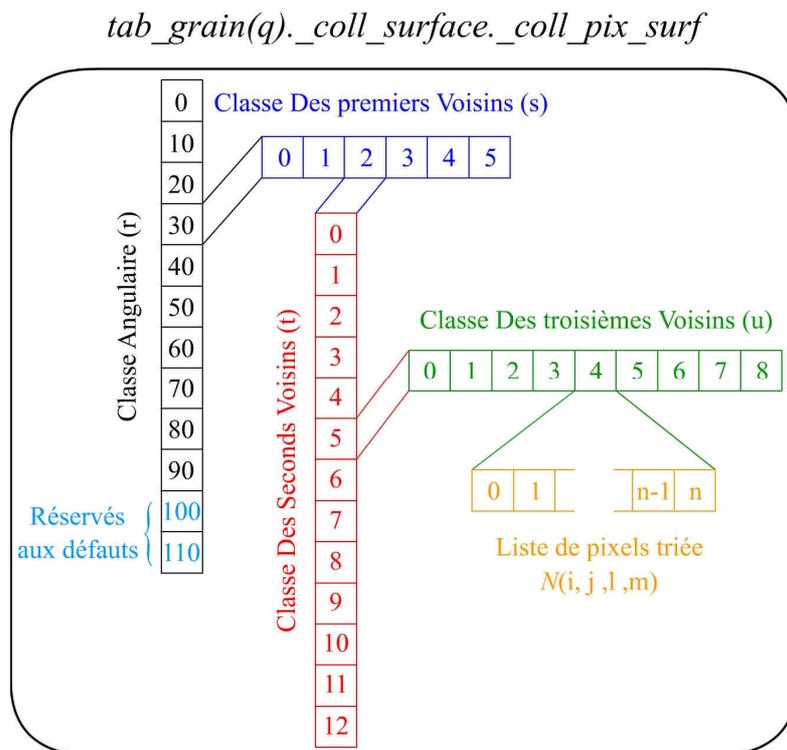
Tableau A5.1 : Récapitulatif des différents cas possibles pour la caractérisation des interfaces. Chaque cas présente un voxel de surface appartenant à un grain  $i$ , ainsi que 9 voxels appartenant à un autre grain  $j$ .

### 1.3. Définition des classes d'évènements (Etape 2) et expression du $f_{Tot}$

Les évènements considérés pour alimenter l'algorithme KMC rejection free et ainsi faire évoluer le système correspondent au départ des voxels appartenant aux différentes phases solides. Par ailleurs, pour assurer la pertinence du calcul du temps KMC, il est nécessaire de hiérarchiser ces voxels en différentes classes. La fréquence d'acte de ces différentes classes correspond alors à la somme des fréquences d'acte élémentaires de chacun des voxels constituant ces classes. La notion de classes d'évènements utilisée dans le modèle précédent prévaut ici aussi. Toutefois, elle est complexifiée par l'utilisation d'un nombre plus important

de niveaux de hiérarchisation des voxels (**Figure A5.7**). Ainsi, de la même manière qu'il était possible de différencier les atomes par leur appartenance à un plan graphénique puis à une conformation particulière, il est possible, dans le cas présent, de considérer les 5 appartenances suivantes :

- Le découpage par grain (grain  $q$ ) :  $tab\_grain(q)$ ;
- Le découpage par anisotropie locale (angle  $r$ ) :  $tab\_grain(q)\_coll\_pixel\_surface(r)$  ;
- Les découpages successifs par premiers (1<sup>er</sup> voisin  $s$ ), seconds (2<sup>nd</sup> voisin  $t$ ) et troisièmes (3<sup>ème</sup> voisin  $u$ ) voisins :  $tab\_grain(q)\_coll\_pixel\_surface(r)(s)(t)(u)$ .



**Figure A5.7 : Schématisation de la hiérarchisation d'un voxel appartenant à la surface réactive.**

D'une manière générale, la fréquence totale d'acte du système,  $f_{Tot}$ , correspond à la somme des fréquences d'acte associées à chaque grain,  $f_{Tot}(q, r, s, t, u)$  (**Relation A5.4**). Cependant, pour tenir compte de la variation de la réactivité en fonction de l'anisotropie locale ou encore de l'encombrement stérique, il est indispensable de pondérer les diverses fréquences  $f_{Tot}(q, r, s, t, u)$ .

#### Relation A5.4

$$f_{Tot} = \sum_{q=0}^{N_{grain}} f_{Tot}(q, r, s, t, u)$$

En outre, le recours à l'utilisation de lois phénoménologiques expérimentales exprimées en vitesse linéique nécessite une pondération linéique afin d'exprimer le  $f_{Tot}$  en fréquence, et ainsi pouvoir calculer le temps KMC.

Enfin, la pondération finale étant réalisée par le nombre de voxels contenus dans une série d'imbrications particulières, les différentes lois qui sont définies ci-après n'ont de sens que si le quadruplet  $(r, s, t, u)$  est intégralement connu (**Figure A5.7**).

### 1.3.1. Le découpage par grain (loi comportementale expérimentale)

Le découpage par grain est assez intuitif et dépend des conditions d'entrée du modèle comme le nombre et la nature des phases en présence. Plus précisément, il est possible d'affecter à chaque grain une réactivité sous la forme d'une loi d'Arrhenius définie expérimentalement,  $Arr(q)$ . Ainsi, la fréquence totale d'acte d'un grain  $q$ ,  $f_{Tot}(q, r, s, t, u)$ , correspond au produit de cette loi phénoménologique,  $Arr(q)$ , par un terme de pondération,  $k_q(r, s, t, u)$ , qui dépend des voxels constituant l'ensemble des classes d'évènement de niveau hiérarchique inférieur (classe angulaire et voisinages). Cette fréquence totale d'acte du système est alors donnée par la **Relation A5.5** qui découle directement de la **Relation A5.4**.

#### Relation A5.5

$$f_{Tot} = \sum_{q=0}^{N_{grain}} Arr(q) \cdot k_q(r, s, t, u) \quad \text{avec} \quad Arr(q) = k_{0,q} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,q}}{R \cdot T}\right) \cdot P_{O_2}^{n_q}$$

avec :  $f_{Tot}$ , la fréquence totale d'acte du système ;

$k_q(r, s, t, u)$ , la pondération inhérente au grain  $q$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) ;

$N_{grain}$ , le nombre de grains considérés ;

$Arr(q)$ , la loi phénoménologique caractérisant le grain  $q$  ( $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$k_{0,q}$ , le facteur pré-exponentiel relatif à la loi d'Arrhenius caractérisant le grain  $q$  ( $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$E_{a,q}$ , l'énergie d'activation relative à la loi d'Arrhenius caractérisant le grain  $q$  ( $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$n_q$ , l'ordre partiel associé à l'oxygène relatif à la loi d'Arrhenius caractérisant le grain  $q$  ;

$R$ , la constante universelle des gaz parfaits ( $8,314462 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;

$T$ , la température du système (K) ;

$P_{O_2}$ , la pression partielle en oxygène du système (Pa) ;

$q, r, s, t$  et  $u$ , les indices caractérisant les différents niveaux de hiérarchisation.

### 1.3.2. La pondération due à l'anisotropie locale

La notion d'anisotropie locale décrite précédemment constitue le premier sous-niveau de hiérarchisation des voxels. Ce découpage angulaire est réalisé entre  $0^\circ$  (colinéaire à  $\vec{c}$ ) et  $90^\circ$  (orthogonal à  $\vec{c}$ ) avec un pas de  $10^\circ$ . Il permet d'exprimer la pondération inhérente au grain  $q$ ,  $k_q(r, s, t, u)$ , sous la forme d'une somme des produits de la pondération relative à l'évènement  $r$  de la classe angulaire du grain  $q$ ,  $k_{q,r}(s, t, u)$ , par une loi  $L_1(r)$ , traduisant l'évolution de la réactivité en fonction uniquement de l'anisotropie locale (**Relation A5.6**).

**Relation A5.6**

$$k_q(r, s, t, u) = \sum_{r=0}^{N_{angle}} L_1(r) \cdot k_{q,r}(s, t, u)$$

avec :  $k_q(r, s, t, u)$ , la pondération inhérente au grain  $q$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) ;

$L_1(r)$ , la loi de croissance exponentielle normée traduisant la pondération de la réactivité pour une désorientation  $r$  ;

$k_{q,r}(s, t, u)$ , la pondération relative à l'évènement  $r$  de la classe angulaire du grain  $q$  ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) ;

$N_{angle}$ , le nombre de classes angulaires ;

$q, r, s, t$  et  $u$ , les indices caractérisant les différents niveaux de hiérarchisation.

La loi  $L_1(r)$  décrit l'évolution de la réactivité par une croissance exponentielle normée, explicitée par la

**Relation A5.7.** L'identification expérimentale de cette loi n'a pour l'heure jamais été établie dans la littérature, et aucun travail ne traite de l'évolution des propriétés réactionnelles des matériaux carbonés en fonction de leur anisotropie. L'utilisation de cette loi  $L_1(r)$  plutôt qu'une loi affine, n'est alors justifiée que par le facteur d'amortissement qu'elle contient, offrant une grande modularité de l'évolution des propriétés réactionnelles en fonction de l'anisotropie.

**Relation A5.7**

$$L_1(r) = \frac{\exp\left(\frac{r}{\alpha}\right)}{\exp\left(\frac{90}{\alpha}\right)} = \exp\left(\frac{r-90}{\alpha}\right)$$

avec :  $L_1(r)$ , la loi de croissance exponentielle normée traduisant la pondération de la réactivité pour une désorientation  $r$  ;

$r$ , l'angle réalisé entre de le vecteur directeur du grain et le vecteur normal à la surface passant par le voxel  $i$  (en  $^\circ$ ) ;

$\alpha$ , le facteur d'anisotropie ajustable de la loi (en  $^\circ$ ).

Cette loi normée est maximale lorsque l'orientation locale est perpendiculaire à la direction  $\vec{c}$  (**Figure A5.8**). Dès lors que l'orientation s'écarte de l'orthogonalité,  $L_1(r)$  devient inférieure à l'unité, traduisant la diminution de la réactivité locale, diminution contrôlée par le facteur d'anisotropie  $\alpha$ .

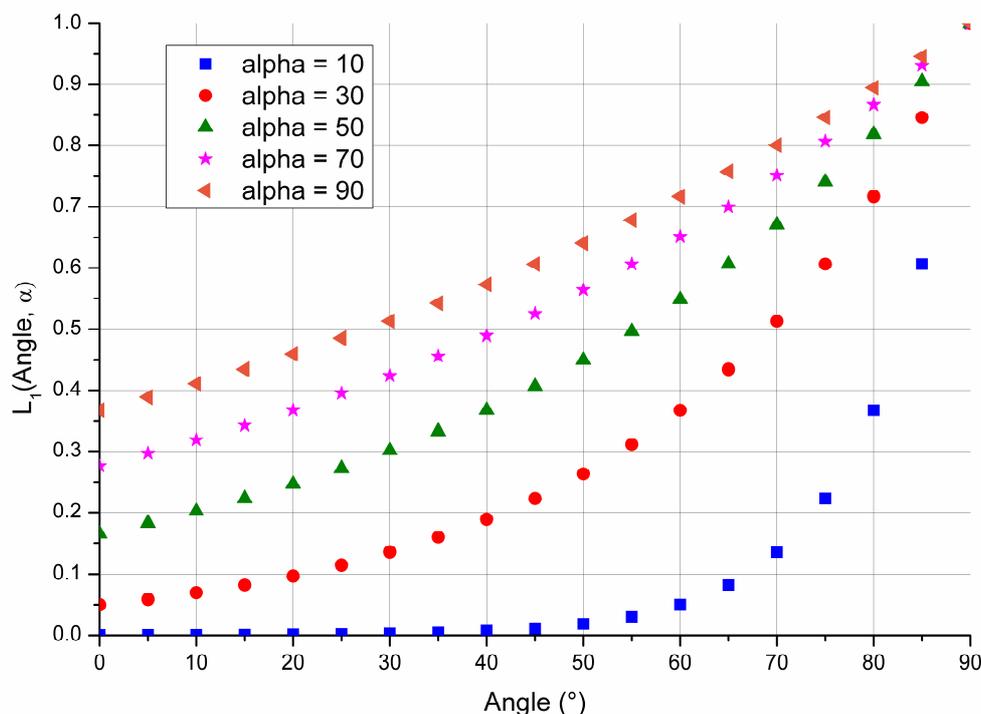


Figure A5.8 : Evolution de la loi  $L_1(r)$  en fonction de l'anisotropie et du facteur d'anisotropie  $\alpha$ .

Enfin, le découpage angulaire schématisé par la Figure A5.7 laisse apparaître deux évènements supplémentaires correspondant aux évènements 100 et 110°. Ces deux évènements supplémentaires servent, dans le cas d'une prise en compte de défauts, aux stockages des voxels les constituants. La valeur de  $L_1(r)$  est alors supérieure à l'unité et permet d'exacerber la réactivité des défauts.

### 1.3.3. Les pondérations successives dues à l'encombrement stérique

Les trois niveaux successifs de hiérarchisation des voxels, représentés schématiquement par la Figure A5.7, est primordial dans la détermination des surfaces réactives. Ils permettent également de tenir compte de l'encombrement stérique responsable d'une évolution de la réactivité. La décroissance de la réactivité locale avec l'augmentation de l'encombrement stérique local, bien que supposée, est tout à fait réaliste, puisqu'il est évident que plus un atome est lié au cœur du matériau, plus l'énergie nécessaire à sa gazéification est importante.

La modification de la réactivité locale induite par la gêne stérique occasionnée par la présence des premiers, seconds et troisièmes voisins est la résultante de l'imbrication des trois lois de décroissances inhérentes à ces trois niveaux de hiérarchisation. Ainsi, la pondération relative à l'évènement  $r$  de la classe angulaire du grain  $q$ ,  $k_{q,r}(s, t, u)$ , est définie par la Relation A5.8. Elle correspond à la somme des produits de la pondération relative à chaque évènement de la classe des premiers voisins,  $k_{q,r,s}(t, u)$ , par une loi  $L_2(s)$ . Cette loi traduit l'évolution de la réactivité en fonction uniquement du nombre de premiers voisins.

Chaque terme de cette sommation est par ailleurs rapporté à la loi traduisant le recul linéique des surfaces,  $\frac{\zeta(s)}{\psi(s)}$  afin d'exprimer dans les bonnes unités, la fréquence totale d'acte,  $f_{Tot}$ .

### Relation A5.8

$$k_{q,r}(s, t, u) = \sum_{s=0}^{N_{octa}} L_2(s) \cdot k_{q,r,s}(t, u) \cdot \frac{\zeta(s)}{\psi(s)}$$

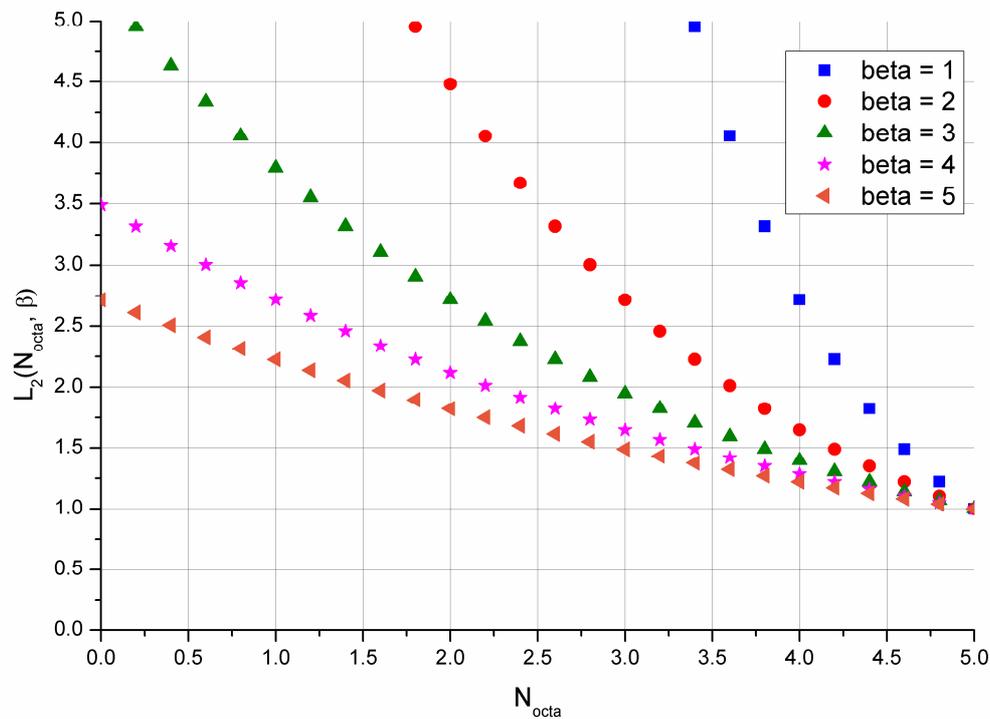
avec :  $k_{q,r}(s, t, u)$ , la pondération relative à l'évènement r de la classe angulaire du grain q ( $\mu\text{m}^{-1}$ ) ;  
 $L_2(s)$ , la loi de pondération de la réactivité en fonction du nombre de voisins octaédriques ;  
 $N_{octa}$ , le nombre de classes premiers voisins ;  
 $k_{q,r,s}(t, u)$ , la pondération relative à l'évènement s de la classe des premiers voisin de l'évènement r de la classe angulaire du grain q ;  
 $\frac{\zeta(s)}{\psi(s)}$ , la fonction caractérisant le recul linéique des surfaces en fonction du nombre de premiers voisins, s ( $\mu\text{m}^{-1}$ ).

En ce qui concerne la loi  $L_2(s)$ , pondérant la réactivité en fonction de la gêne stérique occasionnée par les voisins octaédriques uniquement, la littérature ne mentionne aucune donnée la concernant. Le choix d'une loi de décroissance exponentielle a été fait pour les mêmes raisons qui ont motivés le choix de la loi  $L_1(r)$ . Cette loi, décrite par la **Relation A5.9**, décroît avec l'augmentation de l'encombrement stérique engendré les voisins octaédriques. Elle vaut 1 dans le cas d'un encombrement à 5 voisins octaédriques qui correspond à une surface quasiment plane. En dessous de cet encombrement particulier, la réactivité est accrue du fait de la diminution de la gêne stérique. Cette évolution est par ailleurs rendue modulable par l'utilisation du facteur d'encombrement stérique  $\beta$  (**Figure A5.9**).

### Relation A5.9

$$L_2(s) = \exp\left(\frac{(5-s)}{\beta}\right)$$

avec :  $L_2(s)$ , la loi de décroissance exponentielle normée traduisant la pondération de la réactivité en fonction de l'environnement s ;  
 $s$ , le nombre de premiers voisins ;  
 $\beta$ , le facteur d'encombrement stérique ajustable de la loi  $\beta \in ]0, 6[$ .



**Figure A5.9 :** Evolution de la loi  $L_2(s)$  en fonction du nombre de voisins octaédriques et du facteur d'engorgement stérique  $\beta$ .

La pondération  $k_{q,r,s}(t, u)$  est à son tour exprimée comme la somme des produits de la pondération induite par les différents évènements de la classe des seconds voisins par une loi décrivant la décroissance de la réactivité en fonction du nombre de seconds voisins,  $L_3(t)$  (**Relation A5.10**).

#### Relation A5.10

$$k_{q,r,s}(t, u) = \sum_{t=0}^{N_{nd}} L_3(t) \cdot k_{q,r,s,t}(u) \quad \text{avec} \quad L_3(t) = \exp\left(\frac{(8-t)}{\gamma}\right)$$

avec :  $k_{q,r,s}(t, u)$ , la pondération relative à l'évènement  $s$  de la classe des premiers voisins de l'évènement  $r$  de la classe angulaire du grain  $q$  ;

$L_3(t)$ , la loi de pondération de la réactivité en fonction du nombre de seconds voisins ;

$t$ , le nombre de seconds voisins ;

$\gamma$ , le facteur d'amortissement ajustable de la loi  $L_3(t)$   $\gamma \in ]0, 12[$ .

$N_{nd}$ , le nombre d'évènement contenus dans la classe des seconds voisins ;

$k_{q,r,s,t}(u)$ , la pondération relative à l'évènement  $t$  de la classe des seconds voisins de l'évènement  $s$  de la classe des premiers voisins de l'évènement  $r$  de la classe angulaire du grain  $q$ .

La **Relation A5.10** fait enfin apparaître la dernière pondération,  $k_{q,r,s,t}(u)$ , qui correspond à la somme des pondérations induites par les divers évènements de la classe des troisièmes voisins. Elle est décrite par la **Relation A5.11**. A ce stade, la connaissance des indices  $q, r, s, t$  et  $u$  aboutit à une liste de voxels triée par

identifiant croissant. Le nombre de voxels contenus dans cette liste est alors représenté dans la **Relation A5.11** par la fonction  $N_{q,r,s,t}(u)$ .

### Relation A5.11

$$k_{q,r,s,t}(u) = \sum_{u=0}^{N_{rd}} L_4(u) \cdot N_{q,r,s,t}(u) \quad \text{avec} \quad L_4(u) = \exp\left(\frac{(4-u)}{\delta}\right)$$

avec :  $k_{q,r,s,t}(u)$ , la pondération totale inhérente aux éléments contenus dans les différents évènements de la classe des troisièmes voisins ;

$L_4(u)$ , la loi de pondération de la réactivité en fonction du nombre de troisièmes voisins ;

$u$ , le nombre de troisièmes voisins ;

$\delta$ , le facteur d'amortissement ajustable de la loi  $L_4(u)$   $\gamma \in ]0, 8[$ .

$N_{rd}$ , le nombre d'évènement contenus dans la classe des seconds voisins ;

$N_{q,r,s,t}(u)$ , le nombre de voxel contenu dans la liste définit par les indices  $q, r, s, t$  et  $u$ .

De la même manière que pour la loi  $L_2(s)$ , les lois  $L_3(t)$  et  $L_4(u)$  ne sont pas issues de la littérature. Elles valent 1 pour des encombrements particuliers correspondant à une surface plane.

#### 1.3.4. Expression de la fréquence totale d'acte : $f_{Tot}$

L'expression des différentes pondérations mises en jeu autorise désormais une réécriture plus complète de la **Relation A5.5**. L'expression analytique utilisée dans le modèle pour exprimer la fréquence totale d'acte du système,  $f_{Tot}$ , est alors décrite par la **Relation A5.12**.

### Relation A5.12

$$f_{Tot} = \sum_{q=0}^{N_{grain}} \left[ Arr(q) \sum_{r=0}^{N_{angle}} \sum_{s=0}^{N_{octa}} \sum_{t=0}^{N_{nd}} \sum_{u=0}^{N_{rd}} \left( L_1(r) \cdot L_2(s) \cdot L_3(t) \cdot L_4(u) \cdot N(q, r, s, t, u) \cdot \frac{\zeta(s)}{\psi(s)} \right) \right]$$

Toutefois, dans la mesure où l'influence des seconds et troisièmes voisins est introduite dans le calcul de l'anisotropie, et qu'il ne perturbe que très faiblement la surface réactive, la masse qui en découle et le recul linéique des surfaces, les lois  $L_3(t)$  et  $L_4(u)$  ne seront pas prises en compte dans l'expression globale du  $f_{Tot}$  (i.e.  $L_3(t) = 1$  et  $L_4(u) = 1$ ) (**Relation A5.13**).

### Relation A5.13

$$f_{tot} = \sum_{q=0}^{N_{grain}} \left[ Arr(q) \sum_{r=0}^{N_{angle}} \sum_{s=0}^{N_{octa}} \sum_{t=0}^{N_{nd}} \sum_{u=0}^{N_{rd}} \left( L_1(r) \cdot L_2(s) \cdot N(q, r, s, t, u) \cdot \frac{\zeta(s)}{\psi(s)} \right) \right]$$

## 1.4. Evolution du système (Etape 4 et 5)

### 1.4.1. Discrimination du voxel

La connaissance de ces différentes classes d'évènements permet de mieux appréhender l'enchaînement des tirages aléatoires aboutissant au choix d'un voxel responsable de l'évolution du système. Ainsi, en plus du tirage aléatoire nécessaire à l'incrémentation du temps KMC (**Etape 3**), la sélection d'un tel voxel nécessite 6 tirages aléatoires correspondant (**Etape 4**) :

- Au tirage aléatoire du nombre  $Q$ , uniformément réparti sur  $[0, f_{Tot}]$  afin de sélectionner un grain,  $q$  ( $_{pos\_r\_grain}$ ), du système. Ce tirage aléatoire n'a pas lieu lorsqu'il n'y a qu'un seul grain ;
- Au tirage aléatoire du nombre  $R$ , uniformément réparti sur  $[0, f_{Tot, q}(r, s, t, u)]$  afin de déterminer un évènement,  $r$  ( $_{pos\_r\_angle}$ ), de la classe angulaire ;
- Au tirage aléatoire du nombre  $S$ , uniformément réparti sur  $[0, k_{q, r}(s, t, u)]$  afin de déterminer un évènement,  $s$  ( $_{pos\_r\_octa}$ ), de la classe des premiers voisins ;
- Au tirage aléatoire du nombre  $T$ , uniformément réparti sur  $[0, k_{q, r, s}(t, u)]$  afin de déterminer un évènement,  $t$  ( $_{pos\_r\_nd}$ ), de la classe des seconds voisins ;
- Au tirage aléatoire du nombre  $U$ , uniformément réparti sur  $[0, k_{q, r, s, t}(u)]$  afin de déterminer un évènement,  $u$  ( $_{pos\_r\_rd}$ ), de la classe des troisièmes voisins ;
- Au tirage aléatoire du nombre  $V$ , uniformément réparti sur  $[0, N_{q, r, s, t}(u)]$  afin de déterminer le voxel,  $v$  ( $_{pos\_r\_pixel}$ ), qui fera évoluer le système.

Le recours aux fréquences cumulées est indispensable afin de convertir les divers tirages aléatoires en nombre entier caractérisant un évènement particulier. Ainsi, en considérant le tirage aléatoire  $X$  uniformément réparti sur  $[0, k_{Tot}]$  ainsi que la fréquence cumulée,  $S_x$ , définie par la **Relation A5.14**, si  $X$  appartient à  $]S_x, S_{x+1}]$ , alors l'évènement de la classe d'évènements où a été réalisé le tirage aléatoire correspond à l'entier  $x$ .

#### Relation A5.14

$$S_x = \sum_{j=0}^x k_j$$

avec :  $S_x$ , la somme partielle de  $f_j$  pour  $j \leq x$  ;

$k_j$ , la pondération associée à l'évènement  $j$  de la classe d'évènement où est réalisé le tirage aléatoire.

### 1.4.2. Evolution du système

Cette succession de tirages aléatoires aboutit au final à l'obtention d'un voxel de surface. Ce voxel est localisable par les coordonnées (q, r, s, t, u, v) dans la collection  $tab\_grain(q).\_coll\_pixel\_surface(r)(s)(t)(u)(v)$ . Une fois défini, ce voxel de surface est transféré vers la phase fluide. La surface totale ( $\_surface\_tot$ ) ainsi que la masse totale associée ( $\_masse\_surface$ ) sont respectivement décrémentées de la surface et de la masse de ce voxel. Ce voxel étant relié au reste du matériau, il se peut, dans certain cas, qu'une fraction de sa masse appartienne encore à la masse totale du cœur du matériau ( $\_masse\_coeur$ ). Dans ce cas, cette masse est retirée de la masse totale du cœur du matériau. Consécutivement à la disparition de ce voxel ( $\_pos\_r\_pixel$ ), la mise à jour du système est réalisée très localement sur l'ensemble des voisins du voxel oxydé (premiers, seconds et troisièmes voisins) par l'intermédiaire de la fonction globale  $modif\_voisin()$ . Cette mise à jour, constituant l'**Etape 5** de l'algorithme, nécessite alors la prise en compte des cas suivants :

- Le voisin est un voxel de cœur découvert par le départ de  $\_pos\_r\_pixel$ . Son attachement au cœur du matériau est trop important pour qu'il fasse parti intégrante de la surface. Toutefois, bien qu'il ne soit pas transféré dans la collection des voxels de surface, il contribue en fonction de son environnement à une mise à jour de la surface totale ainsi que des différentes masses ;
- Le voisin est un voxel de cœur qui migre vers la surface à la suite du départ de  $\_pos\_r\_pixel$ . Son environnement est déterminé en testant l'existence de tous ses voisins et son anisotropie est calculée. Il est inséré de manière ordonnée dans la liste  $tab\_grain(q).\_coll\_pixel\_surface(r)(s)(t)(u)$  adéquate. En fonction de l'environnement la surface et les différentes masses sont actualisées ;
- Le voisin est un voxel de surface et son environnement ainsi que son anisotropie locale ont été modifiés par le départ de  $\_pos\_r\_pixel$ . Ces paramètres sont recalculés et ce voisin est transféré dans la liste  $tab\_grain(q).\_coll\_pixel\_surface(r)(s)(t)(u)$  adéquate. En fonction de l'environnement la surface et les différentes masses sont actualisées.

### 1.5. Calcul et incrémentation du temps KMC (Etape 6)

La détermination de la fréquence totale du système,  $f_{Tot}$ , à la suite de chaque évolution du système par l'intermédiaire de la **Relation A5.13**, autorise le calcul de l'incrément de temps indispensable à la discrétisation dans le temps des réponses du modèle (**Relation A5.15**).

**Relation A5.15**

$$\Delta t = \frac{-\ln(P)}{f_{Tot}}$$

avec :  $\Delta t$ , l'incrément de temps KMC (s) ;

$P$ , un nombre aléatoirement tiré avec une distribution uniforme dans ]0 ;1[ ;

$f_{Tot}$ , la fréquence totale ( $s^{-1}$ ).

**1.6. Conditions d'arrêt : Etape 7**

Les conditions d'arrêt implantées dans le modèle correspondent aux deux possibilités suivantes :

- La première correspond tout simplement au nombre d'itérations d'oxydation défini avant chaque calcul ;
- La seconde dépend du nombre de voxels restants. Ainsi, si le nombre de voxels devient inférieur à 10 % du nombre total de voxels alors le calcul est stoppé.

## 2. : Résultats de modélisation *Influence des facteurs ( $R_v$ , $\alpha$ , $\beta$ ) sur la morphologie : Cas isotrope*

### 2.1. Résultats qualitatifs : Evolution de la morphologie

Les sept tableaux suivants reprennent l'ensemble des résultats morphologiques obtenus à l'issue de cette étude après 1 000 000 itérations.

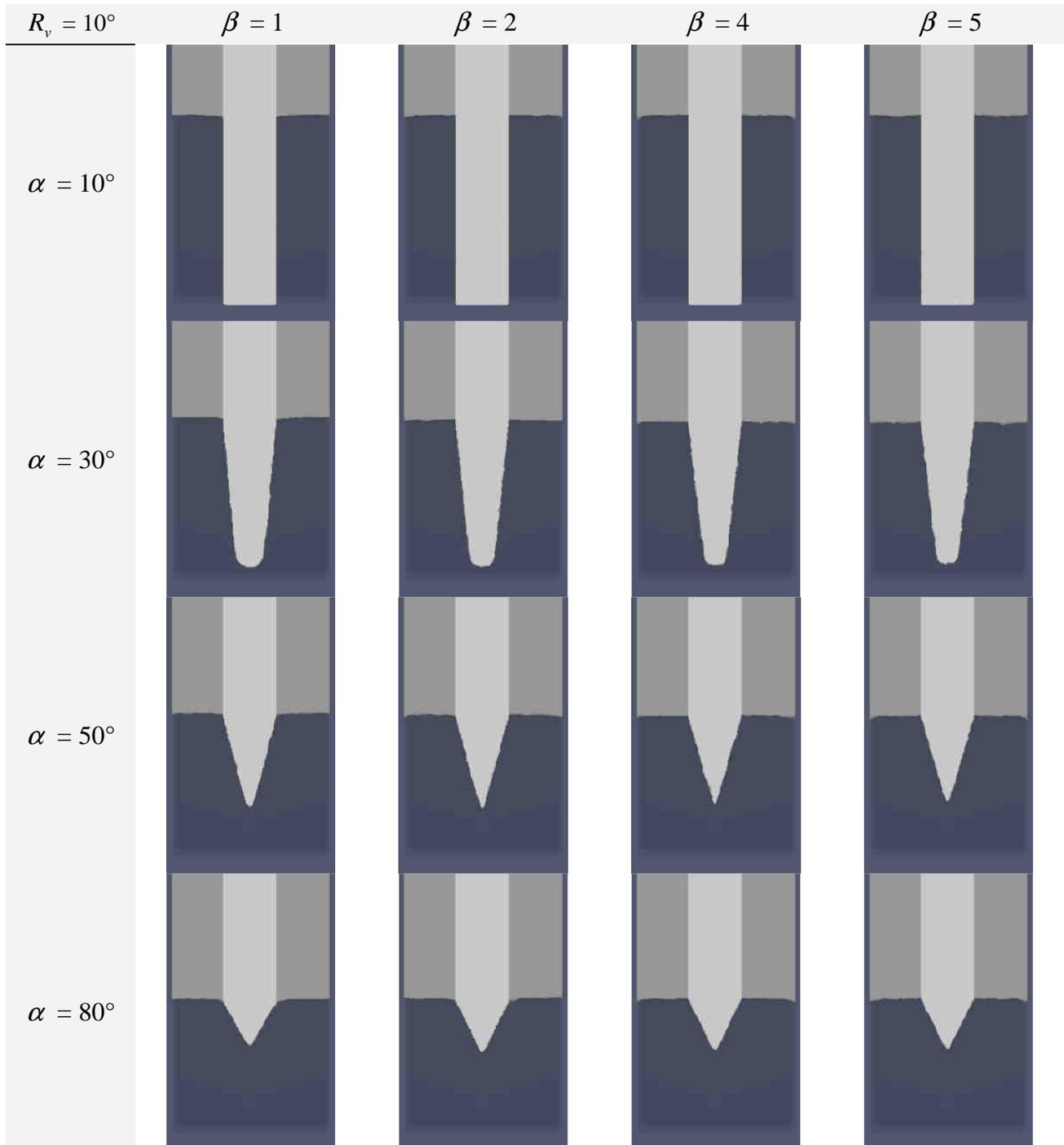


Tableau A5.2 : Récapitulatif des morphologies obtenues après 1 000 000 d'itérations : cas  $R_v = 10^\circ$ .

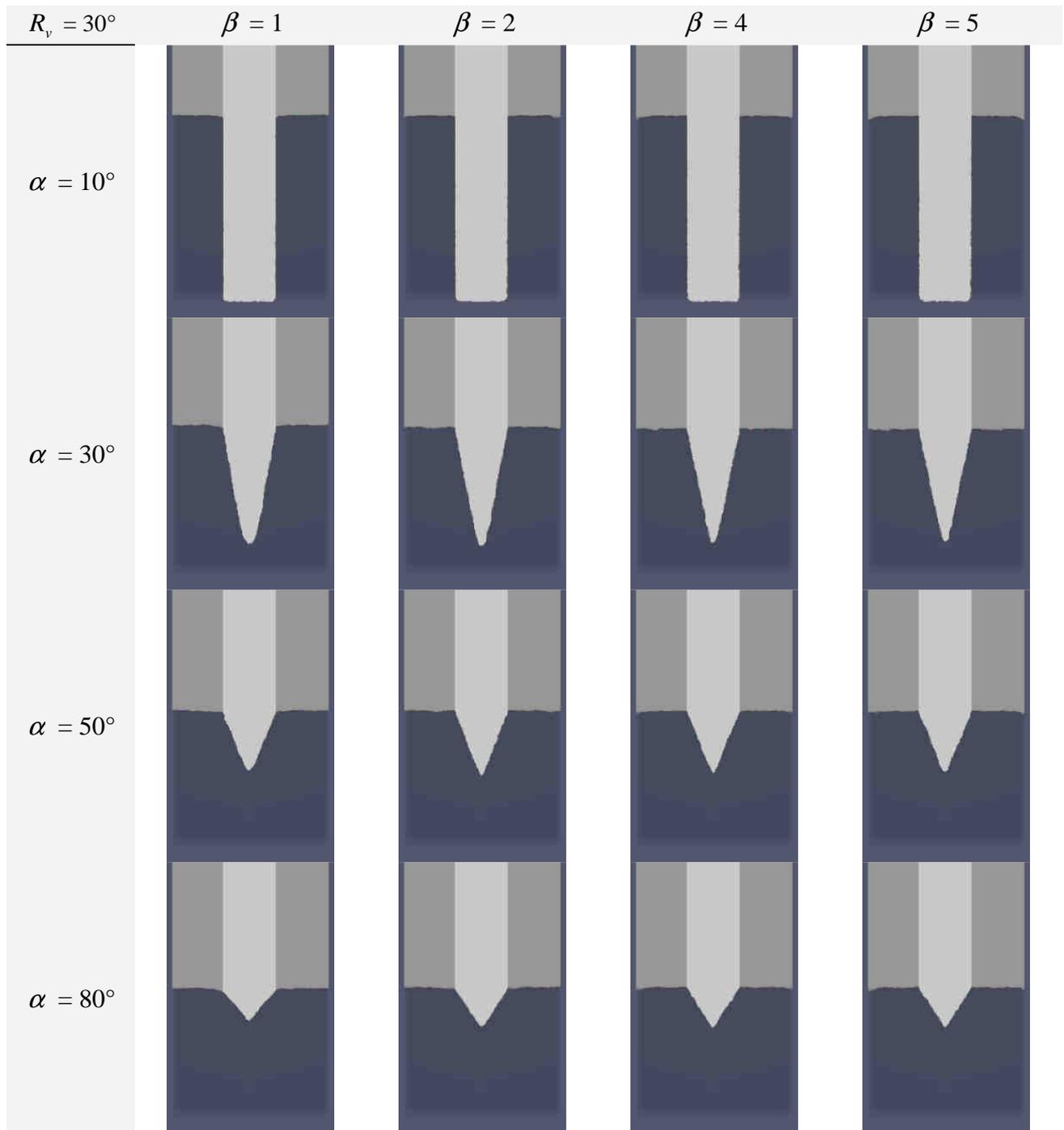


Tableau A5.3 : Récapitulatif des morphologies obtenues après 1 000 000 d'itérations : cas  $R_v = 30^\circ$ .

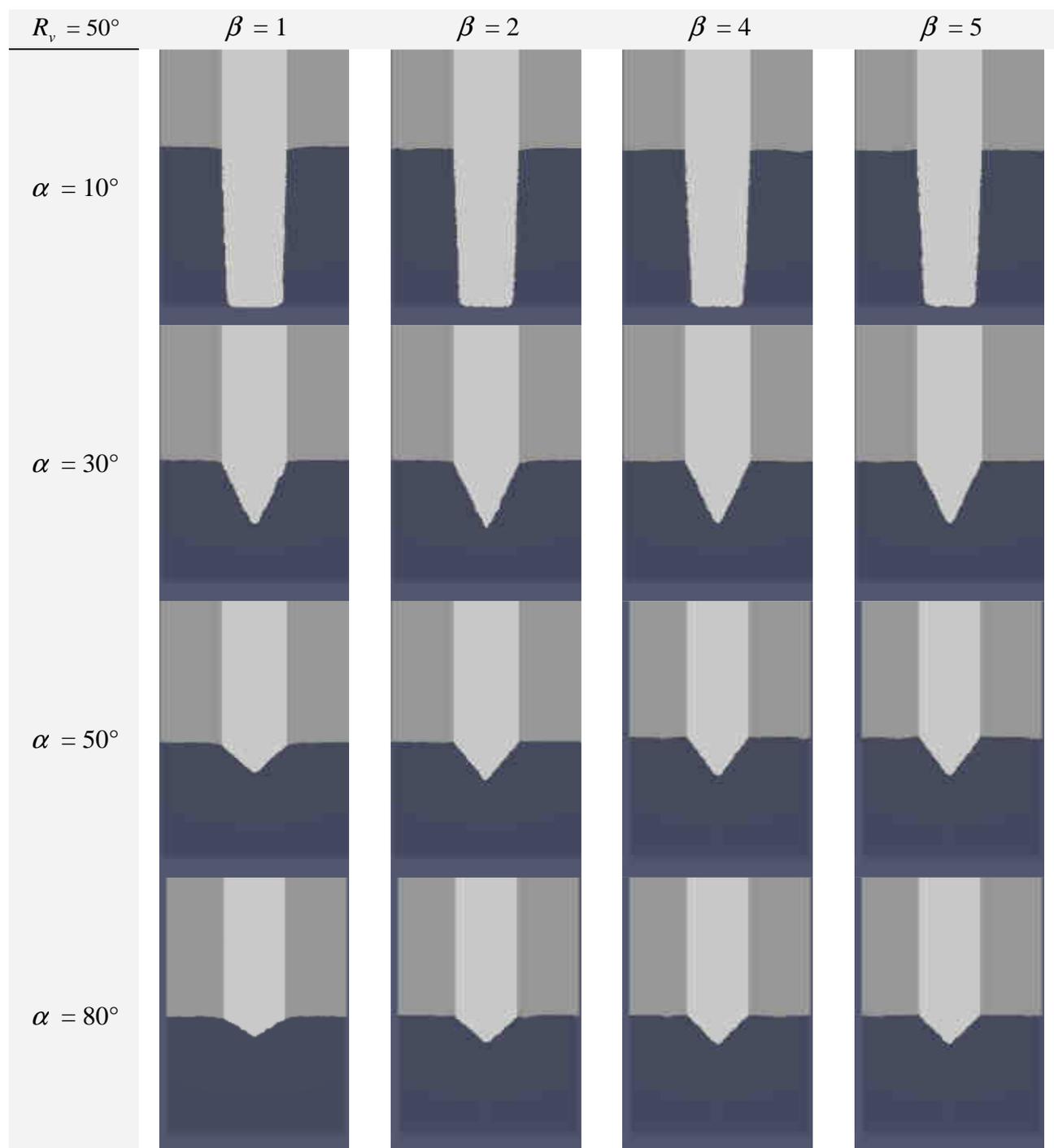


Tableau A5.4 : Récapitulatif des morphologies obtenues après 1 000 000 d'itérations : cas  $R_v = 50^\circ$ .

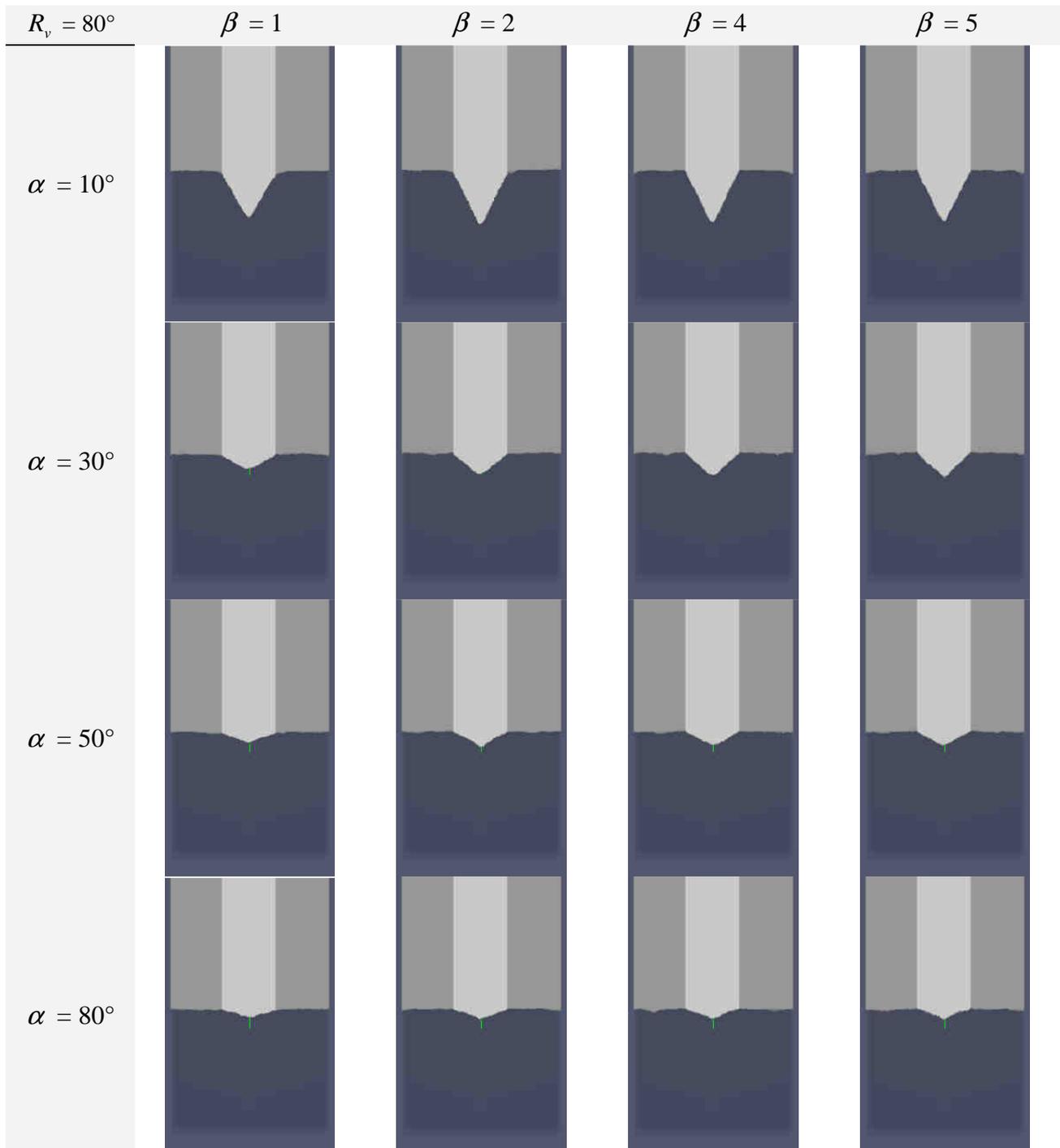


Tableau A5.5 : Récapitulatif des morphologies obtenues après 1 000 000 d'itérations : cas  $R_v = 80^\circ$ .

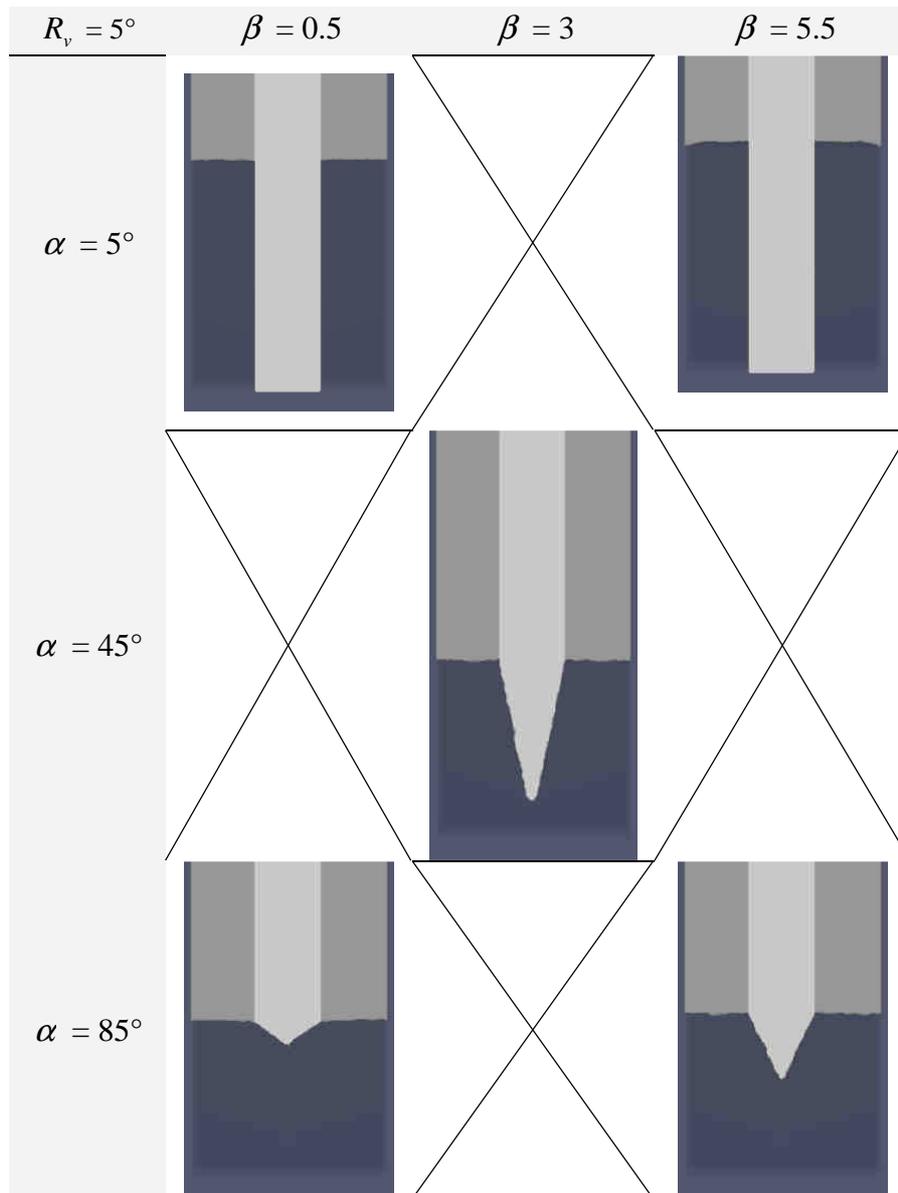


Tableau A5.6 : Récapitulatif des morphologies obtenues après 1 000 000 d'itérations : cas  $R_v = 5^\circ$ .

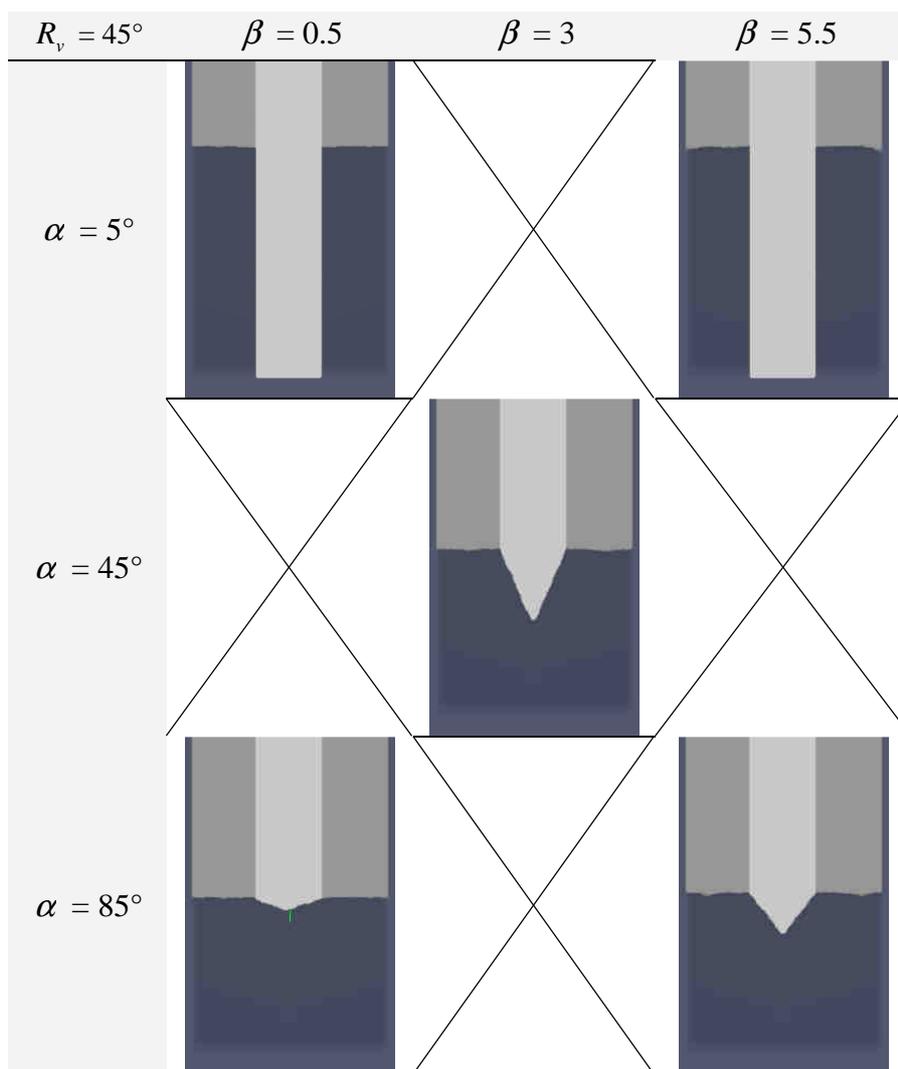


Tableau A5.7 : Récapitulatif des morphologies obtenues après 1 000 000 d'itérations : cas  $R_v = 45^\circ$ .

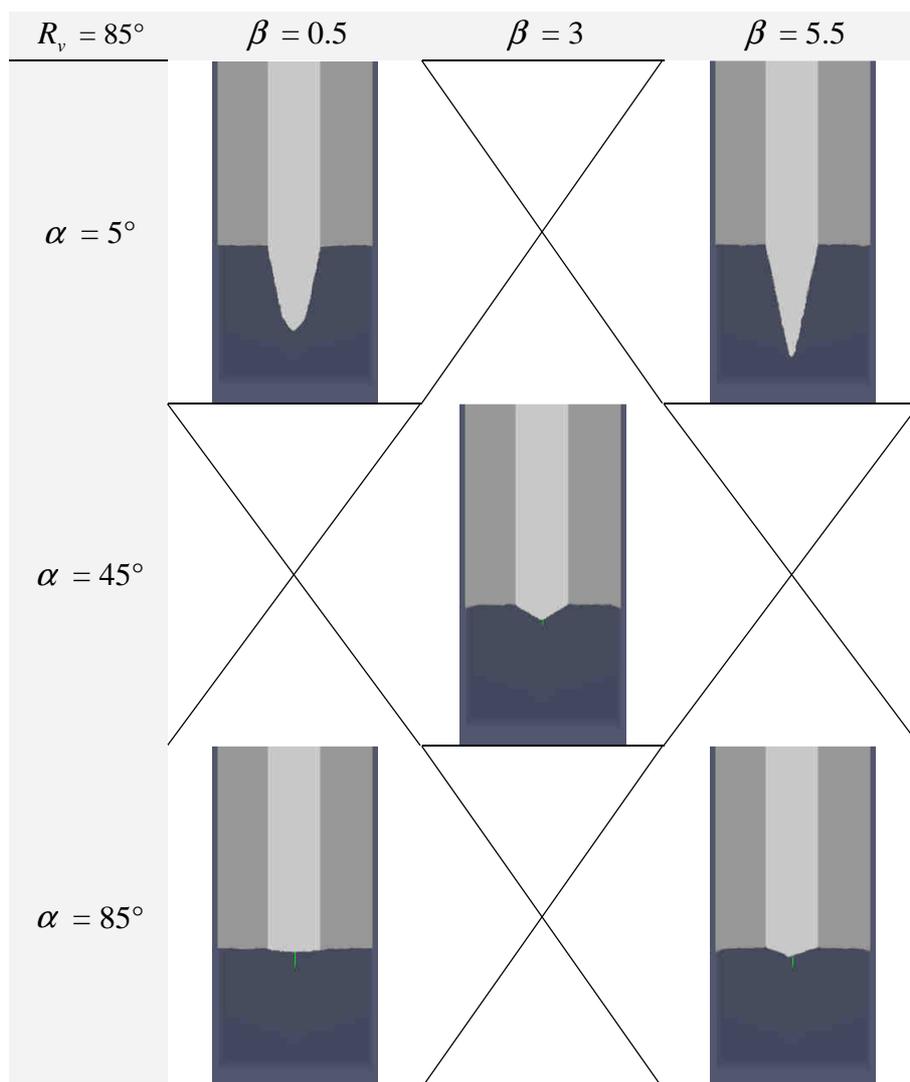


Tableau A5.8 : Récapitulatif des morphologies obtenues après 1 000 000 d'itérations : cas  $R_v = 85^\circ$ .

## 2.2. Résultats quantitatifs : Descriptions des plans d'expériences

### 2.2.1. Résultats globaux

Cette partie reprend l'ensemble des résultats obtenus pour les deux réponses angulaires  $\theta_{analytique}$  et  $\theta_{mesuré}$  (Tableau A5.9) de même que la résolution par les moindres carrés du plan d'expérience sur ces mêmes réponses (Parties 2.2.2 et 2.2.3).

$R_v$	$\alpha$	$\beta$	$R_{F, calculée}$	$R_{v, calculée}$	$\frac{R_{v, calculée}}{R_{F, calculée}}$	$\theta_{analytique}$	$\theta_{mesuré}$	$\Delta\theta$
10	10	1	$9.14 \cdot 10^{22}$	$1.19 \cdot 10^{19}$	$1.30 \cdot 10^{-4}$	89.99	90.00	0.01
10	10	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$1.33 \cdot 10^{20}$	$2.41 \cdot 10^{-4}$	89.99	90.00	0.01
10	10	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$4.47 \cdot 10^{20}$	$3.52 \cdot 10^{-4}$	89.98	90.00	0.02
10	10	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$5.80 \cdot 10^{20}$	$3.89 \cdot 10^{-4}$	89.98	90.00	0.02
10	30	1	$9.13 \cdot 10^{22}$	$8.91 \cdot 10^{21}$	$9.76 \cdot 10^{-2}$	84.40	84.87	0.46
10	30	2	$1.27 \cdot 10^{24}$	$1.54 \cdot 10^{23}$	$1.22 \cdot 10^{-1}$	83.02	84.26	1.24

10	30	4	$5.54 \cdot 10^{23}$	$6.08 \cdot 10^{22}$	$1.10 \cdot 10^{-1}$	83.70	83.79	0.09
10	30	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$1.86 \cdot 10^{23}$	$1.25 \cdot 10^{-1}$	82.83	83.35	0.52
10	50	1	$9.14 \cdot 10^{22}$	$2.46 \cdot 10^{22}$	$2.69 \cdot 10^{-1}$	74.37	75.42	1.05
10	50	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$1.54 \cdot 10^{23}$	$2.79 \cdot 10^{-1}$	73.82	75.09	1.26
10	50	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$3.77 \cdot 10^{23}$	$2.97 \cdot 10^{-1}$	72.74	74.33	1.59
10	50	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$4.48 \cdot 10^{23}$	$3.01 \cdot 10^{-1}$	72.48	73.68	1.20
10	80	1	$9.14 \cdot 10^{22}$	$4.62 \cdot 10^{22}$	$5.06 \cdot 10^{-1}$	59.62	59.95	0.33
10	80	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$2.54 \cdot 10^{23}$	$4.58 \cdot 10^{-1}$	62.73	63.58	0.85
10	80	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$5.94 \cdot 10^{23}$	$4.68 \cdot 10^{-1}$	62.12	64.11	2.00
10	80	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$7.03 \cdot 10^{23}$	$4.71 \cdot 10^{-1}$	61.88	63.78	1.91
30	10	1	$9.13 \cdot 10^{22}$	$1.83 \cdot 10^{20}$	$2.00 \cdot 10^{-3}$	89.89	90.00	0.11
30	10	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$1.69 \cdot 10^{21}$	$3.05 \cdot 10^{-3}$	89.83	89.73	0.09
30	10	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$5.03 \cdot 10^{21}$	$3.96 \cdot 10^{-3}$	89.77	89.74	0.03
30	10	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$6.43 \cdot 10^{21}$	$4.32 \cdot 10^{-3}$	89.75	89.74	0.01
30	30	1	$9.14 \cdot 10^{22}$	$1.69 \cdot 10^{22}$	$1.85 \cdot 10^{-1}$	79.36	79.95	0.59
30	30	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$1.10 \cdot 10^{23}$	$1.98 \cdot 10^{-1}$	78.59	79.07	0.48
30	30	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$2.73 \cdot 10^{23}$	$2.15 \cdot 10^{-1}$	77.59	78.17	0.58
30	30	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$3.26 \cdot 10^{23}$	$2.19 \cdot 10^{-1}$	77.34	78.21	0.87
30	50	1	$9.14 \cdot 10^{22}$	$3.70 \cdot 10^{22}$	$4.05 \cdot 10^{-1}$	66.14	67.85	1.71
30	50	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$2.14 \cdot 10^{23}$	$3.86 \cdot 10^{-1}$	67.27	68.45	1.18
30	50	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$5.12 \cdot 10^{23}$	$4.03 \cdot 10^{-1}$	66.27	67.75	1.48
30	50	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$6.05 \cdot 10^{23}$	$4.06 \cdot 10^{-1}$	66.03	67.46	1.43
30	80	1	$9.15 \cdot 10^{22}$	$6.02 \cdot 10^{22}$	$6.58 \cdot 10^{-1}$	48.88	48.67	0.21
30	80	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$3.13 \cdot 10^{23}$	$5.65 \cdot 10^{-1}$	55.57	56.88	1.31
30	80	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$7.13 \cdot 10^{23}$	$5.62 \cdot 10^{-1}$	55.84	58.05	2.21
30	80	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$8.41 \cdot 10^{23}$	$5.64 \cdot 10^{-1}$	55.66	57.71	2.04
50	10	1	$9.13 \cdot 10^{22}$	$2.37 \cdot 10^{21}$	$2.60 \cdot 10^{-2}$	88.51	88.79	0.27
50	10	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$1.69 \cdot 10^{22}$	$3.05 \cdot 10^{-2}$	88.25	88.36	0.11
50	10	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$4.39 \cdot 10^{22}$	$3.46 \cdot 10^{-2}$	88.02	88.06	0.04
50	10	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$5.31 \cdot 10^{22}$	$3.56 \cdot 10^{-2}$	87.96	88.05	0.09
50	30	1	$9.13 \cdot 10^{22}$	$3.22 \cdot 10^{22}$	$3.52 \cdot 10^{-1}$	69.36	70.88	1.51
50	30	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$1.92 \cdot 10^{23}$	$3.47 \cdot 10^{-1}$	69.70	70.09	0.40
50	30	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$4.62 \cdot 10^{23}$	$3.64 \cdot 10^{-1}$	68.67	70.10	1.43
50	30	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$5.48 \cdot 10^{23}$	$3.68 \cdot 10^{-1}$	68.42	70.56	2.14
50	50	1	$9.14 \cdot 10^{22}$	$5.75 \cdot 10^{22}$	$6.29 \cdot 10^{-1}$	51.03	50.40	0.64
50	50	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$3.01 \cdot 10^{23}$	$5.43 \cdot 10^{-1}$	57.13	58.97	1.84
50	50	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$6.88 \cdot 10^{23}$	$5.41 \cdot 10^{-1}$	57.23	58.67	1.43
50	50	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$8.12 \cdot 10^{23}$	$5.45 \cdot 10^{-1}$	56.97	58.56	1.59
50	80	1	$9.14 \cdot 10^{22}$	$7.19 \cdot 10^{22}$	$7.87 \cdot 10^{-1}$	38.14	36.14	2.00
50	80	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$3.81 \cdot 10^{23}$	$6.87 \cdot 10^{-1}$	46.60	46.95	0.34
50	80	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$8.50 \cdot 10^{23}$	$6.69 \cdot 10^{-1}$	48.01	50.37	2.36
50	80	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$9.95 \cdot 10^{23}$	$6.68 \cdot 10^{-1}$	48.11	50.06	1.95
80	10	1	$9.14 \cdot 10^{22}$	$4.63 \cdot 10^{22}$	$5.07 \cdot 10^{-1}$	59.57	59.82	0.25
80	10	2	$5.54 \cdot 10^{23}$	$2.54 \cdot 10^{23}$	$4.58 \cdot 10^{-1}$	62.71	64.09	1.38
80	10	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$5.94 \cdot 10^{23}$	$4.68 \cdot 10^{-1}$	62.12	63.85	1.73
80	10	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$7.02 \cdot 10^{23}$	$4.71 \cdot 10^{-1}$	61.88	63.61	1.73
80	30	1	$9.14 \cdot 10^{22}$	$7.90 \cdot 10^{22}$	$8.64 \cdot 10^{-1}$	30.24	29.21	1.03
80	30	2	$5.55 \cdot 10^{23}$	$4.32 \cdot 10^{23}$	$7.78 \cdot 10^{-1}$	38.90	37.95	0.95
80	30	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$9.67 \cdot 10^{23}$	$7.59 \cdot 10^{-1}$	40.59	42.89	2.30
80	30	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$1.13 \cdot 10^{24}$	$7.59 \cdot 10^{-1}$	40.59	43.50	2.92
80	50	1	$9.14 \cdot 10^{22}$	$8.45 \cdot 10^{22}$	$9.24 \cdot 10^{-1}$	22.42	20.22	2.20
80	50	2	$5.55 \cdot 10^{23}$	$4.85 \cdot 10^{23}$	$8.73 \cdot 10^{-1}$	29.15	29.09	0.06
80	50	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$1.10 \cdot 10^{24}$	$8.67 \cdot 10^{-1}$	29.88	29.72	0.17
80	50	5	$1.49 \cdot 10^{24}$	$1.30 \cdot 10^{24}$	$8.70 \cdot 10^{-1}$	29.54	28.52	1.02
80	80	1	$9.16 \cdot 10^{22}$	$8.73 \cdot 10^{22}$	$9.53 \cdot 10^{-1}$	17.56	16.39	1.17

80	80	2	$5.56 \cdot 10^{23}$	$5.15 \cdot 10^{23}$	$9.26 \cdot 10^{-1}$	22.21	20.80	1.41
80	80	4	$1.27 \cdot 10^{24}$	$1.18 \cdot 10^{24}$	$9.28 \cdot 10^{-1}$	21.89	20.96	0.93
80	80	5	$1.50 \cdot 10^{24}$	$1.39 \cdot 10^{24}$	$9.29 \cdot 10^{-1}$	21.71	24.61	2.90
5	5	0.5	$1.88 \cdot 10^{21}$	$3.40 \cdot 10^{12}$	$1.81 \cdot 10^{-9}$	90.00	90.00	0.00
45	5	0.5	$1.88 \cdot 10^{21}$	$1.52 \cdot 10^{16}$	$8.12 \cdot 10^{-6}$	90.00	90.00	0.00
85	5	0.5	$1.88 \cdot 10^{21}$	$4.48 \cdot 10^{20}$	$2.39 \cdot 10^{-1}$	76.19	78.98	2.79
5	5	5.5	$1.58 \cdot 10^{24}$	$2.72 \cdot 10^{16}$	$1.72 \cdot 10^{-8}$	90.00	90.00	0.00
45	5	5.5	$1.58 \cdot 10^{24}$	$8.50 \cdot 10^{19}$	$5.39 \cdot 10^{-5}$	90.00	90.00	0.00
85	5	5.5	$1.58 \cdot 10^{24}$	$3.47 \cdot 10^{23}$	$2.20 \cdot 10^{-1}$	77.29	78.32	1.04
5	45	3	$9.70 \cdot 10^{23}$	$2.02 \cdot 10^{23}$	$2.08 \cdot 10^{-1}$	77.97	78.50	0.53
45	45	3	$9.70 \cdot 10^{23}$	$4.11 \cdot 10^{23}$	$4.24 \cdot 10^{-1}$	64.90	67.12	2.22
85	45	3	$9.71 \cdot 10^{23}$	$8.23 \cdot 10^{23}$	$8.48 \cdot 10^{-1}$	32.02	32.34	0.32
5	85	0.5	$1.87 \cdot 10^{21}$	$1.44 \cdot 10^{21}$	$7.71 \cdot 10^{-1}$	39.55	35.63	3.92
45	85	0.5	$1.87 \cdot 10^{21}$	$1.71 \cdot 10^{21}$	$9.14 \cdot 10^{-1}$	23.98	21.27	2.71
85	85	0.5	$1.87 \cdot 10^{21}$	$1.85 \cdot 10^{21}$	$9.89 \cdot 10^{-1}$	8.46	7.61	0.85
5	85	5.5	$1.58 \cdot 10^{24}$	$7.15 \cdot 10^{23}$	$4.53 \cdot 10^{-1}$	63.06	64.08	1.02
45	85	5.5	$1.58 \cdot 10^{24}$	$9.95 \cdot 10^{23}$	$6.30 \cdot 10^{-1}$	50.96	52.55	1.59
85	85	5.5	$1.58 \cdot 10^{24}$	$1.48 \cdot 10^{24}$	$9.34 \cdot 10^{-1}$	20.87	20.17	0.70

**Tableau A5.9 : Récapitulatif des réponses  $\theta_{analytique}$  et  $\theta_{mesuré}$  obtenues lors de l'étude de l'influence des facteurs  $(R_v, \alpha, \beta)$  sur la morphologie : Cas isotrope.**

Toutes ces réponses autorisent enfin la résolution du système décrit par la **Relation A4.3 de l'Annexe 3**. Les résumés des ajustements par la méthode des moindres carrés pour chacune des trois réponses sont présentés ci-après. Ils se composent de manière identique et contiennent :

- Un résumé global de l'ajustement ;
- Une analyse de la variance ;
- Une estimation des coefficients triés avec une étude de sensibilité ;
- Une expression analytique des réponses sous les formes décrites par la **Relation A5.16** :

#### Relation A5.16

$$\begin{cases} \theta_{analytique} = a_0^a + a_1^a \cdot R_v + a_2^a \cdot \alpha + a_3^a \cdot \beta + a_{11}^a \cdot R_v^2 + a_{22}^a \cdot \alpha^2 + a_{33}^a \cdot \beta^2 + a_{12}^a \cdot R_v \cdot \alpha + a_{13}^a \cdot R_v \cdot \beta + a_{23}^a \cdot \alpha \cdot \beta \\ \theta_{mesuré} = a_0^m + a_1^m \cdot R_v + a_2^m \cdot \alpha + a_3^m \cdot \beta + a_{11}^m \cdot R_v^2 + a_{22}^m \cdot \alpha^2 + a_{33}^m \cdot \beta^2 + a_{12}^m \cdot R_v \cdot \alpha + a_{13}^m \cdot R_v \cdot \beta + a_{23}^m \cdot \alpha \cdot \beta \end{cases}$$

#### 2.2.2. Expression de la réponse $\theta_{analytique}$ : Angle résultant analytique

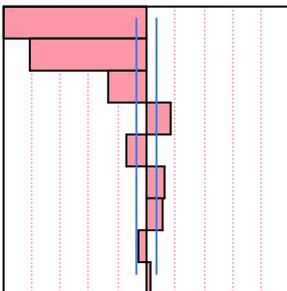
R carré	0.952546
R carré ajusté	0.946357
Écart-type résiduel	5.225507
Moyenne de la réponse	62.0981
Observations (ou sommes pondérées)	79

**Figure A5.10 : Résumé de l'ajustement pour la réponse  $\theta_{analytique}$ .**

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	37819.991	4202.22	153.8942
Résidus	69	1884.108	27.31	<b>Prob. &gt; F</b>
Total	78	39704.099		<.0001*

Figure A5.11 : Analyse de la variance pour la réponse  $\theta_{analytique}$ .

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t	Prob.> t
Alpha (°)	-0.579466	0.021654	-26.76	<.0001*
React (°)	-0.483406	0.022102	-21.87	<.0001*
(React (°)-42.9747)*(React (°)-42.9747)	-0.006664	0.000962	-6.93	<.0001*
(Alpha (°)-42.9747)*(Alpha (°)-42.9747)	0.0046238	0.001057	4.37	<.0001*
(React (°)-42.9747)*(Alpha (°)-42.9747)	-0.002648	0.000745	-3.56	0.0007*
(Alpha (°)-42.9747)*(Beta-3)	0.0355478	0.01096	3.24	0.0018*
Beta	1.017143	0.340915	2.98	0.0039*
(Beta-3)*(Beta-3)	-0.552994	0.329007	-1.68	0.0973
(React (°)-42.9747)*(Beta-3)	0.0068671	0.012074	0.57	0.5714


Figure A5.12 : Estimation et test de Fisher des coefficients du modèle pour la réponse  $\theta_{analytique}$ .

## Relation A5.17

$$\begin{aligned}
 \theta_{analytique} = & 107.703845692258 - 0.483406252973374 * R_v - 0.579466069355896 * \alpha + 1.01714302844992 * \beta \\
 & - 0.00666377077596963 * (R_v - 42.9746835443038) * (R_v - 42.9746835443038) \\
 & - 0.00264848495613286 * (R_v - 42.9746835443038) * (\alpha - 42.9746835443038) \\
 & + 0.00462377896708144 * (\alpha - 42.9746835443038) * (\alpha - 42.9746835443038) \\
 & + 0.00686713230264331 * (R_v - 42.9746835443038) * (\beta - 3) \\
 & + 0.0355478138352172 * (\alpha - 42.9746835443038) * (\beta - 3) \\
 & - 0.552994300477632 * (\beta - 3) * (\beta - 3)
 \end{aligned}$$

2.2.3. Expression de la réponse  $\theta_{mesuré}$  : Angle mesuré

R carré	0.944763
R carré ajusté	0.937558
Écart-type résiduel	5.726008
Moyenne de la réponse	62.66392
Observations (ou sommes pondérées)	79

Figure A5.13 : Résumé de l'ajustement pour la réponse  $\theta_{mesuré}$ .

Source	Degré(s) de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	9	38694.355	4299.37	131.1297
Résidus	69	2262.315	32.79	<b>Prob. &gt; F</b>
Total	78	40956.670		<.0001*

Figure A5.14 : Analyse de la variance pour la réponse  $\theta_{mesuré}$ .

Terme	Estimation	Écart-type	Rapport t		Prob.> t
Alpha (°)	-0.580877	0.023728	-24.48		<.0001*
React (°)	-0.484274	0.024219	-20.00		<.0001*
(React (°)-42.9747)*(React (°)-42.9747)	-0.006902	0.001054	-6.55		<.0001*
(React (°)-42.9747)*(Alpha (°)-42.9747)	-0.003105	0.000816	-3.81		0.0003*
(Alpha (°)-42.9747)*(Alpha (°)-42.9747)	0.0043646	0.001159	3.77		0.0003*
(Alpha (°)-42.9747)*(Beta-3)	0.0441883	0.01201	3.68		0.0005*
Beta	1.3106131	0.373568	3.51		0.0008*
(Beta-3)*(Beta-3)	-0.64314	0.360519	-1.78		0.0788
(React (°)-42.9747)*(Beta-3)	0.0079639	0.01323	0.60		0.5492

Figure A5.15 : Estimation et test de Fisher des coefficients du modèle pour la réponse  $\theta_{mesuré}$ .

### Relation A5.18

$$\begin{aligned}
 \theta_{mesuré} = & 108.1369632926 - 0.484274329507595 * R_v - 0.580876887056464 * \alpha + 1.31061309105635 * \beta \\
 & - 0.00690200039101687 * (R_v - 42.9746835443038) * (R_v - 42.9746835443038) \\
 & - 0.00310508196051262 * (R_v - 42.9746835443038) * (\alpha - 42.9746835443038) \\
 & + 0.00436463032683961 * (\alpha - 42.9746835443038) * (\alpha - 42.9746835443038) \\
 & + 0.00796386592202219 * (R_v - 42.9746835443038) * (\beta - 3) \\
 & + 0.0441882948344412 * (\alpha - 42.9746835443038) * (\beta - 3) \\
 & - 0.643140166267923 * (\beta - 3) * (\beta - 3)
 \end{aligned}$$

## Références

---

- [1] P. Delhaès, Chapitre 2 : *Le polymorphisme des phases cristallines*, dans Solides et matériaux carbonés 1 : phases carbonées et analogues, collection procédés et systèmes mécaniques dirigée par Pierre Devalan, Germes Science publication, Lavoisier, 44, 2009.
- [2] R. Bernard, F. Simon, *On the graphite — diamond equilibrium*, Zeitschrift für Elektrochemie, 59 (5), 333-338, 1955.
- [3] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes properties, processing and applications*. Park Ridge, USA: Noyes, p. 45, 1993.
- [4] P. Delhaès, Chapitre 2 : *Le polymorphisme des solides carbonés*, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 41-82, 1997.
- [5] G. Vaughan, Chapitre 6 : *Structures et liaisons du carbone dans ses états solides*, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 209-247, 1997.
- [6] S. Fahy, S. G. Louie, *High-pressure structural and electronic properties of carbon*, Physical Review B, 36 (6), 3373-3385, 1987.
- [7] S. Fahy, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Theoretical total-energy study of the transformation of graphite into hexagonal diamond*, Physical Review B, 35 (14), 7623-7626, 1987.
- [8] M. E. Straumanis, E. Z. Aka, *Precision Determination of Lattice Parameter, Coefficient of Thermal Expansion and Atomic Weight of Carbon in Diamond*, Journal Of the American Chemical Society, 73 (12), 5643-5646, 1951.
- [9] R. Setton, Chapitre 1 : *Le carbone, élément fondamental pour la recherche et ses applications*, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 1-39, 1997.
- [10] F. P. Bundy, J. S. Kasper, *Hexagonal diamond - A new form of carbon*, Journal Of Chemical Physics, 46 (9), 3437-3446, 1967.
- [11] V. V. Korshak, V. I. Kasatochkin, A. M. Sladkov, Yu. P. Kudryavtsev, K. Useмбаev, *Synthesis and properties of polyacetylene*, Dokl. Akad USSR, 136 (6), 1342, 1961.

- [12] A. M. Sladkov, V. I. Kasatochkin, Yu. P. Kudryavtsev, V. V. Korshak, *Synthesis and properties of valuable polymers of carbon*, Bulletin Of The Academy Of Sciences Of The Ussr Division Of Chemical Science, 17 (12), 2560-2565, 1969.
- [13] A. G. Whittaker, *Carbon: A new view of its high-temperature behaviour*, Science, 200 (4343), 763-764, 1978.
- [14] A. G. Whittaker, *Carbon: Occurrence of carbyne forms of carbon in natural graphite*, Carbon, 17 (1), 21-24, 1979.
- [15] R. B. Heimann, J. Kleiman, N. M. Salansky, *Structural aspects and conformation of linear carbon polytypes (carbynes)*, Carbon, 22 (2), 147-156, 1984.
- [16] T. Hattori, M. Kijima, H. Shirakawa, *Oxidative polycondensation of acetylene by iodine in the presence of a palladium-copper catalyst*, Synthetic Metals, 84 (1-3), 357-358, 1997.
- [17] M. Kijima, I. Kinoshita, H. Shirakawa, *Syntheses and properties of conjugated polymers with cumulenenic bond in the main chain*, Synthetic Metals, 101 (1-3), 145-148, 1999.
- [18] T. Ebbesen, Chapitre 5 : *Formes exotiques du carbone*, dans Le carbone dans tous ses états édité par P. Bernier et S. Lefrant (dir.), Gordon and Breach Science Publishers, Londres, 183-207, 1997.
- [19] H. Terrones, A. L. Mackay, *Negatively curved graphite and triply periodic minimal surfaces*, Journal Of Mathematical Chemistry, 15 (1), 183-195, 1994.
- [20] H. Terrones, A. L. Mackay, *From C60 to negatively curved graphite*, Progress In Crystal Growth And Characterization Of Materials, 34 (1-4), 25-36, 1997.
- [21] P. Delhaès, *Nomenclature des phases et matériaux carbonés*, synthèse pour le GFEC.
- [22] L. Bonnetain, G. Hoynant, Chapitre 17 : *Oxydation des Graphites aux températures moyennes*, dans Les carbones Tomes II , A. Pacault (dir.), 129-192, GFEC, Masson Ed. Paris, 1965.
- [23] R. T. Yang, Chapitre 3 : *Etch-decoration electron microscopy studies of the gas-carbon reactions*, dans P. L. Walker Jr. and P. A. Thrower, Chemistry and physics of carbon vol. 19, 163-210, M. Dekker Inc., New York, 1984.
- [24] H. Freund, *Kinetics of carbon gasification by CO<sub>2</sub>*, Fuel, 64 (5), 657-660, 1985.
- [25] K. J. Huttinger, *The mechanism(s) of steam gasification and the role of hydrogen inhibition*, Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society, 197, 56-62, 1989.
- [26] P. L. Walker Jr., F. Rusinko Jr., L. G. Austin, *Gas Reactions of Carbon*, Advances In Catalysis, 11 (C), 133-221, 1959.
- [27] D. L. Biederman, A. J. Miles, F. J. Vastola, P. L. Walker, Jr., *Carbon-carbon dioxide reaction: Kinetics at low pressures and hydrogen inhibition*, Carbon, 14 (6), 351-356, 1976.

- 
- [28] J. S. Binford Jr., H. Eyring, *Kinetics of the steam-carbon reaction*, Journal Of Physical Chemistry, 60 (4), 486-491, 1956
- [29] V. E. James, Thèse, West Virginia University, 1957. (Cité par P. L. Walker *et al.*<sup>[26]</sup>).
- [30] J. M. Pilcher, P. L. Walker Jr., C. C. Wright, *Kinetic Study of the Steam-Carbon Reaction - Influence of Temperature, Partial Pressure of Water Vapor, and Nature of Carbon on Gasification Rates*, Industrial And Engineering Chemistry, 47 (9), 1742-1749, 1955.
- [31] H. P. Boehm, *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, Carbon, 40 (2), 145-149, 2002.
- [32] M. A. Montes-Moran, D. Suarez, J. A. Menendez, E. Fuente, *On the nature of basic sites on carbon surfaces : An overview*, Carbon, 42 (7), 1219-1224, 2004.
- [33] J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, dans Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), pp. 10815-10837, Ó John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
- [34] A. Proctor, P. M. A. Sherwood, *Data Analysis Techniques in X-ray Photoelectron Spectroscopy*, American Chemical Society, Analytical Chemistry, 54 (1), 13-19, 1982.
- [35] P. M. A. Sherwood, *Surface analysis of carbon and carbon fibers for composites*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 81 (3), pp. 319-342, 1996.
- [36] J. B. Donnet, G. Guilpain, *Surface characterization of carbon fibers*, Composites, 22 (1), 59-62, 1991.
- [37] F.-X. Bally, J.-M. Berroir, *Incertitudes expérimentales*, Centre de Préparation Interuniversitaire à l'Agrégation de Physique de Montrouge, Ecole Normale Supérieure, Universités Paris 6, Paris 7, Paris 11, 2008.
- [38] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences*, 3e édition, Edition Dunod.
- [39] J. Goupy, *Les plans d'expériences*, Techniques de l'ingénieur P · 10- 230.
- [40] M. Lesty, *Une nouvelle approche dans le choix des régresseurs de la regression multiple en présence d'interactions et de colinéarités*.
- [41] J. P. Gauchi, *Les plans d'expériences optimaux : un exposé didactique*, Revue Modulad, Numéro 33, 139-162, 2003.
- [42] J. Goupy, *Les plans d'expériences*, Revue Modulad, Numéro 34, 74-113, 2006
- [43] E. F. Brown, *Analyzing the oxidation of graphite using a microcomputer*, Computers And Chemistry, 12 (1), 27-37, 1988.